

الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة أمحمد بوقرة- بومرداس-

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES -



Faculté de science

Département de Chimie

En vue de l'obtention du diplôme de Master en chimie des matériaux

Option : physico-chimie des matériaux

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté et soutenu par:

M^{elle} : **ABERDACHE Zakia**

M^{elle} : **AISSAT Amel**

Le 08/06 /2017.

EFFET DE LA SALINITE (Cl⁻) ET L'OXYGENE DISSOUS SUR LA PIQURATION DE L'ACIER INOXYDABLE Z12C13 ET SON INHIBITION

Jury d'évaluation :

Président du jury :	Mr HAMMADI Mohamed	Professeur	UMBB
Examinatrice :	Mme LABRAOUI Karima	MAA	UMBB
Encadré par :	Mme BOUDIEB Naima	MAA	UMBB
Promoteur:	Mr BOUNOUGHAZ Moussa	Professeur	UMBB



Remerciement

Mon premier remerciement va a Allah soubhanou Wa ta'ala.

Nous tenons à remercier vivement mon promoteur, Mr le professeur BOUNOUGHAZ Moussa, pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa contribution générale à l'élaboration de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier tous les professeurs des chimies qui ont contribués à notre formation durant la période de nos études universitaires.

Mes sincères expressions s'adressent à tous les collègues de la promotion 2011/2017.

D'autre part, je remercie du fond du cœur toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.





Dédicace :

*Je rends grâce à dieu et dédie ce modeste travail à tous ce qui sont
proches spécialement ;*

*A ma mère qui m'a éclairée mon chemin et qui m'a encouragée et
soutenue ainsi*

*A mon père qui m'a offert tout ce que dont j'avais besoin toute au long
de mes études*

A toute ma famille.

A mes sœurs : djouhar, Yamina et Samira,

A mes frères : Abdenour, Abdarahmene, Ahmed et sofiene

A mes amies intimes.

A tout mes amis (es) sans exception.

A tous les personnes qui ont m'aide de près ou de loin

.....ZAKIA



Dédicace :

*Je rends grâce à dieu et dédie ce modeste travail à tous ce qui sont
proches spécialement ;*

*A ma mère qui m'a éclairée mon chemin et qui m'a encouragée et
soutenue ainsi*

*A mon père qui m'a offert tout ce que dont j'avais besoin toute au long
de mes études*

A toute ma famille.

A mes sœurs : Imen, Nourelhouda, wafaa, aya

A mon frère : Mustapha Akram

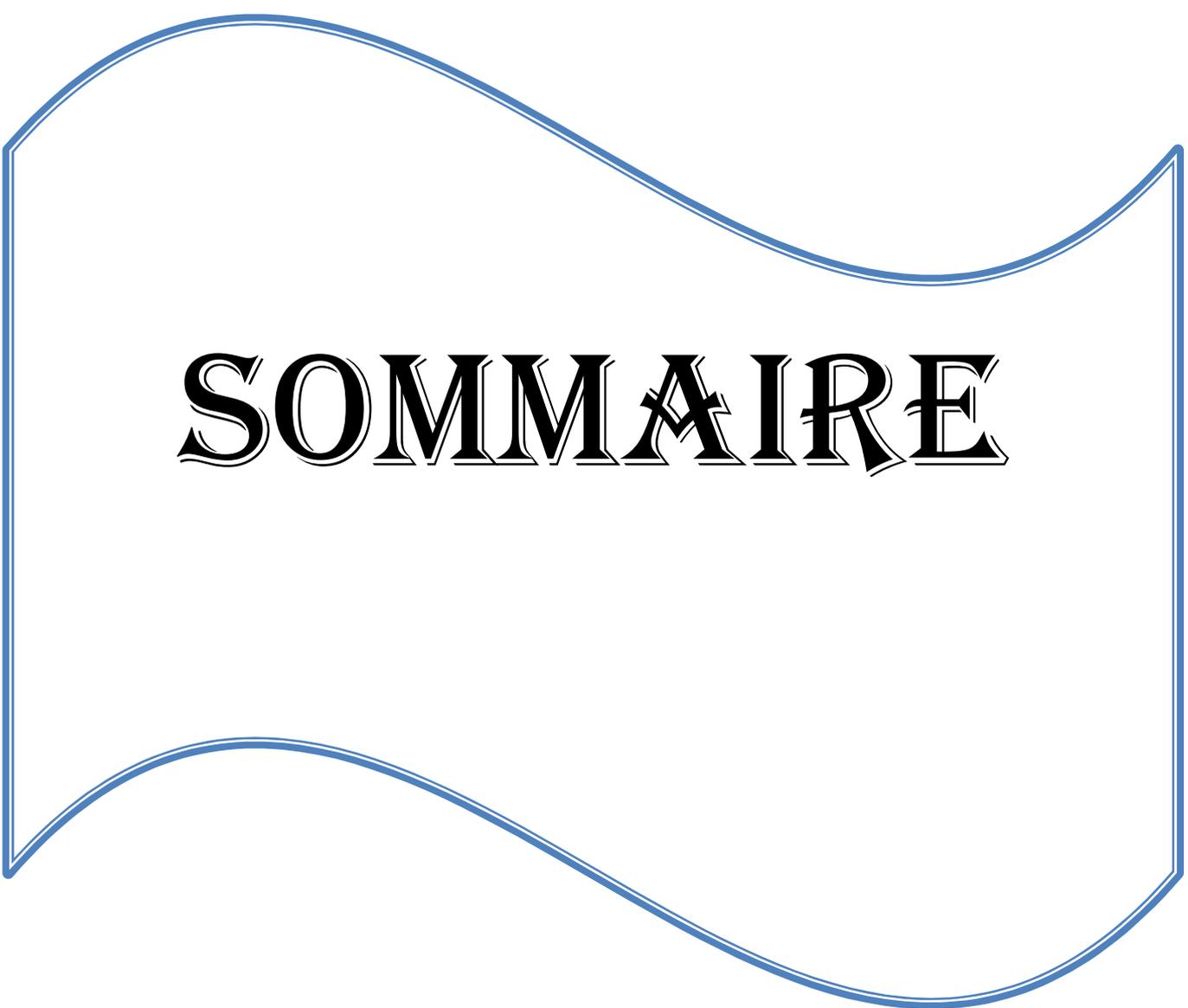
A ma chère tante : Nazifa

A mes amies intimes.

A tout mes amis (es) sans exception.

A tous les personnes qui ont m'aide de près ou de loin

.....Amel



SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Introduction Général	

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. La corrosion	3
I.1. Généralités	4
I.1.1. Définition de la corrosion	4
I.1.2. Les facteurs influençant la corrosion	5
I.2. Différentes formes de la corrosion	5
I.2.1. La corrosion chimique	5
I.2.2. La corrosion électrochimique	6
I.2.3. La corrosion biologique (biocorrosion)	6
I.2.4. Types de corrosion	6
a) Corrosion généralisé	6
b) Corrosion localisée	8
I.3. Causes de la corrosion	11
I.3.1. Corrosion par oxygène dissous	13
a) Effet de la concentration d'O ₂	14
b) Effet de la température	14
c) Effet de la salinité	14
d) Effet du PH du milieu	15
e) Etat de surface du matériau	15
I.3.2. Facteurs métalliques	16
I.3.3. Régime hydrodynamique	16
I.4. Protection contre la corrosion	17
I.4.1. Inhibiteurs de corrosion	17
I.4.2. Classification des inhibiteurs	18
a) Composition chimique	18

Sommaire

b) Mode d'action	19
c) Nature électrochimique du processus	20
I.4.3. Revêtement	22
I.4.4. Réducteur d'oxygène	23
I.5. Les aciers	24
I.5.1. Les aciers ordinaire	24
a) Les différentes phases du système Fer-Carbone	24
b) Influence des éléments d'addition (autres métaux ou métalloïdes)	26
c) Différentes classifications	26
d) Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...)	30
e) Autres aciers alliés	30
I.5.2. Acier inoxydable	31
a) Les aciers inoxydables martensitiques	32
b) Les aciers inoxydables ferritiques	32
c) Les aciers inoxydables austénitiques	33
d) Les acier inoxydables austeno-ferritiques (duplex)	34
I.6. Les techniques électrochimiques d'analyses	35
I.6.1. Techniques stationnaires	35
I.6.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)	35
I.6.1.2. Courbes de polarisation	36
I.6.1.3. Méthode des droites de Tafel	38
I.6.1.4. Voltampérométrie cyclique	40
a) La méthode à balayage en potentiels	40
I.6.2. Techniques non stationnaires	41
I.6.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41

Chapitre II : partie expérimentale

II.1. Montage expérimentale	44
II-1.1. Protocole expérimental	47
a) Préparation de l'échantillon	47
b) Condition de mesure	47
II.2.Méthodes électrochimiques	48
II.3.Matériaux	50

Sommaire

II.4. Les produits anti – corrosion	50
II.5. Préparation des solutions à différentes salinités	53

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Technique de potentiel à circuit ouvert (OCP)	54
III.1.1. Chrono-potentiomètre	54
a) Tracé des courbes	54
b) Interprétation	57
III-2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	59
II.2.1. Spectres SIE : en absence d'oxygène dans les solutions	60
II.2.2. Spectres SIE : solution à 35g/l de NaCl en présence d'O ₂ et d'inhibiteurs	69
II.2.3. Spectres SIE : solution à 0.35g/l de NaCl en présence d'O ₂ et d'inhibiteurs	75
✓ d- Discussions	81
III.3. Voltamètre Cyclique	82
✓ a- Salinité de 35g/l à 10 ppm d'oxygène dissous	82
✓ b-Interprétation	87
Conclusion générale	88
Références bibliographique	91

**LISTE
DES
TABLEAUX**

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I-1 : Les principaux facteurs de corrosion	5
Tableau I-2 : Représentation les différentes normes	27
Tableau I-3 : Représentation des éléments d'alliage selon la norme afnor	28

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau. II-1: Paramètres des essais électrochimiques	47
Tableau II-2: Composition chimique de l'acier inoxydable API 410 Grad Z12C13	49
Tableau II-3: Les propriétés physico - chimiques des produits de traitement anticorrosion..	50
Tableau II-4: Compositions et informations sur les composants des réducteurs d'oxygène (A).....	50
Tableau II-5: Composition et informations sur les composants inhibiteur gaz (B).....	50

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 : Potentiel libre de différentes salinité des électrolytes étudiés avec la différente concentration d'oxygène dissous.....	54
Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans les solutions de (35, 10, 5, 0,35) g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 avec différent taux d'oxygène dissous (0, 2, 6, 10 ppm).....	68
Tableau III-3 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en préséance des produits A et B.....	74
Tableau III-4 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en préséance des produits anticorrosion A et B.....	80

Liste des tableaux

Tableau III-5 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltamétrie cyclique dans la solution de **0.35** g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.....86

Tableau III-6 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltaampérométrie cyclique dans la solution de **35** g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.....86

**LISTE
DES
FIGURES**

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I-1 : Les principaux facteurs de corrosion	5
Tableau I-2 : Représentation les différentes normes	27
Tableau I-3 : Représentation des éléments d'alliage selon la norme afnor	28

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau. II-1: Paramètres des essais électrochimiques	47
Tableau II-2: Composition chimique de l'acier inoxydable API 410 Grad Z12C13	49
Tableau II-3: Les propriétés physico - chimiques des produits de traitement anticorrosion..	50
Tableau II-4: Compositions et informations sur les composants des réducteurs d'oxygène (A).....	50
Tableau II-5: Composition et informations sur les composants inhibiteur gaz (B).....	50

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 : Potentiel libre de différentes salinité des électrolytes étudiés avec la différente concentration d'oxygène dissous.....	54
Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans les solutions de (35, 10, 5, 0,35) g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 avec différent taux d'oxygène dissous (0, 2, 6, 10 ppm).....	68
Tableau III-3 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en préséance des produits A et B.....	74
Tableau III-4 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en préséance des produits anticorrosion A et B.....	80

Liste des tableaux

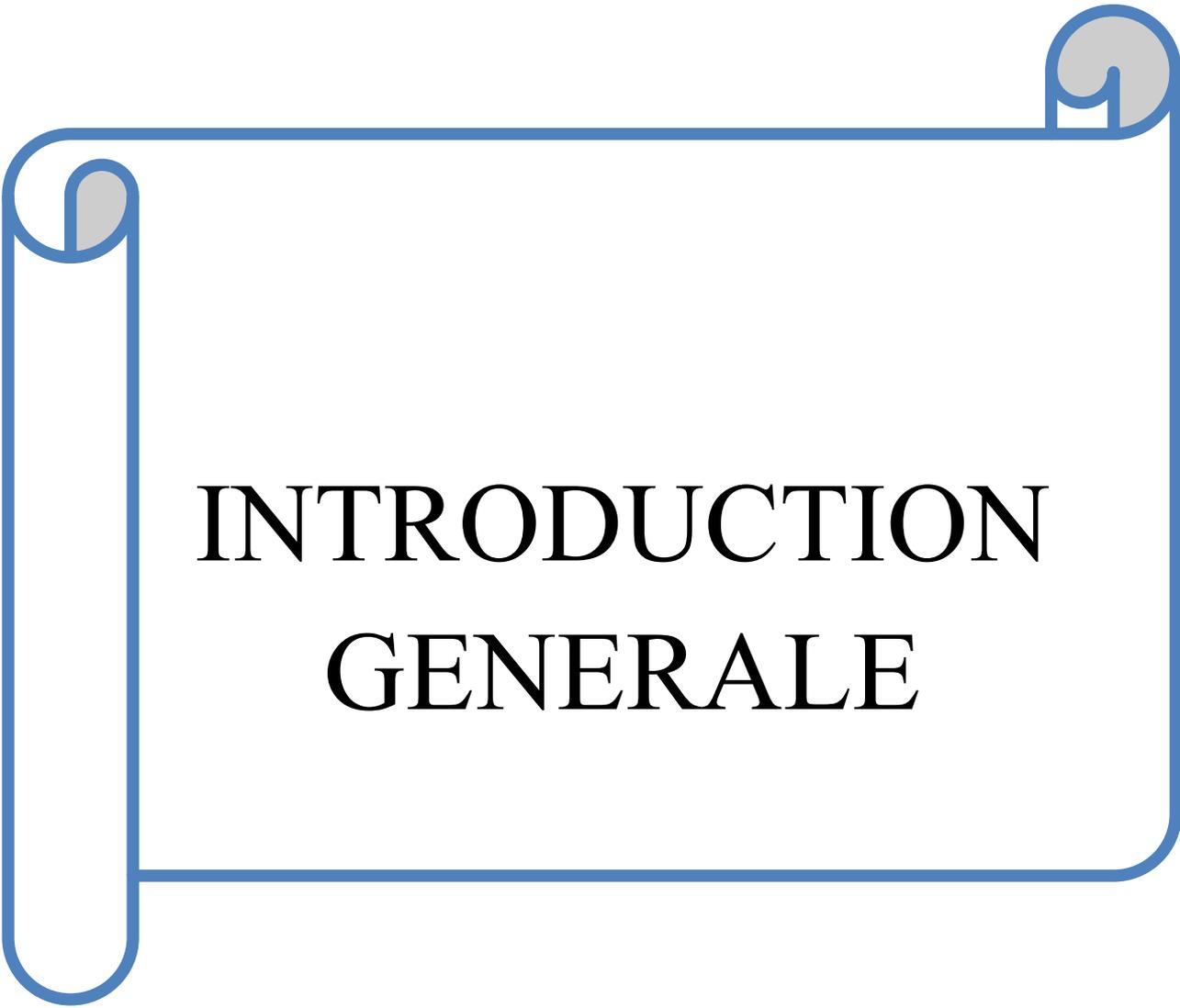
Tableau III-5 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltamétrie cyclique dans la solution de **0.35** g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.....86

Tableau III-6 : Les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltaampérométrie cyclique dans la solution de **35** g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.....86

**LISTE
DES
SYMBOLES**

Liste des symboles

symboles	signification	Unité (système internationale)
E	Potentiel	V
E_{corr}	potentiel de corrosion	V
E_{piq}	potentiel de piquation	V
$I_{\text{corr.}}$	densité de courant de corrosion	A /cm ²
$V_{\text{corr.}}$	vitesse de corrosion	mm/an
C	concentration	mol/g
R_s	résistance de solution	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{tc}	Résistance de transfère de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
C_{dl}	Capacité de la double couche	Farad /cm ²
ΔE	Différence de potentiel	/
ΔI	Différence de densité de courant	V
Z	Module d'impédance	A.cm ⁻¹
Z'	Partie réelle de l'impédance	Ω/cm^2
Z''	Partie imaginaire de l'impédance	Ω/cm^2
J	Unité imaginaire	/
ω	pulsation	rad.cm ⁻¹
β_a	pente anodique	
β_c	pente cathodique	



**INTRODUCTION
GENERALE**

Les problèmes de corrosion dans l'industrie pétrolière a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation grandissante d'appareillages métalliques, de plus en plus coûteux. Du point de vue économique, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations.

Les aciers inoxydables dont le pourcentage massique en Chrome Cr est supérieur 10,5% sont utilisés dans l'industrie gazière où des propriétés mécaniques et chimiques élevées sont requises.

Cependant, la présence de Cr (relativement faibles), rend ces aciers relativement sensibles à la corrosion localisée, et particulièrement à la corrosion par piqure qui se développe dans les milieux salins. L'acier inoxydable Z12C13 est utilisé dans des canalisations (conduites, tubings, équipement de surface, etc....). La variation des conditions thermodynamiques (pression et température) crée les conditions favorables à déclenchement de la corrosion.

Dans ces endroits, l'oxygène dissous est progressivement consommé en se réduisant sur toute la surface (réaction cathodique). Dans le milieu salin, des sites de l'acier deviennent le siège de la réaction anodique. Le processus de corrosion conduit à une modification de la composition chimique de l'électrolyte dans les piqûres, accompagnée d'une acidification local du milieu et d'une augmentation de la concentration en chlorures. Ces nouvelles conditions s'auto-entretiennent et induisent localement la dépassivation de l'acier inoxydable qui conduit à un endommagement de la pièce de structure.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les comportements électrochimiques de ce matériau Z12C13 ont été caractérisés dans une solution saline (présence d'agent agressif NaCl), qui contient un réducteur d'oxygène et un inhibiteur gaz comme traitement anticorrosion.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier présente une étude bibliographique sur les problèmes spécifiques des milieux aérées et salins, sur la corrosion des alliages chrome

et sur les méthodes de prévention de la corrosion, plus précisément sur les traitements anticorrosion.

Le deuxième chapitre concerne la description des méthodes et matériels utilisés.

Il s'agit le matériau, les solutions électrolytiques et toute la partie appareillage utilisés dans cette étude sont décrit.

Aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique de matériau, ainsi que les techniques d'analyse de surface.

Dans le chapitre III, ont été regroupés les résultats obtenus pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à différentes salinité et différent taux d'oxygène dissous et son comportement vis-à-vis de la corrosion des alliages à base de chrome.

En final, la conclusion générale incluant les perspectives.

CHAPITRE I
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. La corrosion

La corrosion est une attaque des matériaux par des agents extérieurs et en particulier des métaux sous l'effet de réactions chimiques et ou souvent électrochimiques. La corrosion la plus connue est l'attaque des surfaces métalliques par l'oxygène de l'air dans l'eau, comme la rouille du fer et le cuivre qui devient vert. Néanmoins, la corrosion peut aussi survenir en milieu aqueux et à haute température et elle peut aussi s'attaquer aux matériaux en céramique et en plastique.

On peut distinguer différents types de corrosion faisant intervenir différentes réactions chimiques. La principale réaction de corrosion se produit quand l'oxygène de l'atmosphère se combine avec l'eau ou l'humidité de l'air pour réagir avec le fer ou un autre métal et le ramener à l'état oxydé dans laquelle il se trouvait à l'origine dans le sol.

Le mécanisme de la corrosion par l'eau se résume à une action d'oxydoréduction représentée par les équations suivantes :

Aires anodique :



Aires cathodique :



↓ dissous

Réaction de dissociation de l'eau :



Réaction globale :



↓
Hydroxyde ferrique

La corrosion entraîne des risques de sécurité (défaillance des constructions portantes) et de grands coûts. Dans le monde, la corrosion entraîne la perte de près de 5 tonnes d'acier par seconde. [1]

I.1. Généralités

En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés. Tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de LA RIVE, à l'université de Grenoble, et ceux Faraday (1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. La corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur les matériaux. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température. [2]

I.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. [3]

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides.[4]

I.1.2. Les facteurs influençant la corrosion

La présence des facteurs suivants provoque le commencement de la corrosion. Le tableau suivant résume les différents facteurs :

Facteurs relatifs au milieu	-Concentration de la solution -Teneur en O ₂ , en impuretés, en gaz dissous (CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S) -Acidité (pH), salinité, et résistivité -Température
Facteurs métallurgiques	Composition de l'alliage ; hétérogénéités, cristallinités, impuretés Traitement thermique, mécanique
Facteur relatifs aux conditions d'emploi	Etat de surface, défaut de fabrication Forme de pièce Emploi d'inhibiteurs
Facteurs dépendant du temps	Vieillessement Contrainte mécanique modalités d'accès d'O ₂ dissous

Tableau I-1 : les principaux facteurs de corrosion [5]

I.2. Différentes formes de la corrosion

La corrosion peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un mode de corrosion [6]

I.2.1. La corrosion chimique

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase liquide ou gazeuse. [7]

Selon La réaction (II.1) :



(I.6).

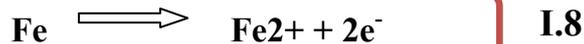
I.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique); le cation dissous peut alors se présenter sous différentes formes: hydratée, hydrolysée ou bien encore il forme des liaisons plus complexes [8]:

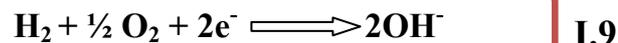


Ces réactions sont constituées de deux demi réactions respectivement dites : réaction anodique (réaction d'oxydation) et réaction cathodique (réaction de réduction). Par exemple, dans le cas de la réaction(I.5)

- Réaction anodique :



- Réaction cathodique :



I.2.3. Corrosion biologique (biocorrosion)

Dans le domaine pétrolier, il peut survenir de la corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie. Ces bactéries transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer. La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [9].

I.2.4. Formes de corrosion

a) Corrosion généralisée : La Corrosion généralisée est la plus répandue. Elle concerne toute la surface de l'objet exposée à l'environnement. Elle peut être uniforme ou galvanique, et faire intervenir un ou plusieurs métaux. [10]

- **Corrosion uniforme** : C'est la forme la plus répandue de corrosion, elle intervient sur tous les métaux à des vitesses différentes. Elle est difficile à détecter tant que d'importantes quantités de métal n'ont pas été corrodées. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction des sites anodiques et cathodiques. Elle fait intervenir un seul métal. [10]

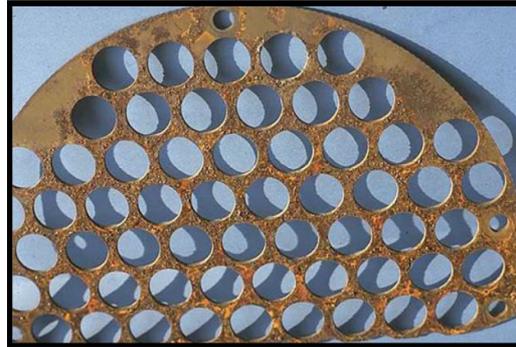


Figure I-1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur

- **Corrosion galvanique** : Elle survient lorsque deux métaux différents (ou deux pièces d'un même métal, qui ne sont plus au même potentiel du fait d'une hétérogénéité ou d'un âge différent) sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Le métal le moins noble est oxydé (il devient l'anode) : certains de ses atomes libèrent des électrons, tandis que les ions résultants sont libérés dans le milieu [10].

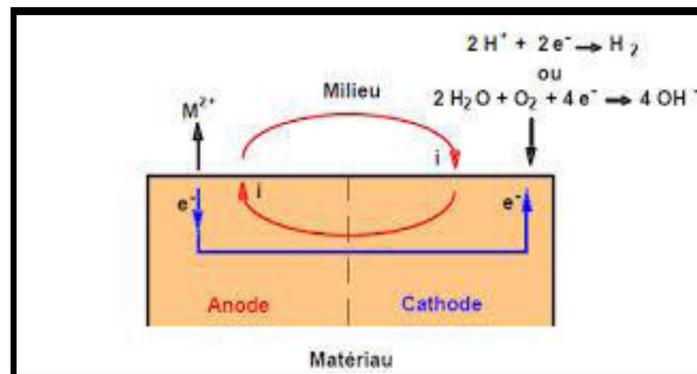


Figure I-2 : Schéma du processus de corrosion galvanique

L'acier inoxydable est caractérisé par un comportement actif ou passif, selon que les conditions de l'environnement tendent à régénérer ou à éliminer la couche protectrice de

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

chrome. Ainsi une corrosion galvanique peut prendre place selon le statut de l'acier inoxydable. [11]



Figure I-2 a : Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.

b) Corrosion localisée : Dans ce type de corrosion, le site anodique du métal corrodé se limite à une petite surface voire à un point, mais les dégâts occasionnés peuvent être conséquents. Les exemples de corrosion localisée les plus courants sont la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse et la corrosion par attaque microbienne. [10]

- **Corrosion par piqûre :** Lors de la formation de piqûres. Le site anodique est réduit à un point mais la croissance de la piqûre sous la surface du métal peut être très rapide et causer d'importantes dégradations dans le matériau.



Figure I-3 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les aciers inoxydables en solution acide ou neutre et en présence d'ions chlorures sont sujets aux piqûres. Ces dernières s'amorcent à cause de défauts de surface ou d'inclusions de certains éléments comme le sulfure de manganèse dans l'acier inox, par un mécanisme encore mal connu mais dont la fréquence et la rapidité augmentent avec la concentration en ions agressifs Cl^- .

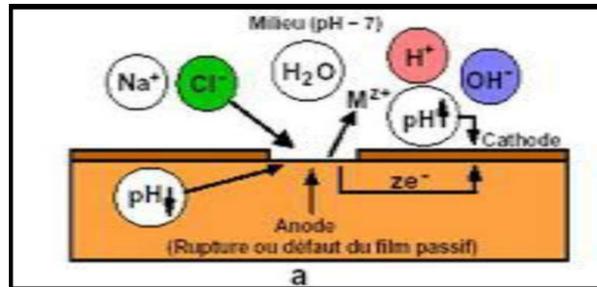


Figure I-3 a : Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage)

Le film passif des métaux comme les aciers inoxydables est dépassivé et perméabilisé par endroits et joue le rôle de cathode, le fond de la piqûre joue le rôle d'anode. Les ions chlorures créent un milieu favorable à la croissance de la piqûre en donnant au phénomène un aspect auto catalytique (qui s'auto-entretient) ; de plus, la réduction de l'agent oxydant produit des ions hydrogènes H^+ qui diminuent le pH à l'intérieur de la piqûre, ce qui favorise encore sa progression [10].

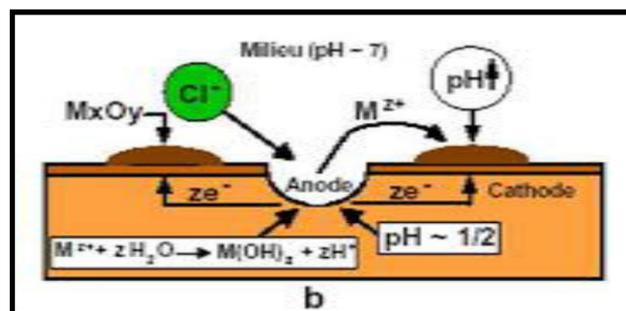


Figure I-3 b : Schéma du processus de corrosion par piqûres (propagation)

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.

Très souvent, pour les métaux non passivables, on observe un faciès de "tubercules" sous lesquels les piqûres se développent. Les moyens pour réduire cette corrosion sont de choisir le matériau selon les conditions d'emploi, d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, d'agir sur le milieu en travaillant aux températures les plus faibles possible ou d'utiliser la protection cathodique. [11]

- **La corrosion caverneuse :** Concerne la formation d'une pile d'aération au niveau d'une rayure sur une pièce (en acier, par exemple) plongée dans un milieu aère aqueux. Le fond de la rayure, déficitaire en O_2 dissout, l'anode et se corrode alors que la surface de la pièce où l' O_2 dissout est plus abondant est réduite (il s'y forme alors une couche d'oxyde pouvant masquer l'existence d'une cavité profonde au sein de la pièce) [10].

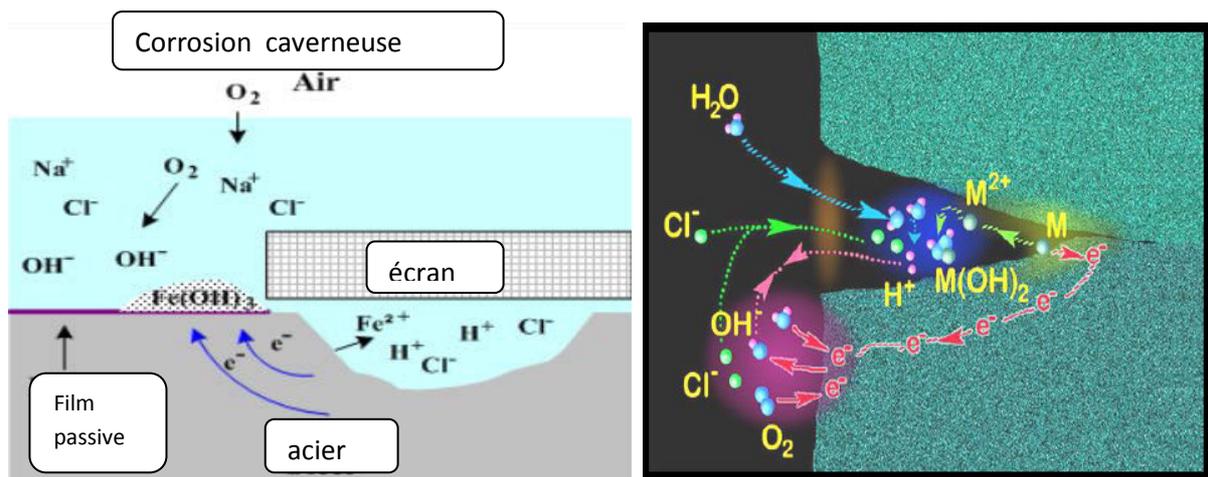


Figure I-4 : Schéma du processus de corrosion caverneuse

- **Corrosion microbiologique:** Moins connue, l'attaque d'un matériau par des microorganismes n'en est pas moins une source importante de dégradations. Les bactéries interviennent soit directement sur les sites anodiques ou cathodiques, soit indirectement en modifiant la résistance des films protecteurs des métaux, soit en créant leur propre milieu corrosif. Le métabolisme interne des bactéries produit des acides favorisant la corrosion du matériau. Au sein de la cavité buccale, la bactérie acidogène la plus répandue est Streptococcus mutans. Dans un même temps, la présence de ces bactéries empêche le dioxygène d'accéder à certains sites et crée ainsi

les conditions d'une aération différentielle; les sites sous oxygènes entraînent alors la prolifération de bactéries dont l'action a souvent comme conséquence de dépolariser la cathode (consommation du dihydrogène servant à réduire les ions sulfates en ions sulfures) donc d'augmenter la vitesse d'oxydation du métal à l'anode [10].

I.3. Causes de la corrosion

Bien qu'ayant leur propre spécificité, les autres formes de corrosion aboutissent le plus souvent aux mécanismes de pile galvanique, d'aération différentielle ou de formation de piqûres. Il s'agit des corrosions qui ont pour origine un facteur métallurgique ou mécanique.

- **Corrosion intergranulaire :** Elle est due à l'imperfection des limites de grains ou à des impuretés ou à l'appauvrissement en chrome aux limites de grains des aciers inoxydables [10].

La corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables, austénitiques ou ferritiques, sensibilisés. Nous ne traiterons pas ici de ce type de corrosion qui a fait l'objet de nombreuses mises au point ces dernières années, soit pour les alliages légers [12], soit pour les aciers à base de nickel et de chrome [13, 14]. De la même façon, nous ne discuterons pas des phénomènes de corrosion sous contrainte ou de fragilisation par l'hydrogène qui entraînent une attaque ou une décohésion inter-granulaire. Une analyse approfondie de ces phénomènes a été faite au cours de 2 colloques internationaux en 1972 et 1973 [15, 16]. Nous nous limiterons donc aux phénomènes d'attaque inter-granulaire en phase homogène. Ces phénomènes sont connus et étudiés depuis fort longtemps dans le cas de l'aluminium [17, 18]. Ils ont donné lieu, ces dernières années, à d'assez nombreux travaux portant sur les alliages à base de fer, nickel et chrome. En effet, ces matériaux sont mis en œuvre, en particulier dans le génie chimique ou nucléaire, dans des conditions de plus en plus difficiles (températures élevées, milieux très oxydants...) et ils se sont alors révélés sensibles à ce type de corrosion [19, 20, 21, 22].

- **Corrosion sous contrainte :** Le matériau est dans un milieu corrosif et subit une contrainte : La conséquence en est souvent une rupture ou la création de fissures [10].

Chapitre I : REVUE BIBLIGRAPHIQUE

- On désigne par « corrosion sous contrainte » la formation de fissures qui démarrent après une période d'incubation plus ou moins longue et qui ensuite peuvent se propager très rapidement et provoquer la mise hors service des appareils par fissuration.
- Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres:
 - la température: la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C
 - les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce
 - la corrosivité du milieu : présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques NaOH . [23]

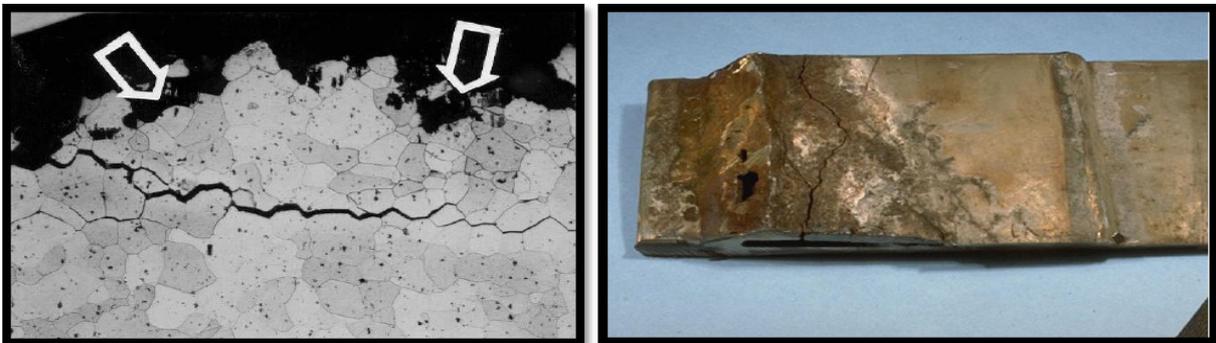


Figure I- 5 : Corrosion sous contrainte : Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure).

- **Corrosion sélective :** comme son l'indique (en anglais dealloying ou selective leaching), ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage est homogène, ou de l'une de ses phases si l'alliage est polyphasé. [24]



Figure I- 6 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

I.3.1. Corrosion par oxygène dissous

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35%. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l [25].

Exemple, sans une désaération mécanique et chimique adaptée, l'oxygène de l'eau d'alimentation entre dans la chaudière. La plupart est dégagée avec la vapeur; les restes peuvent attaquer le métal des chaudières. L'oxygène de l'eau entraîne une corrosion par piqûre qui est très sévère du fait de son aspect localisé. L'eau contenant de l'ammoniaque, particulièrement en présence d'oxygène, attaque aisément le cuivre et les alliages de cuivre. Le résultat de cette corrosion conduit à des dépôts sur la surface de transfère de chaleur de la chaudière et réduit ainsi son efficacité et sa fiabilité.

Effet de la température :

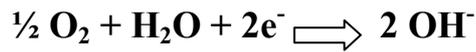
L'oxygène est très corrosif quand il est présent dans de l'eau chaude. Aussi des petites concentrations peuvent provoquer de sérieux problèmes: l'oxyde de fer généré par la corrosion peut produire des dépôts de fer dans la chaudière. La corrosion par oxygène peut être très localisée ou peut couvrir un espace étendu. L'attaque par oxygène est un procédé électrochimique qui peut être décrit par les réactions suivantes:

Anode:



Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

Cathode:



Réaction Totale:



Dans cette réaction, une augmentation de la température fournit assez d'énergie pour accélérer les réactions à la surface du métal, entraînant une corrosion rapide et importante.

Le niveau acceptable d'oxygène dissous pour tous les systèmes dépend de nombreux facteurs, tels que la température de l'eau d'alimentation, le pH, le débit, la teneur en solides dissous, et les conditions métallurgiques et physiques du système. En général, la valeur limite en oxygène dans l'eau d'appoint peut être fixée à 0.10 mg/kg

Pour une protection complète contre la corrosion par l'oxygène, un réducteur chimique est requis suite à une désaération mécanique. Les contacteurs à membranes sont aussi une possibilité.[26, 27 , 28]

Facteurs influençant vitesse de corrosion

a) Effet de la concentration d'O₂

La vitesse de corrosion augmente quand la teneur en oxygène dissous augmente
- **Exemple** : la rouille d'un acier ordinaire en contact de l'eau (en présence d'oxygène dissous), pas de rouille en contact de l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air[25]

b) Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [29].

c) Effet de la salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [30].

d) Effet du pH du milieu

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [25].

e) Etat de surface du matériau

Il est connu que les surfaces métalliques très rugueuses présentent une vitesse de corrosion quelquefois plus grande que celles avec une petite rugosité et l'influence du degré d'usinage de la surface se manifeste plutôt dans la première période de la corrosion.

(Figure I.7 a.et d.). [32]

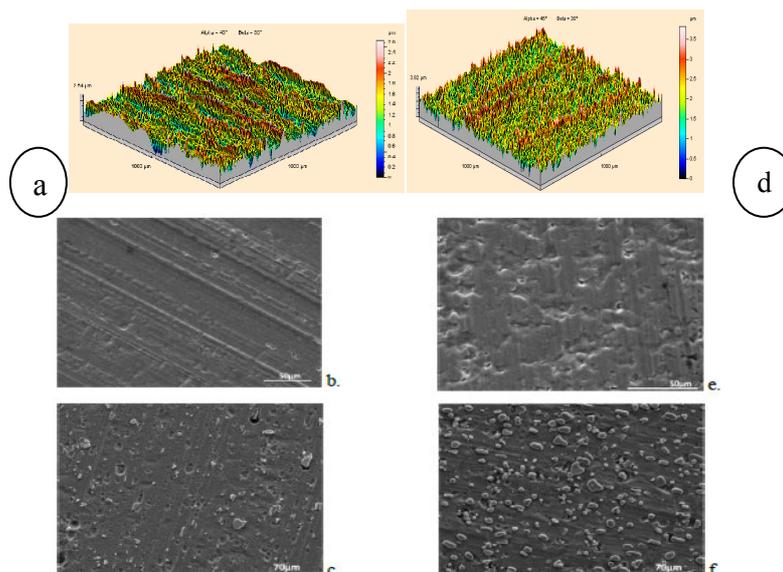


Figure I- 7 : Etat de surface des échantillons: (a. rugosité, b. brut, c. décapé)
(d. rugosité, e. brut, f. décapé)

I.3.2. Facteurs métalliques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.
- -caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains)

Influence de la composition chimique sur la vitesse de corrosion - Exemple : corrosion par l'eau de mer d'un acier au carbone, pas d'attaque d'un acier inoxydable austénitique [32].

I.3.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [32, 33, 34].

I.4. Protection contre la corrosion : Généralités

I.4.1. Inhibiteurs de corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine. Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers

(NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [35].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [36].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [37].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important.

Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

I.4.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

✚ la composition chimique:

- inhibiteurs organiques;
- inhibiteurs inorganiques (minéraux);

✚ le mode d'action:

- inhibiteurs d'adsorption;
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation);

✚ la nature électrochimique du processus:

- inhibiteurs anodiques;
- inhibiteurs cathodiques;
- inhibiteurs mixtes [38], [39].

➤ **Composition chimique:**

➤ **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. [40]. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ◇ Le radical aminé (-NH₂).
- ◇ Le radical mercaptan (-SH).
- ◇ Le radical hydroxyle (-OH).

➤ **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement. [41]

b) Mode d'action

➤ **Les inhibiteurs d'adsorption**

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimi-sorption.

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres).

Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. [42]

➤ **Les inhibiteurs passivant**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition „d'interphase”. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité [43].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant:

- les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- les ions non oxydants MoO_4^{2-} ; PO_4^{3-} ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$; WO_4^{2-} qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

c) Nature électrochimique du processus

➤ Les inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [44].

Exemples d'inhibiteurs anodiques oxydants :

- chromates (CrO_4^{2-});
- nitrites (NO_2^-).
-

Exemples d'inhibiteurs anodiques non oxydants :

- phosphates (PO_4^{3-});
- benzoates ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$);
- molybdates (MoO_4^{2-}).

➤ Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic.... [36]).

Exemples d'inhibiteurs cathodiques :

- ions zinc (Zn^{2+}) ;
- polyphosphates (conjointement avec Ca^{2+}) ;
- phosphonates (conjointement avec Ca^{2+}).

➤ Les inhibiteurs mixtes :

un inhibiteur mixte diminue la vitesse de deux réaction partielle , mais il modifie peu le potentiel de corrosion [45]

Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs, Figure I. 8.

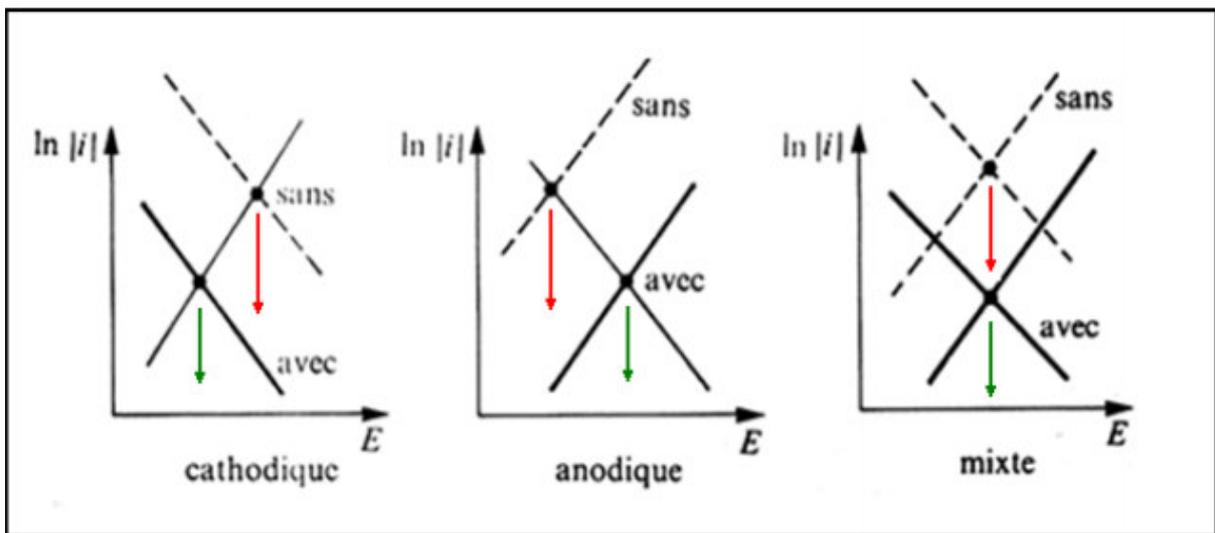


Figure I-8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion .

I.4.3. Protection par revêtement

- **Revêtements métalliques**

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement.

Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements :

- **Revêtements anodiques**

Dans ce cas le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.

Exemple : acier galvanisé Zn sur acier [46,47].

- **Revêtements cathodiques**

Le métal protecteur plus noble que le métal à protéger: exemple: Ni ou Cr sur l'acier.

Par ailleurs, le rapport Aire anodique/Aire cathodique qui est petit risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée).

La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure, ... Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [46,47].

I.4.4. Réducteur d'oxygène

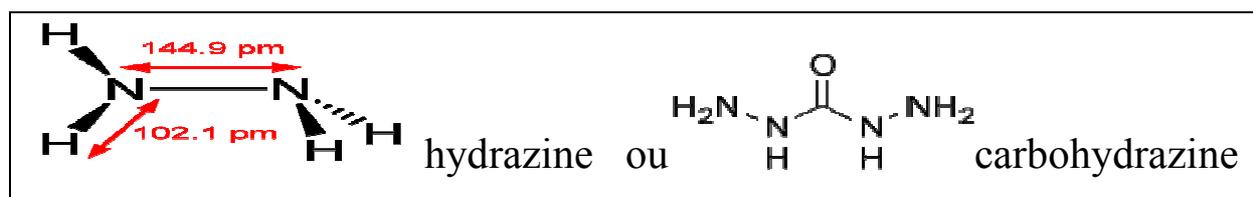
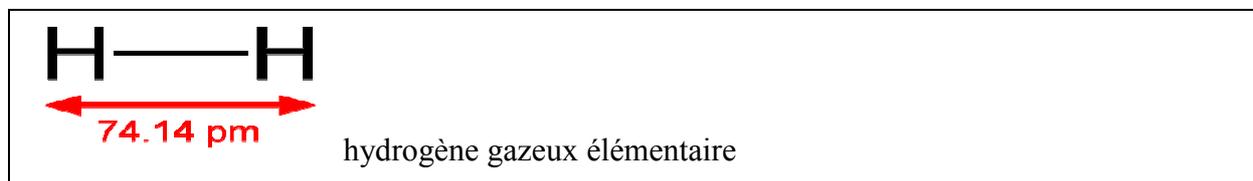
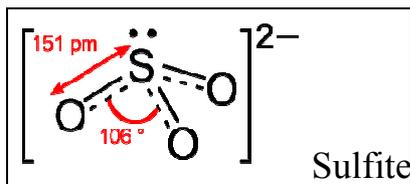
Les inhibiteurs anodiques et cathodiques décrits ci-dessus agissent bien en présence de concentrations d'oxygène dissous résultant du contact normal de l'air et de l'eau. Dans des systèmes à haute température ou hermétiquement fermés, comme les circuits de chaudières ou de chauffage central domestique, l'efficacité passe par la réduction de l'oxygène dissous de l'eau à de très faibles valeurs. Les produits chimiques utilisés à cette fin sont habituellement des agents réducteurs appelés « absorbeurs d'oxygène ».

Exemples d'absorbeurs d'oxygène couramment utilisés :

- sulfites ;
- hydrogène gazeux élémentaire ;
- hydrazine ou carbohydrazine ;
- agents réducteurs organiques (érythorbate, hydroquinone, gallate).

Outre leur rôle dans la réduction des concentrations d'oxygène, certains absorbeurs d'oxygène favorisent la formation d'un film protecteur de magnétite. L'hydrazine et la carbohydrazine par exemple, favorisent la passivation par production de peroxyde d'hydrogène.

Formule chimique de réducteurs d'oxygène :



I.5. Les aciers

I.5.1. acier ordinaire

Les aciers sont les métaux les plus répons dans l'industrie et la construction mécanique d'une manière générale, on désigne ainsi les alliages fer+ carbonés.

Classification des alliages fer-carbone. On distingue :

- Fer industriel, pourcentage de carbone $<0.05\%$ on ne parle plus de fer mais d'acier à très bas carbone.
- Les aciers d'usage courant, pourcentage de carbone allant de 0.05% à 2% .
- Les fontes pourcentage de carbone 2.5% à 5% . [49, 50, 51]

a) Les différentes phases du système Fer-Carbone

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

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

[49]

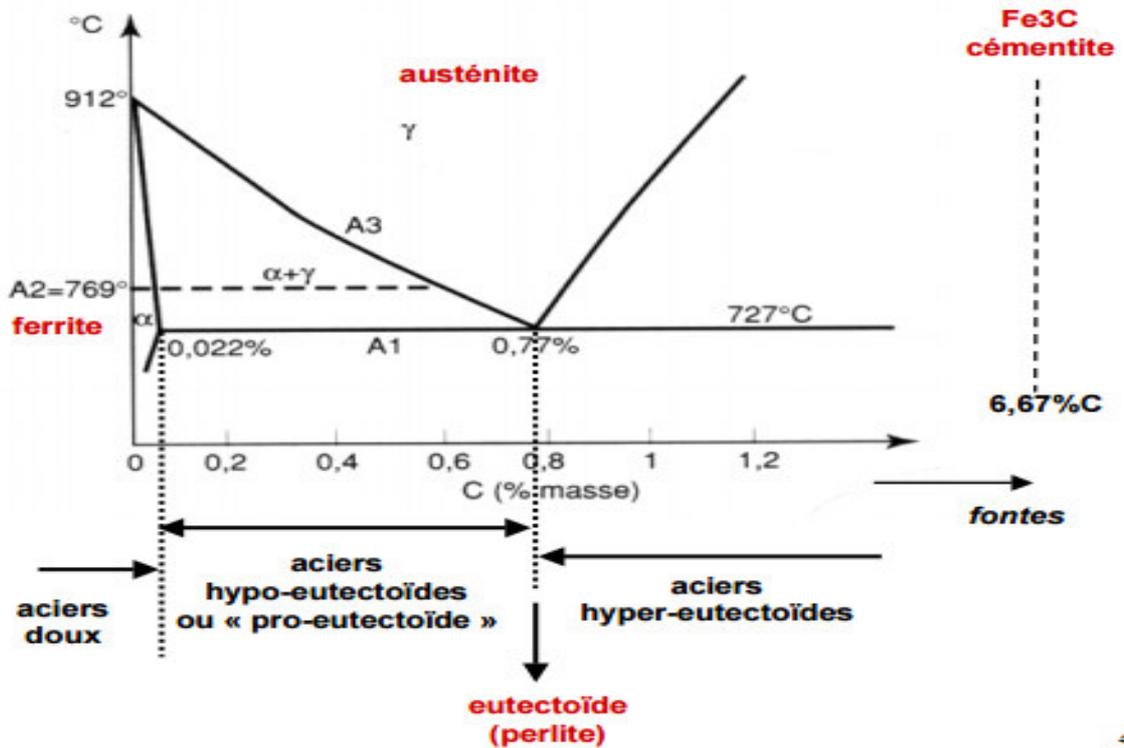


Figure I-9 : représente diagramme d'équilibre de fer – carbone

L'augmentation du pourcentage carbone dans les acier, augmente :

- ✓ La dureté (H) .
- ✓ La résistance à la rupture (R_r).
- ✓ Limite élastique (R_e).
- ✓ La résistance à la corrosion.
- ✓ La résistance à l'usure .
- ✓ La trempabilité (mise en solution du carbone formation de carbure) .

Mais diminue :

- ✓ La malléabilité (plasticité - ductilité).
- ✓ La résistance aux chocs (résilience) .
- ✓ La soudabilité .

D'où la nécessité de choisir un acier plus ou moins carburé selon que l'on désire réaliser :

- Résistance à l'usure : acier dur (fort % C) .
- Chaudronnier ou emboutissage : acier doux (faible % C) . [49]

b) Influence des éléments d'addition (autres métaux ou métalloïdes)

En dehors de la variation du pourcentage de carbone ; on peut modifier les caractéristiques mécaniques et aptitudes technologique des aciers par addition d'autres métaux dont les principaux sont ; avec leurs principales influences :

- Manganèse, augmente la limite élastique et la trempabilité
- Nickel, la résistance aux chocs et à la corrosion (fort %)
- Chrome, la résistance à l'usure et à la corrosion
- Silicium, la limite élastique
- Tungstène, la résistance à l'usure et à la chaleur
- Molybdène, la résistance à l'usure et à la chaleur
- Vanadium, la résistance à l'usure et aux déformations (ténacité)

L'association de plusieurs éléments d'addition entre eux permet de pondérer les effets de chacun.

Par exemple, dans l'alliage d'acier nickel chrome ,le nickel rend l'acier inoxydable mais trop mou et le chrome rend l'acier inoxydable mais trop dur . une proportion convenable de chacun des deux composants permet d'allier de bonne caractéristiques mécaniques à des conditions de travail et d'usinage correctes. [49]

c) Différentes classifications

❖ Anciennes normes françaises

En France, les aciers ont d'abord été classés selon leur ductilité : acier extra doux, doux (Adx), demi-doux, demi-dur...

Puis, on les a classé selon leur résistance à la rupture, R_{max} , exprimée en kg/mm^2 , sous la dénomination " A R_{max} " (par exemple, l'acier " A 33 " avait une résistance à la rupture de 33 kg/mm^2).

Puis, on les a classé selon leur limite élastique R_e , sous la dénomination " E R_{max} " (par exemple, l'acier " E 24 " avait une limite élastique de 24 kg/mm^2). On peut établir les équivalences suivantes entre les deux normes :

Équivalences entre les normes " A " et " E "	
Norme E	Norme A
E 24	A 37
E 26	A 42
E 30	A 48
E 36	A 52

Tableau I-2 : représente les différentes normes

À l'époque, la principale préoccupation était donc mécanique. On a créé d'autres normes selon les domaines. Par exemple, pour les tubes, on parlait d'acier " Tu 37 a " (" Tu " pour tube, " 37 " est le module à la rupture en kg/mm², " a " indique la pureté).

Au fur et à mesure, la composition de l'acier, l'alliage, est devenu de plus en plus important. On a donc abandonné les propriétés mécaniques pour indiquer la teneur en différents éléments. Pour les aciers non alliés, on distinguait la série CC de la série XC ; cette dernière avait un contrôle plus important sur la composition, et notamment une teneur en soufre et en phosphore (éléments fragilisants) plus basse. On indiquait la teneur en carbone en pourcentage massique multiplié par 100 :

- série CC :
 - CC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,10 % ;
 - CC 20 : teneur moyenne en carbone de 0,20 % ;
 - CC 35 : teneur moyenne en carbone de 0,35 % ;
- série XC
 - XC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,09 % ;
 - XC 12 : teneur moyenne en carbone de 0,13 % ;
 - XC 18 : teneur moyenne en carbone de 0,19 % ;
 - XC 25 : teneur moyenne en carbone de 0,26 % ;
 - XC 32 : teneur moyenne en carbone de 0,32 % ;

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- XC 38 : teneur moyenne en carbone de 0,38 %.

Pour les aciers faiblement alliés, on indiquait la teneur en carbone comme ci-dessous, puis la liste des éléments d'alliage par ordre de teneur décroissante, suivi d'un coefficient de teneur pour l'élément le plus concentré, la teneur étant obtenue en divisant le coefficient par un facteur de 4 ou 10 selon les éléments.

Éléments d'alliage selon la norme Afnor			
Élément	Symbole	facteur	teneur minimale en %
aluminium (Al)	A	10	0,30
chrome (Cr)	C	4	0,25
cobalt (Co)	K	4	0,10
manganèse (Mn)	M	4	1,2
molybdène (Mo)	D	10	0,10
nickel (Ni)	N	4	0,5
niobium (Nb)	Nb	10	0,10
plomb (Pb)	Pb	10	0,10
silicium (Si)	S	4	1,0
soufre (S)	F	10	0,10
titane (Ti)	T	10	0,30
tungstène (W)	W	10	0,30
vanadium (V)	V	10	0,05

Tableau I-3 : Représente éléments d'alliage selon la norme afnor

Par exemple, l'acier 35 NCD 16 est un acier ayant environ 0,35 % de C, contenant environ 4 % de Ni, ainsi que du Cr et du Mo en plus faible teneur. En l'occurrence, la norme indique :

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

- C : 0,30 – 0,37 % ;
- Ni : 3,70 – 4,20 % ;
- Cr : 1,60 – 2 % ;
- Mo : 0,3 – 0,5 %.

Les aciers fortement alliés commençaient par « Z », suivi de la teneur en carbone (comme ci-dessus), et de la liste des éléments avec leur teneur — sans facteur multiplicatif. Par exemple, l'acier Z 6 CN 18-09 contient environ 0,06 % de C, environ 18 % de Cr et 9 % de Ni.

❖ Anciennes normes des Etats-Unis

Exemple de dénominations :

- ASTM A53 et A 106 : Grade A — Grade B — Grade C ;
- ASTM A 333 : Grade 1 — Grade 6 ;
- API 5 A : H 40 — J 55 — K 55 — N 80 ;
- API 5 L : Grade A — Grade B ;
- API 5 LX : X 42 — X 46 — X 52 — X 56 — X 60 — X 65 — X 70 ;
- API 5 AX : P 105 — P 110 — S 135.

❖ Anciennes normes allemandes

Exemple de dénominations :

- DIN 1629 : St 35 — St 45 — St 52 ;
- DIN 17-175 : St 35-8 — St 45-8 ;
- DIN 17-172 : Ust 34-7 — RSt 34-7 — Ust 38-7 — RRSt 38-7. [51]

d) Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...)

Ils ont une faible teneur en carbone et sont les plus utilisés, leurs qualités pouvant varier. Leurs applications vont de la construction soudée à l'ameublement en passant par l'électroménager. [50, 51]

❖ Aciers spéciaux (type C)

Leur composition est plus précise et plus pure et correspond à des usages définis à l'avance.

Leurs applications courantes sont les forets (perceuses), ressorts, arbres de transmission, matrices (moules), ... [50, 51]

❖ Aciers inoxydables

L'acier inoxydable est une des trois grandes familles d'aciers qui présente une grande résistance à la corrosion, à l'oxydation à chaud et au fluage (déformation irréversible). C'est un acier allié au nickel et au chrome. Ses applications sont multiples : chimie, nucléaire, mais aussi couteaux et équipements ménagers. Ces aciers contiennent au moins 12 % de chrome. [50, 51]

e) Autres alliages de l'acier

• Aciers faiblement alliés

Aucun élément d'addition ne dépassant 5 % en masse, ils sont utilisés pour des applications nécessitant une haute résistance.

Un exemple de désignation normalisée : 35 NiCrMo16. Le premier chiffre (35) représente le pourcentage de carbone multiplié par 100, les lettres qui suivent sont les éléments d'addition (Ni, Cr et Mo) et leurs pourcentages respectifs multipliés par un coefficient dépendant de sa nature. [50, 51]

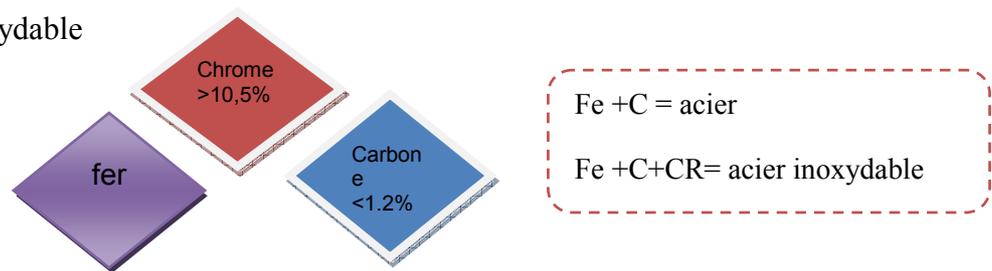
I.5.2. Acier inoxydable

L'acier est un alliage de fer et de carbone. Contrairement à l'acier carbone, la présence de minimum de 10,5% de chrome dans l'acier inoxydable lui confère des propriétés de résistance à la corrosion.

Composition de l'acier inoxydable c'est le chrome qui donne sa qualité inoxydable à nos aciers. [23]

$Fe + C = \text{acier}$

$Fe + C + Cr = \text{acier inoxydable}$



En effet, au contact de l'oxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche passive le protège et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

La réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'humidité de l'air ou de l'eau. [23]

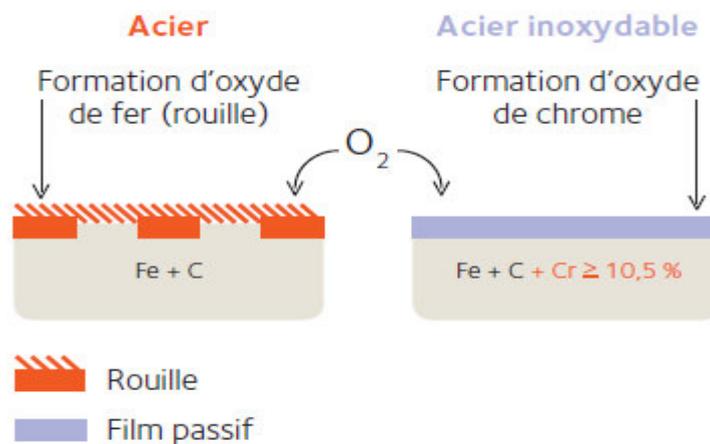


Figure I-10 : Représente les deux types d'aciers

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

Les aciers inoxydables sont divisés en quatre familles selon leur microstructure : les aciers inoxydables martensitiques, les aciers inoxydables ferritiques , les aciers inoxydables austénitiques, et les aciers inoxydable austeno-ferritiques ou (duplex) [52]

a) Les aciers inoxydables martensitiques

Le nom est divisés de la phase martensite analogue dans les aciers au carbone .La martensite est produit par une transformation de phase lors du refroidissement d'un acier par trempe de la région austénitique dans le diagramme de phase cubique centrée vers une phase centré tétragonale. Comme pour les aciers alliés, cette transformation est thermiquement contrôlée. Les aciers inoxydables martensitique sont normalement constitués de 11% à 13% de chrome et sont ferromagnétiques. [53]

Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13, N690Co.

Ils sont susceptibles d'acquérir des performances mécaniques élevées mais de par leur composition et leur état structurale, ils ne résistent pas à l'agression de tous les milieux . Leur limite minimale d'élasticité peut ainsi varier de 400 à 750 N/mm² et leur allongement minimal à la rupture de 20 à 10% . [52]

L'alliage peut ainsi être employé pour les turbines à vapeur, les revêtements durs. La faible teneur en chrome et la haute teneur en carbone de ces alliages leur confèrent une résistance à la corrosion limitée, la plus faible de tous les types d'aciers inoxydables. En revanche, ces aciers ont une bonne résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte due aux chlorures. [23]

b) Les aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques , contient 10.5 à 30% de chrome et ne comportent pas d'addition de carbone . Le résidu présent (inferieur à 0.08%) est généralement fixé par du titane et/ou du niobium.

Chapitre I : REVUE BIBLIORAPHIQUE

Exemples : X6Cr17, X6CrMo17-1, X3CrTi17

Leur composition leur permet de rester ferritiques à toute température et de présenter donc des propriétés mécaniques intéressantes (sauf en ce qui concerne la ténacité à basses température). [52]

Ils présentent aussi une moindre résistance à la corrosion que toutes les autres nuances. En revanche, ils sont extrêmement résistants, sinon immunisés, à la fissuration par corrosion sous contrainte en présence de chlorures. [23]

c) Les aciers inoxydables austénitiques

D'une part, nous avons le chrome comme stabilisateur ferritiques .D'une autre part le nickel comme stabilisateur austénitique. Or le chrome est utilisé pour une meilleure résistance à la corrosion . Il faudrait donc qu'il y ait suffisamment de nickel en proportion de sorte que la phase austénitique soit stabilisée. les aciers inoxydables austénitiques ont une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion [54].

Les aciers austénitiques de base affichent relativement de faibles caractéristiques mécaniques R_e minimal de l'ordre de 180 à 240 N /mm² mais avec des allongements garantis à la rupture très élevés , supérieur à 40%) , mas qui peuvent être très sensiblement améliorées par écrouissage et surtout par addition d'azote en solution solide (0.12 à 0.22%) sans altération de résistance à la corrosion (R_e minimal atteint alors 270 à 350 N / mm² avec , toujours , des allongement garantis à la rupture très élevés , supérieur à 35% [52]). En augmente encore les proportions de nickel et de molybdène, les alliages peuvent être appropriés pour des fabrications de câbles et tubes métalliques ayant pour but le transport d'huile et de gaz hydrocarbures [55].

Les aciers de type 304 et de type 316 sont deux qualités populaire en acier inoxydable austénitique [54]

C'est aussi celui qui, après les aciers « duplex », résiste le mieux à la corrosion. L'ajout de molybdène (jusqu'à 6 %) accroît encore sa résistance à la corrosion, augmentant la résistance aux piqûres, en particulier dans des milieux aqueux contenant du chlore. Il faut toutefois noter que les aciers austénitiques sont sensibles à la fissuration par corrosion sous contrainte en présence de chlorure. [23]

X2CrNi18-9, X2CrNiMo17-12-2, N690Co

c) Les acier inoxydables austeno-ferritiques (duplex)

Ces alliages de structure mixte (ferrite+ austénite) combinent d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion et de bonnes caractéristiques mécaniques [56], dont la composition en chrome, nickel, molybdène et silicium est en équilibre pour conserver l'état d'emploi, après un judicieux traitement thermique (chauffage à 900 1120°C selon la nuance et refroidissement rapide). On obtiendra une structure mixte constituée d'austénite (30 à 50%) et de ferrite (50 à 70%). [52] exemple : X2CrNiN23-4.

Cet alliage à deux phases possède des caractéristiques intéressantes de chacune des deux phases. La phase austénite est responsable d'une plus grande ductilité et sa résistance mécanique est supérieure à celle de chacune de ses phases. Les concentrations élevées en chrome et en molybdène entraînent une excellente résistance à la corrosion : supérieure à celle de tous les autres types d'aciers inoxydables (résistance aux piqûres et à la fissuration sous contrainte), ce qui explique leur large emploi dans les environnements marins : pompes, vannes, tuyauteries sous pression... [23]

I.6. Les techniques électrochimiques d'analyses

I.6.1. Techniques stationnaires

I.6.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [57]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [58,59]. Dans le cas des métaux revêtus, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité et à l'intégrité du film à l'eau et aux ions.

Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux revêtus remontent à 1970 [60,61]. Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il se change avec le temps. Le potentiel positif indique l'absence de la corrosion et le potentiel négatif indique sa présence.

Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher[62] . Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, donne des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

I.6.1.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer (Eq.I-2), pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant.

Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique inter-faciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permet de relier le courant inter-facial en fonction du potentiel électrochimique et elle s'écrit comme suit :

$$I = I_a + I_c = n F K_a C_{red,s} e^{\left(\frac{\varphi n F}{RT} E\right)} - n F K_c C_{ox,s} e^{\left(-\frac{(1-\varphi) n F}{RT} E\right)} \quad I-2$$

Avec:

I : courant global de la réaction

I_c : courant cathodique de la réaction

I_a : courant anodique de la réaction

n : nombre d'électrons d'échange

T : température

E : potentiel ou surtension

φ : facteur de symétrie.

R : constante des gaz parfaits

K_a, K_c : constantes dépendant des vitesses des réactions interraciales élémentaires.

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

$C_{red,s}$: concentration de l'espèce Bred au niveau de la surface de l'électrode

$C_{ox,s}$: concentration de l'espèce Box au niveau de la surface de l'électrode.

A l'équilibre, le courant global est nul et $I_a = -I_c = I_0$, où I_0 est appelé courant d'échange. On peut alors introduire la surtension de polarisation (η) et B^- et B^+ coefficients anodique et cathodique respectivement.

$$B_- = \frac{RT}{\varphi n F} ; \quad B_+ = \frac{RT}{(1-\varphi) n F} ; \quad \eta = E - E_{rev} \quad \text{I-3}$$

Alors, l'équation de Butler-Volmer (Eq.I-2) peut s'exprimer en fonction de ces paramètres dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes dans la solution et la surface de l'électrode.

$$I = I_0 e^{\frac{\eta}{B^-}} = -I_0 e^{\frac{\eta}{B^+}} \quad \text{I-4}$$

Cette relation (Eq.I-4) est très importante et très souvent utilisée. Elle donne la relation entre le courant, c'est-à-dire la cinétique de la réaction, et le potentiel appliqué E (ou η).

L'établissement ainsi que l'étude des courbes de polarisation $\eta = f(i)$ permettent de déterminer expérimentalement les grandeurs I_0 et (n,φ) pour les réactions électrochimiques contrôlées par les réactions de transfert (ou régime d'activation) car le transfert électronique est un processus activé [63].

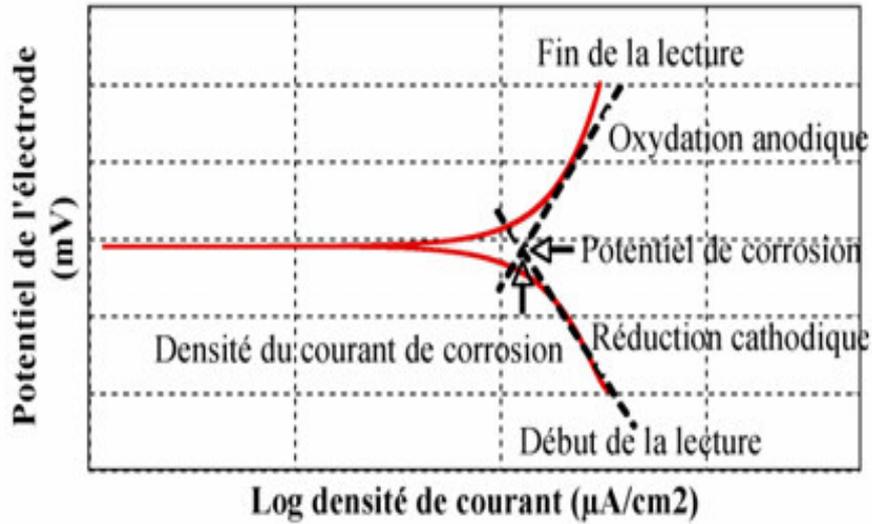


Figure I-11 : Exemple de courbe typique de polarisation linéaire

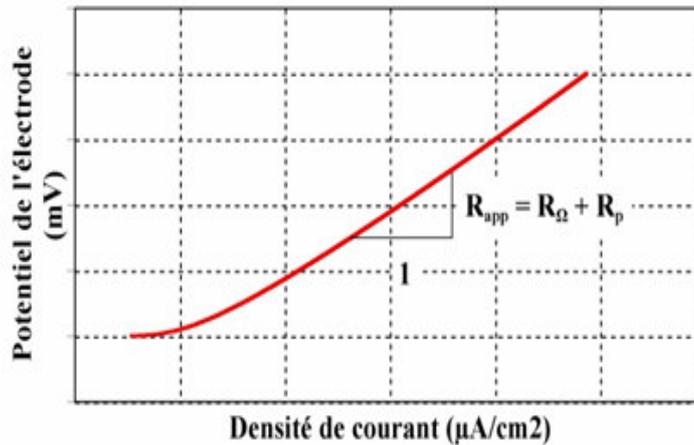


Figure I-12 : Exemple de calcul de la résistance de polarisation

I.6.1.3. Méthode des droites de Tafel

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $E = f(I)$ de Butler-Volmer (Eq.4). Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs à -100 mV (domaine cathodique).

Si on représente la courbe de polarisation (figure II-4) obtenue en coordonnées $E = f(\log i)$, l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion I_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler – Volmer.

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable, l'équation (I.4) s'exprime par :

$$\eta = a^- + b^- \log(i) \quad \text{pour la partie anodique}$$

$$\text{Avec} \quad a^- = -2,3 B^- \log i_0 \quad \text{et} \quad b^- = 2,3 B^-$$

$$\eta = a^+ - b^+ \log(i) \quad \text{pour la partie cathodique} \quad \text{I-5}$$

$$\text{Avec} \quad a^+ = 2,3 B^+ \log i_0 \quad \text{et} \quad b^+ = 2,3 B^+$$

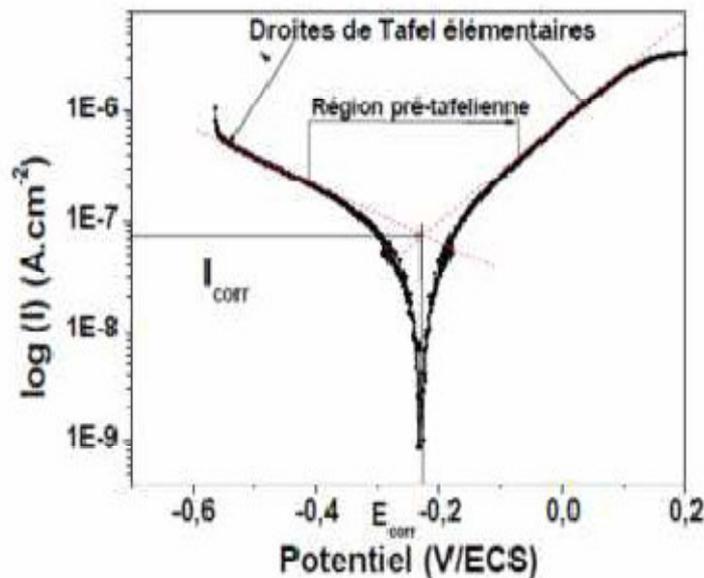


Figure I-13: Représentation graphique des droites de Tafel [64].

Cette représentation permet de déterminer (I_0 , B^+ et B^-), paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion.

I.6.1.4. Voltampérométrie cyclique

a) La méthode à balayage en potentiels

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

Le principe de la mesure consiste à perturber un système électrochimique, qui se trouve initialement à l'équilibre, par un signal électrique. La voltamétrie cyclique permet d'imposer un balayage linéaire de potentiel en fonction du temps. Le potentiel décrit un aller-retour de part et d'autre du potentiel normal du système redox du couple étudié. Le voltammogramme représente le courant en fonction du potentiel appliqué.

Par ailleurs, il est très important de rester dans une limite raisonnable des potentiels. Si on part dans des potentiels trop négatifs, on constate un dégagement de H_2 , qui correspond à la réduction de l'eau. Au contraire, pour des potentiels trop positifs, on constate un dégagement d'oxygène correspondant à l'oxydation de l'eau [65].

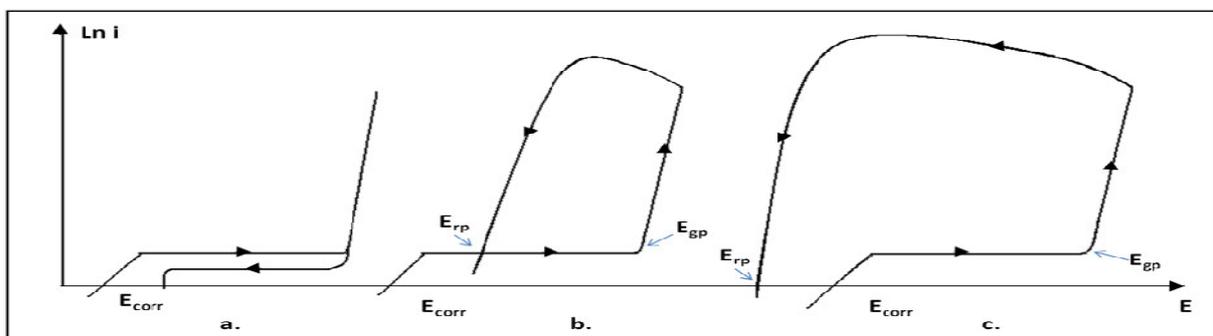


Figure I-14 : Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp} > E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp} < E_{corr}$).

I.6.2. Techniques non stationnaires

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. [67,68].

➤ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Telle que les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie). Les autres techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

✓ Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure I-15). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure I-15 : Schéma d'une fonction de transfert

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(\omega) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \text{ ou } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{II-14}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \text{ et } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

$$\text{ou } Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \varphi \quad \text{II-15}$$

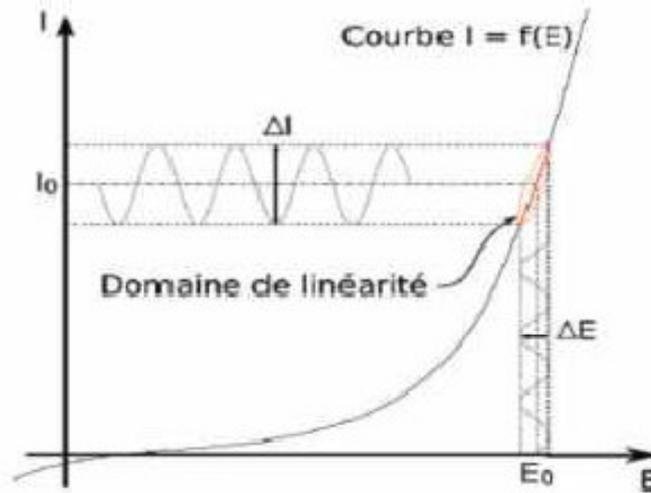


Figure I. 16 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasi-stable» sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure I-16).

Le tracé de la fonction :

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} f / \frac{\Delta I}{\Delta E} f=0 = f(\Delta E) \quad \text{I-7}$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. [69]

CHAPITRE II
PARTIE
EXPERIMENTALE

II.1. Montage expérimentale

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage de mesure électrochimique au niveau du Laboratoire de corrosion - CRD – Boumerdes.

- **Chaîne de mesure électrochimique**

Une photographie de la chaîne est donnée en Figure (II.1) et comprend les composants suivants:

- Potentiostat / galvanostat de Type EGG model 273A. Il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- Electromètre de Type EGG, model 273A. C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le Potentiostat / galvanostat.
- Analyseur de transfert SOLARTON, modèle SI 1255. Il est nécessaire pour les mesures d'impédance électrochimique. Il permet d'imposer une excitation à l'aide d'un courant alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquence.
- Bouteille d'azote (N_2) munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique (pour désaérer).
- Bouteille de dioxyde de carbone (CO_2) munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique (pour acidifier).
- Equipement informatique comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant d'introduire les conditions opératoire, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques à l'aide de:

- Logiciel 352 Softcorr III, pour les méthodes voltampérométriques,
- Logiciel Zplot et Zview, pour la spectroscopie d'impédance électrochimique



Figure II-1: Photographie de la chaîne électrochimique utilisée.

• Cellules électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de 1000 ml et munie de cinq orifices Figure II.2:

- L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail en acier.
- Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central, qui sont destinées aux passages des électrodes auxiliaires en graphite.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence au calomel saturé en KCl.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur de gaz (N_2 et /ou CO_2).



Figure II-2: Schéma de la cellule électrochimique.

- Electrode de travail (acier)
- Electrode de référence (ECS)
- Contres électrodes (graphite)
- Tube concentrique pour barbotage de N_2 et /ou CO_2 .

- **Electrode de travail**

L'électrode est découpée mécaniquement à partir d'une plaque d'acier, puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable, constitué d'Araldite et de 1/6 de durcisseur, telle qu'une seule face de 1.2 cm^2 de surface soit exposée au milieu agressif Figure II.3.



Figure II-3: Photographie de l'électrode de travail constitué d'un coupon d'acier
API 410 Grad Z12C13

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique, provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence associée, et cela par une meilleure conception de la cellule et de l'appareillage.



Figure II-4 : électrode de référence au calomel saturé .

- **Electrode auxiliaire (contre électrode)**

Les contres électrodes utilisées sont des électrodes inattaquables en graphite. Elles permettent la mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule et elles sont placées parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.



Figure II-5 : représente électrode auxiliaire en graphite.

II.1.1. Protocole expérimental

a) Préparation de l'échantillon

L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (#1000), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, pour éliminer toute l'oxydation qui se trouve sur la surface.

Ensuite, l'échantillon est fixé sur la cellule puis immergé rapidement dans l'électrolyte.

b) Condition de mesure

Avant chaque mesure électrochimique, le protocole suivant a été utilisé pour les différentes concentrations d'oxygène dissous (0 (témoin), 2, 6 et 10 ppm) et différentes concentrations en produits de traitement anti – corrosion d'inhibiteur (inhibiteur de corrosion gaz et un réducteur d'oxygène) sont injectés.

- Agitation pendant quelques minutes afin de bien mélanger les phases et de permettre aux espèces chimiques de produits injectés de passer dans l'électrolyte et d'adhérer à la surface de métal.
- Barbotage en continu avec le dioxyde de carbone gazeux (CO_2) de haute pureté afin
- de donner une certaine agressivité au milieu et avec l'azote (N_2) selon la nécessité.

II.2. Méthodes électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques potentiels à circuit ouverte E_{corr} , Spectroscopie d'impédance électrochimique et volta-métrie cyclique sont représentés dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Paramètres des essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel à circuit ouverte E_{corr}	Courant imposé	$I=0$ circuit ouvert
	Poids équivalent de l'acier	17,3 g
	Densité de l'acier	7,15 g / cm ³
	Temps d'immersion	1200 secondes
	Potentiel de l'électrode de références ESC par rapport à l'électrode H ₂	0.241 mV/ ENH
	Vitesse de balayage du potentiel	0.166 mV/s
Voltamétrie cyclique	Potentiel initial	-10mV / ESC
	Potentiel final	+10mV / ESC
	Vitesse de balayage du potentiel	5 v/s
	Poids équivalent de l'acier	17,3 g
	Densité de l'acier	7.15 g / cm ³
Spectroscopie d'impédance Electrochimique.	Gamme de fréquence	0.001 Hz -100KHz
	Amplitude du signal	10 mV
	Potentiel de travail	E_{corr}

- **Mesure du potentiel de corrosion**

Afin d'assurer la stabilité du système électrochimique et de ne pas affecter les valeurs prises par R_p , le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été suivi pour chacune des conditions précédemment citées. Toutes les valeurs de (E_{corr}) sont référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

- **Impédance électrochimique**

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus après 7200 sec de stabilisation au potentiel à circuit ouvert (OCP), et après injection de différentes concentrations en inhibiteur et à différentes taux d'oxygène dissous.

- **La Voltamétrie cyclique**

On peut obtenir plus d'informations à partir d'une seule expérience, en appliquant à l'électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et en enregistrant directement la courbe i - E correspondante. Le mode de balayage généralement utilisé correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps : on enregistre le courant en fonction du temps. Le nom de la méthode est voltampérométrie à balayage linéaire.

On peut en particulier envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiels, un balayage retour aux potentiels précédents en inversant le sens de variation de E décrivant ainsi un cycle de potentiel. La figure obtenue est un voltampérogramme cyclique (voir figure II-6).

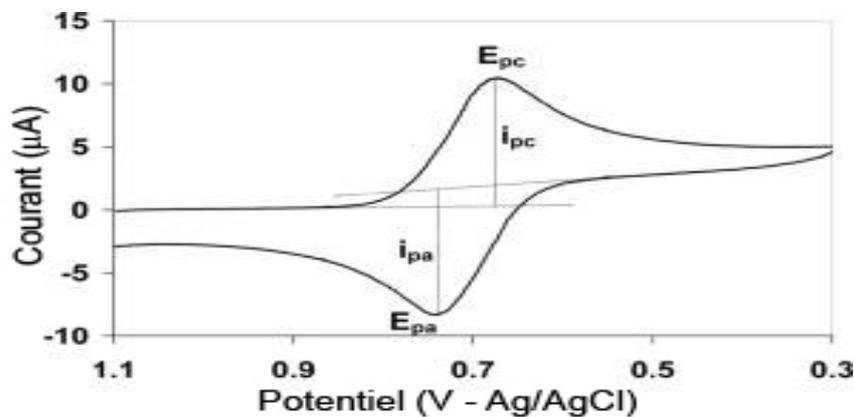


Figure II-6: Voltampérogramme cyclique

II.3. Matériau

- **Caractérisation de l'électrode de travail**

L'électrode utilisée dans ce travail est fabriqué à partir d'un échantillon d'acier inoxydable qui est: **API 410 Grade Z12C13.**

- **Composition chimique**

Tableau II.2.: Composition chimique de l'acier inoxydable **API 410 Grad Z12C13**

Elément Chimique	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Mo
Pourcentage massique %	0.15	11 .5/13.5	–	1 ,00	1,00	0,03	0,04	–

II.4. Les produits anti - corrosion

- **Réducteur d'oxygène (produit A)**

C'est un inhibiteur de corrosion filmant et neutralisant soluble dans l'eau, il est particulièrement adapté à la protection des équipements des unités de productions d'eau et de pétrole en contact avec de l'eau de production ou de condensats en présence de CO₂ et d'H₂S.

- **Inhibiteur de corrosion gaz (produit B)**

C'est un inhibiteur de corrosion filmant et neutralisant soluble dans l'eau, il est particulièrement adapté à la protection des équipements des unités de productions du gaz et de pétrole en contact avec de l'eau de production ou de condensats en présence de CO₂ et d'H₂S.

Chapitre II : Partie expérimentale

- **les propriétés physico - chimiques des produits de traitement anti - corrosion**

Les tableaux (3, 4,5) représente les propriétés physico – chimique des produits A et B utilisés dans notre étude.

Tableau II-3: les propriétés physico - chimiques des produits de traitement anti - corrosion

Propriétés physique et chimique	réducteurs d'oxygène (A)	Inhibiteur gaz (B)
Etat physique	Liquide	Liquid
Couleur	jaune	jaune à marron.
Solubilité	complètement soluble dans l'eau	non miscible à l'eau soluble dans les solvants aromatique
pH	4 - 5	solution diluée environ 10 ,5
Densité relative g / cm ³	1.25 – 1.35	0,845 - 0,915
viscosité	-	<10 à T ° 38 ° c
Point de fusion (c°)	-	<- 25 à T ° 16 ° c
ODEUR	-	hydrocarbure mercaptan

Tableau II-4: composition et informations sur les composants des réducteurs d'oxygène (A)

Composition	informations sur les composants des réducteurs d'oxygène (A) %
Bisulfite d'ammonium	40 - 70 %
Composé de l'ion ammonium quaternaire	1 - 5 %
Benzyle alkyl en (c10- 16) diméthyles, chlorures	1 - 5 %

Tableau II-5: composition et informations sur les composants inhibiteur gaz (B)

Composition	informations sur les composants inhibiteur gaz (B) %
1,2,4 tri-methyl benzene	1-5%
2-amino-ethanol	5-10%
alkyl (c3-4) benzenes	< 1%
alkyl (c3-5) benzenes	30-60%
Amide/imidazolines	5-10%
Methanol	30-60%
Naphthalene	1-5%
Thio – alcool	1-5%

✓ Les conditions opératoires

• Milieu d'étude

Nos essais ont été dans un milieu aqueux, avec différentes salinités (35g, 10g, 5g et 0,35g), ces solutions sont préparées au laboratoire par la dissolution de 35g, 10g, 5g et 0,35g de NaCl en poudre cristallisée dans un litre d'eau distillée, puis agité par un aimant afin d'avoir une solution homogène. Pour chaque électrolyte, on a différents types d'oxygène dissous dans chaque solution (0 (blanc), 2, 6 et 10 ppm) et on a injecté différentes concentrations de deux types d'inhibiteurs (6 et 8 ppm) pour un réducteur d'oxygène (produit A) et (5 et 10 ppm) pour un inhibiteur de corrosion (produit B).

• Mesure électrochimique

- Dans un premier temps, on prépare la cellule électrochimique, et on la branche à la chaîne électrochimique.
- Ensuite on lance le chrono-potentiométrique pour mesurer l'OCP des solutions étudiées sans inhibiteur (35g, 10g, 5g et 0,35g) avec des concentrations d'oxygène dissous (10 ppm, 6 ppm, 2 ppm et 0 ppm), cette étape prend environ 2h, jusqu'à la stabilisation du potentiel de l'acier inoxydable.
- Après avoir enregistré la courbe de chrono-potentiomètre, on lance l'impédance électrochimique après Voltampérométrie cyclique.
- Dans la seconde étape, on injecte 6 ppm puis 8 ppm de produit A dans les solutions de différentes concentrations de NaCl (35g et 0,35g) avec une seule concentration d'oxygène dissous (10 ppm). On agite puis on lance le potentiel à circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance et par suite la voltampérométrie cyclique (le même protocole pour les injections de 5 ppm et 10 ppm de produit B).
- Ensuite, on a préparé deux nouvelles solutions de différentes concentrations de NaCl (35g et 0,35g) pour une concentration (10 ppm) d'oxygène dissous on injecte un mélange des produits A et B dans la même solution pour obtenir le potentiel à circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance et par suite la voltampérométrie cyclique.

II.5. Préparation des solutions à différentes salinités

- **Préparation**

- On pèse trois fois 35g de NaCl à l'aide d'une balance analytique et un verre de mente.
- On met les 35g dans des fioles de 1000ml, et on ajoute l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.
- pour ce milieu on mesure le pH, la température la conductivité et la concentration d'oxygène dissous (avant et après barbotage)
- à la fin on obtient trois solutions de salinité 35g, avec trois concentrations d'oxygène dissous (0, 2, 6, 10ppm).

On suivi le même mode opératoire pour préparer les autres solutions.

- ✓ **Préparation de la solution d'inhibiteur choisi**

- **Préparation**

- A partir d'un flacon de produit A, on prend 500 μ l et on le versé dans une fiole de 50ml.
- On ajoute l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge, puis on agite.
- Le même protocole relatif se fait pour la préparation de produit B.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
INTERPRETATIONS

III-1. Technique de potentiel à circuit ouvert (OCP)

III-1.1. Teste de chrono-potentiomètre

a. Tracé des courbes

- **Conditions opératoires**
 - ✓ Temps d'immersion : 1200 secondes.
 - ✓ Surface de l'électrode de travail : 1,2 cm²
 - ✓ Poids équivalent de l'acier inoxydable : 7,15 g/ cm²
 - ✓ La salinité des électrolytes étudiés est présentée dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Le potentiel libre des solutions à différentes salinité des électrolytes étudiés avec les différentes concentrations en oxygène dissous.

Salinité (g)	Oxygène dissous (ppm)	Potentiel libre E_{corr} (V/ESC)
35	0	-0,631
	2	-0,414
	6	-0,345
	10	-0,523
10	0	-0,553
	2	-0,383
	6	-0,394
	10	-0,533
5	0	-0,514
	2	-0,341
	6	-0,465
	10	-0,487
0,35	0	-0,442
	2	-0,401
	6	-0,421
	10	-0,344

Chapitre III : Résultats et interprétations

Les figures de III-1 à III- 5 présentent l'évolution du potentiel en fonction du temps pour différentes solution de concentration en NaCl variant entre 0.35g/l et 35g/l et en présence de différent taux en oxygène dissous (2 ppm, 6 ppm, et 10 ppm)

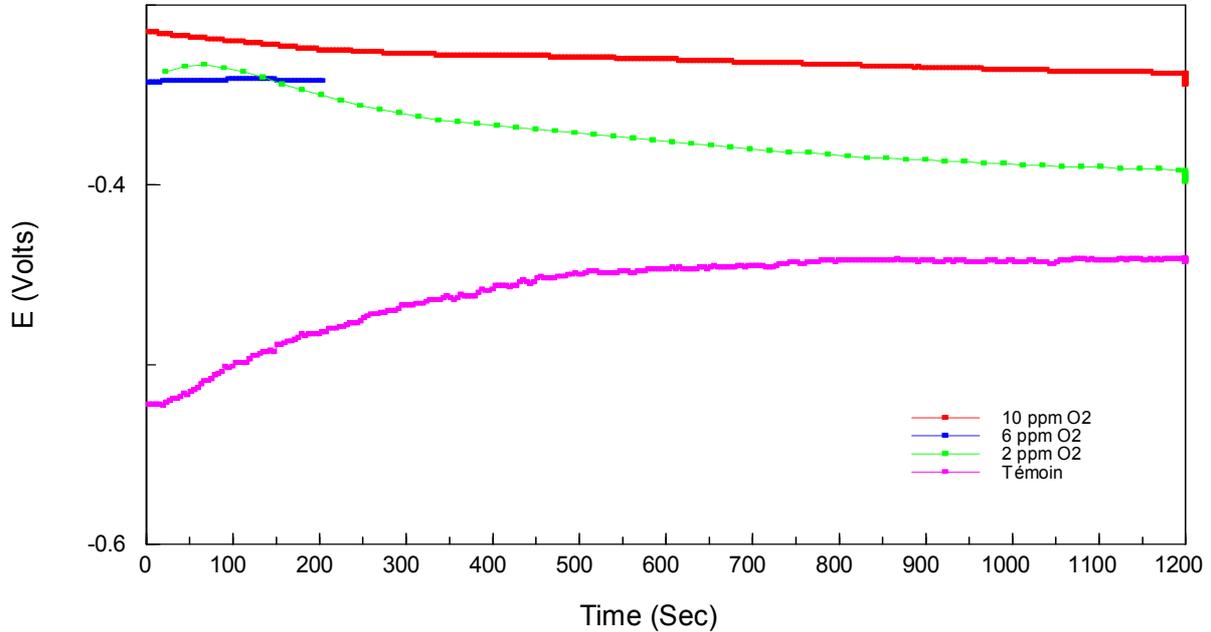


Figure III-1 : suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans une solution de 0.35g/l de NaCl à différentes concentration en oxygène dissous (2ppm, 6ppm, et 10ppm)

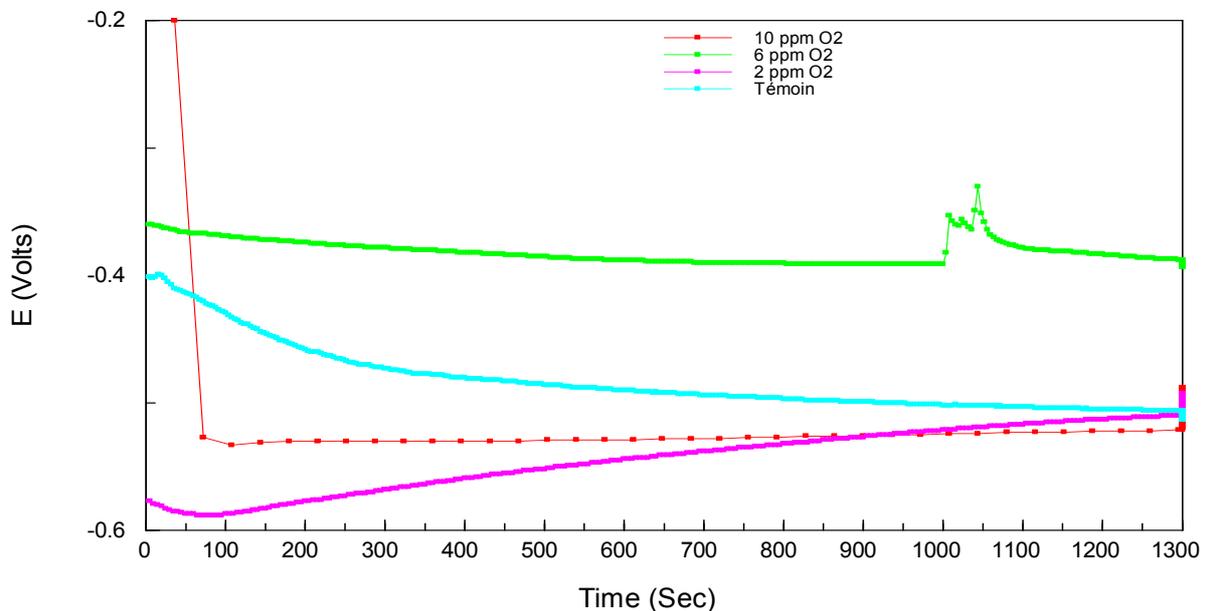


Figure III-2 : suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans une solution de 5g/l de NaCl à différentes concentration en oxygène dissous (2ppm , 6ppm, et 10ppm)

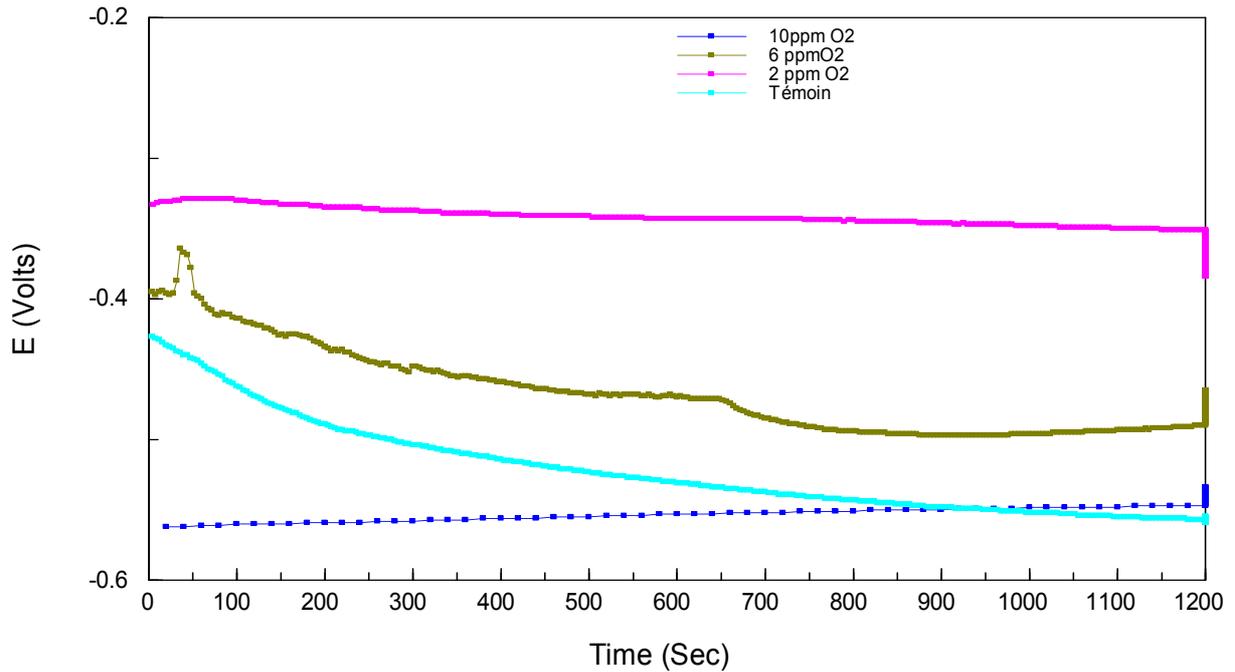


Figure III-3 : suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans une solution de 10g/l de NaCl à différentes concentration en oxygène dissous (2ppm , 6ppm, et 10ppm)

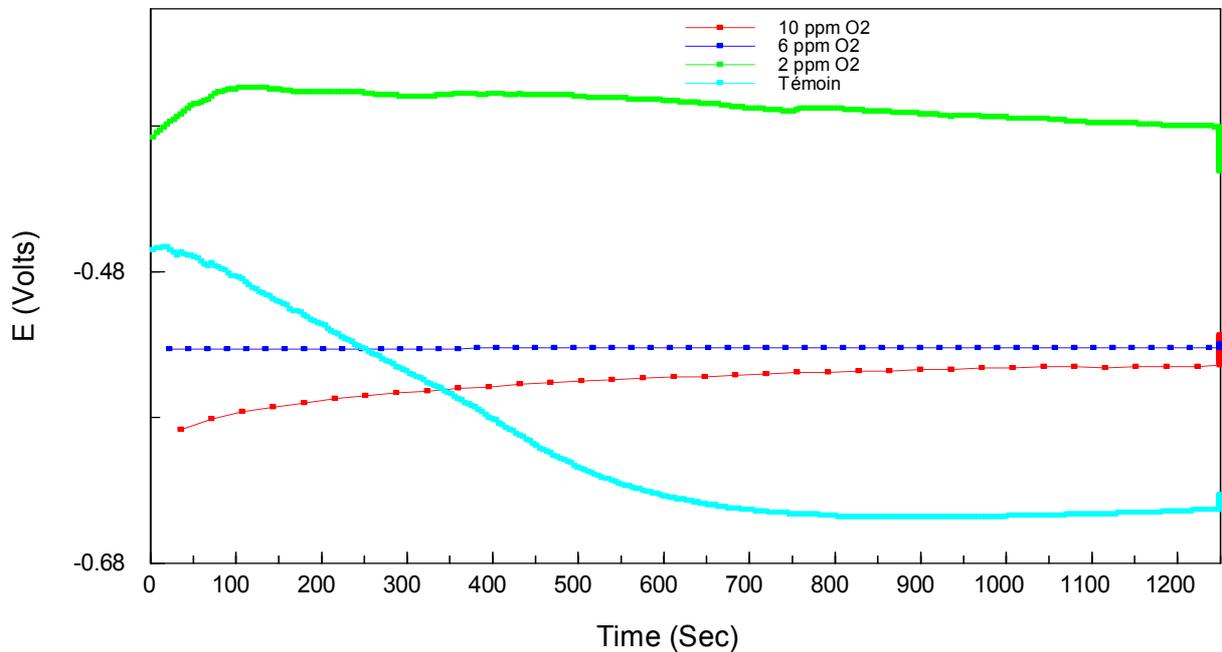


Figure III-4 : suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans une solution de 35g/l de NaCl à différentes concentration en oxygène dissous (2ppm , 6ppm, et 10ppm)

- ✓ Pour salinité de 0.35g et 35g mélange avec une grande concentration du produits de traitement (5ppm de produit B - 6ppm produit de traitement A)

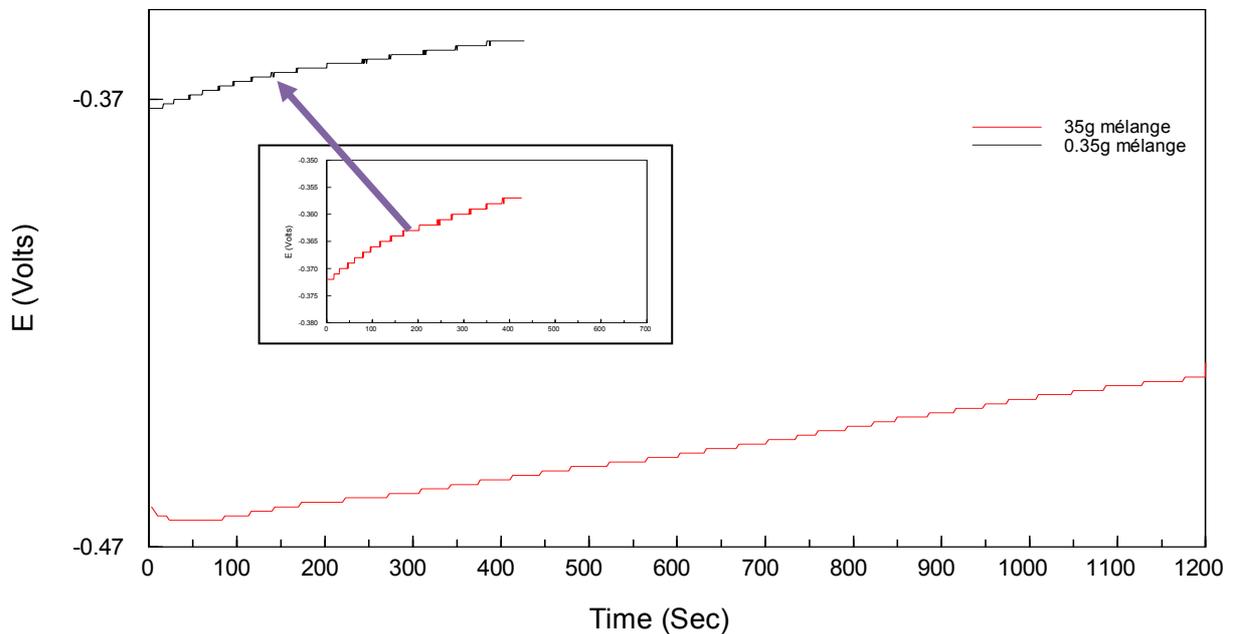


Figure III-5 : suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans des solutions de 0.35g/l et 35g de NaCl à 10ppm d'oxygène dissous (avec produits de traitement)

b- Interprétation

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé avec 35g/l de NaCl avec un taux d'oxygène dissous de 10ppm caractérise la corrosion de l'échantillon. L'échantillon en acier immergé dans la solution se met en équilibre avec les cations. La couche double électrique, une fois complètement formée, assure une stabilité au potentiel de corrosion. Celui-ci possède une valeur de -0.523 V/ ESC (figure III.4). Elle est atteinte après 1200 seconde d'immersion. Au cours de ce processus, en fonction du milieu, les produits de corrosion peuvent altérer légèrement la stabilité du potentiel libre de corrosion.

Lorsque les essais ont été réalisés dans des solutions de faible salinité (0.35g/l et 5g/l de NaCl en présence de l'oxygène dissous en raison de 2 ppm et 6 ppm, on observe un anoblissement du potentiel. L'évolution du potentiel libre se déplace vers des valeurs moins négatives. La surface des électrodes se couvre par un film d'oxyde constitué principalement de Cr_2O_3 formant une couche protectrice.

Chapitre III : Résultats et interprétations

A la concentration de 35 g/l NaCl, les essais réalisés en absence d'oxygène dissous, pour toutes les solutions de différentes concentration en NaCl (0.35, 5, 10, et 35g/l), présentent une évolution intermédiaire, à savoir un anoblissement puis un retour du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives, soit aux environs de -0.631V/ECS . Ceci a été obtenu après 2000 seconde d'immersion. Ce processus est causé par la formation d'un film moins protecteur pour l'acier.

III-2 . Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour confirmer le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable dans les solutions de différentes salinités et sous différents taux en oxygène dissous, la technique de spectroscopie d'impédance est utilisée comme deuxième méthode. Cette dernière a l'avantage de perturber le moins possible l'interface métal – solution.

Les spectres d'impédance sont donnés par les représentations de Nyquist et de Bode.

Les spectres d'impédance obtenus de cette technique, correspondant aux différentes solutions en NaCl et aux différents taux d'oxygène dissous avec et sans traitement (inhibition), sont représentés sur les figures de III-6 b à III-19

L'extrapolation des demi – cercles sur les diagrammes de Nyquist permet d'obtenir aux intersections avec l'axe des réels (Z') aux hautes fréquences la résistance de la solution et aux basses fréquences la résistance de transfert de charge.

Les diagrammes de Bode nous renseignent sur les constantes de temps, la capacité de la double couche de l'interface métal – solution ainsi que les résistances. L'avantage de la représentation de Bode réside dans la visualisation de la totalité des points en fonction la fréquence balayée. La forme des spectres d'impédance facilite le choix et la proposition du circuit électrique équivalent à l'interface métal/solution.

Les paramètres électrochimiques relevés des spectres d'impédance sont regroupés dans les tableaux de III-2 à III-4.

III.2.1. Spectres SIE en absence d'oxygène dans les solutions (35, 10, 5, et 0,35 g/l de NaCl)

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode obtenus dans des solutions contenant différentes concentrations en NaCl sont présentés dans les figures III 6 -b. Les valeurs caractéristiques relevées de ces diagrammes sont données dans le tableau III.2.

L'évolution de la résistance de transfert de charge pour les essais réalisés dans des solutions de différentes salinité (0.35 – 5 - 10 - 35) g/l en NaCl et en absence d'oxygène dissous montre l'existence d'une faible résistance de la solution R_s (35g/l de NaCl) ce qui implique une grande conductivité de cette dernière et sa résistance de transfert de charge R_{tc} est faible. Elle est de 3,6 KOhms.cm². Pour les autres essais, la résistance de la solution et la résistance de transfert de charge augmentent avec la diminution de la salinité. L'évolution de des résistances de la solution et de transfert de charge est donnée sur la figure III.6-a.

Lorsque les essais ont été réalisés dans des solutions de différentes salinité (0.35, 5, 10, et 35g/l) de NaCl en présence de l'oxygène dissous en raison de 2 ppm et 6 ppm et 10 ppm, on observe une augmentation de la résistance de transfert de charge avec la diminution de la salinité. Elle est de 5.2329 KOhm.cm² pour une concentration de 35g/l à 2 ppm d'oxygène dissous. L'évolution de la capacité de la double couche électrique pour les solutions précédentes diminue avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

L'évolution de la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche électrique est donnée sur la figure III- 10

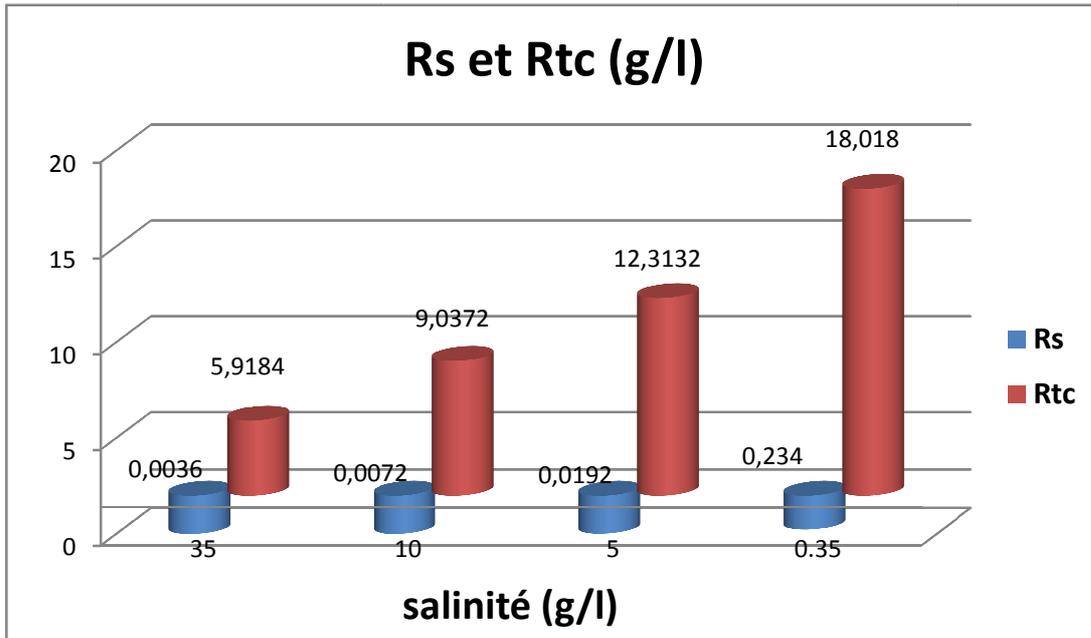


Figure III-6 a : Evolution des résistances Rs et Rtc en fonction de la salinité et en absence d'oxygène.

III.2.1. Spectres SIE : En absence d'oxygène dissous dans les solutions (35, 10, 5, et 0,35 g/l de NaCl)

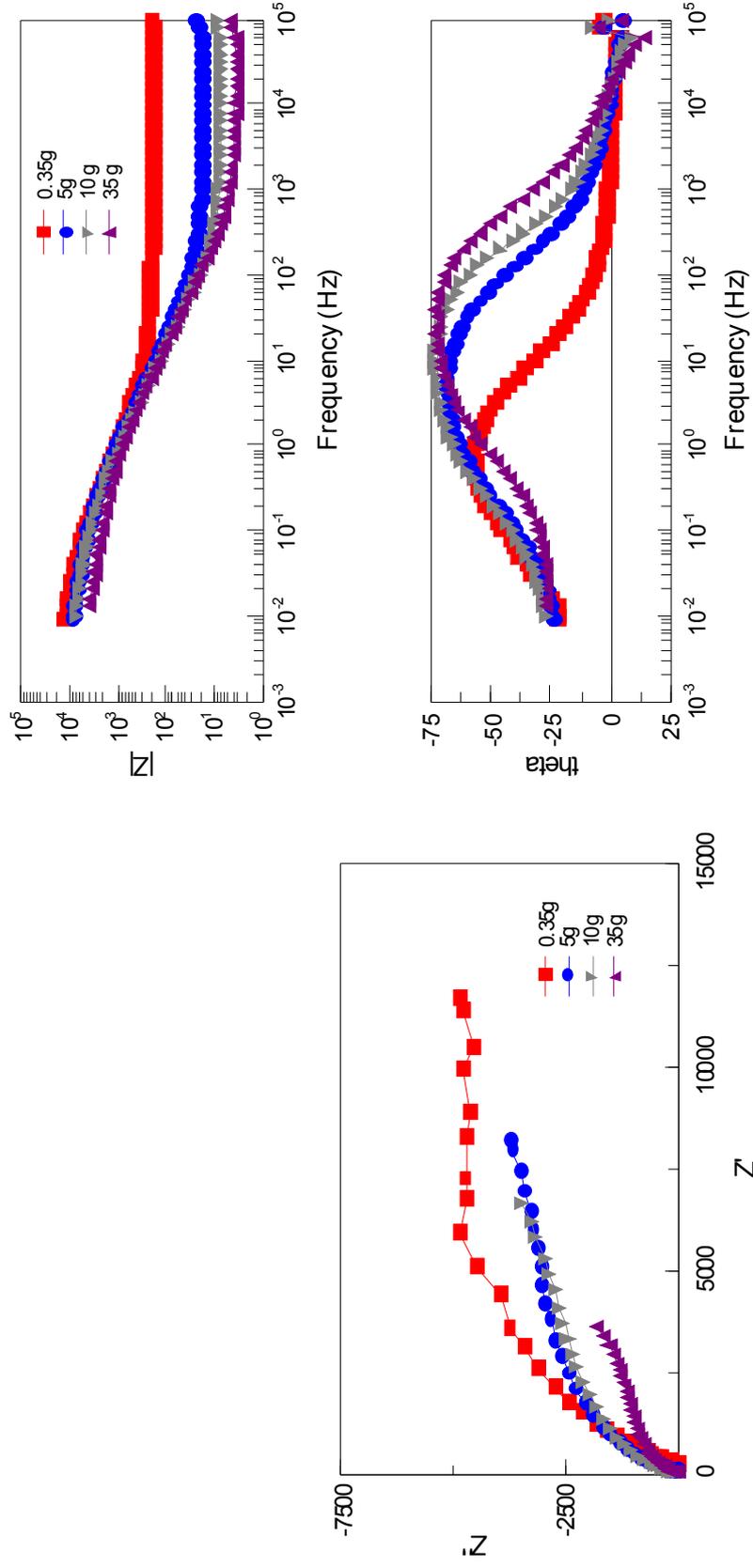


Figure III- 6 b: Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode .Salinité (35, 10, 5, 0,35) g / l en absence d'oxygène.

✓ Spectres SIE : En présence de 2 ppm d'oxygène dissous dans les solutions (35, 10, 5, et 0,35 g/l de NaCl)

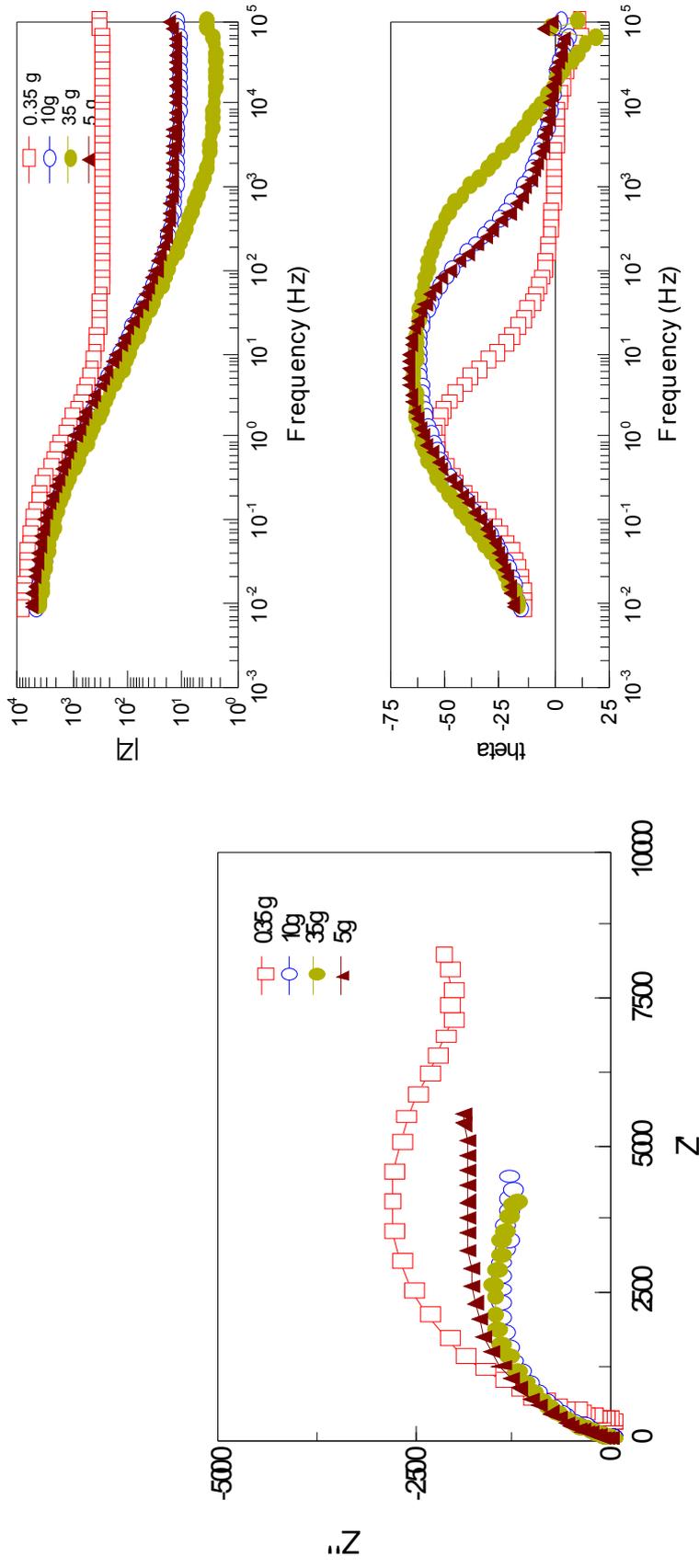


Figure III-7 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode .Salinité (35, 10, 5, 0,35) g / l en présence de 2 ppm d'oxygène.

- ✓ Spectres SIE : En présence de 6 ppm d'oxygène dissous dans les solutions (35, 10, 5, et 0,35 g/l de NaCl)

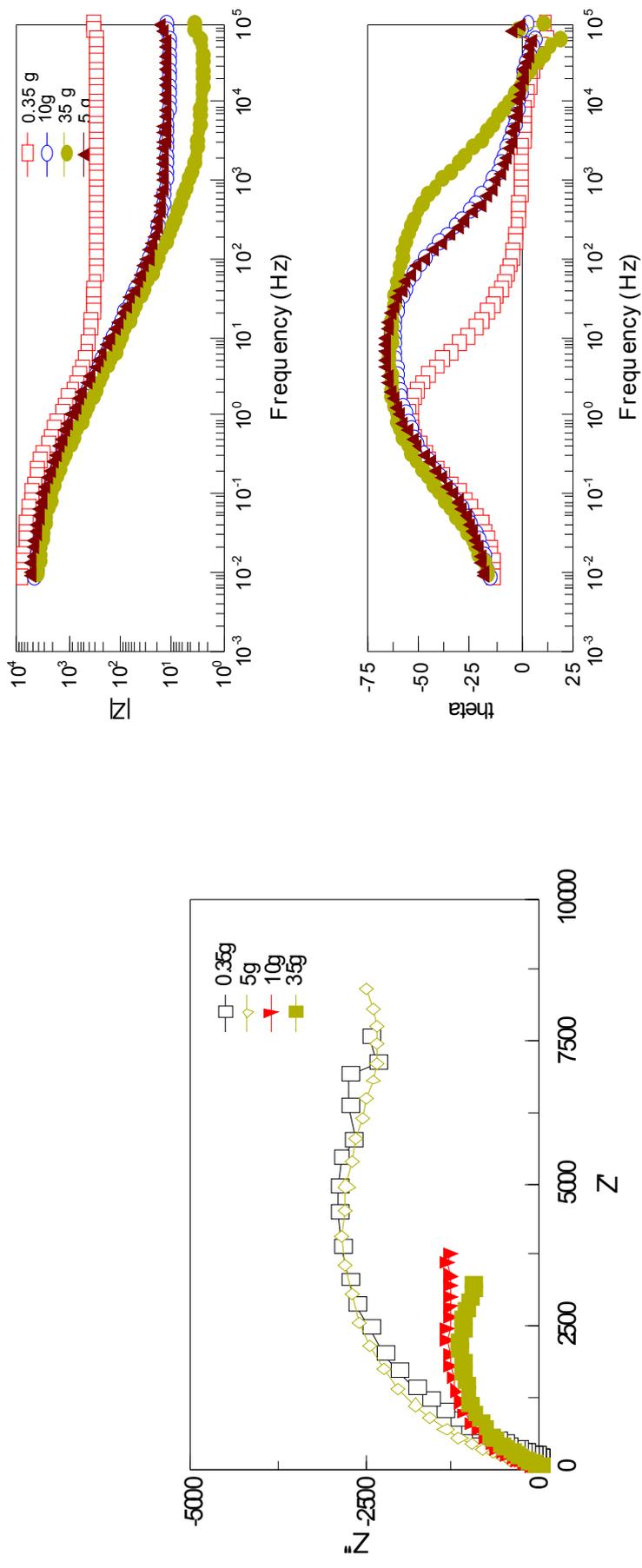


Figure III-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode .Salinité (35, 10, 5, 0,35) g / l en présence de 6 ppm d'oxygène

✓ Spectres SIE : En présence de 10 ppm d'oxygène dissous dans les solutions (35, 10, 5, et 0,35 g/l de NaCl)

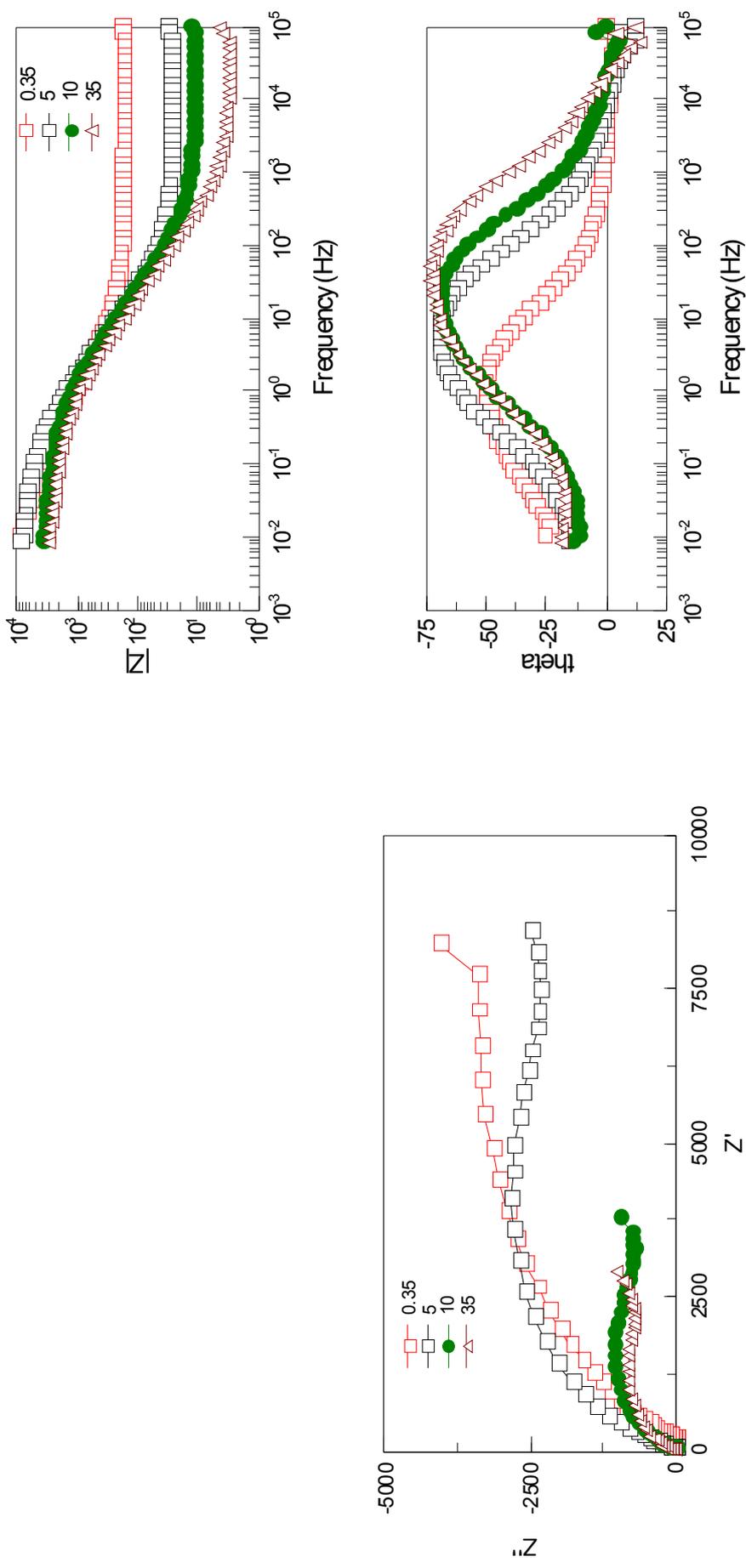


Figure III-9 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode .Salinité (35, 10, 5, 0,35) g / l en présence de 10 ppm d'oxygène

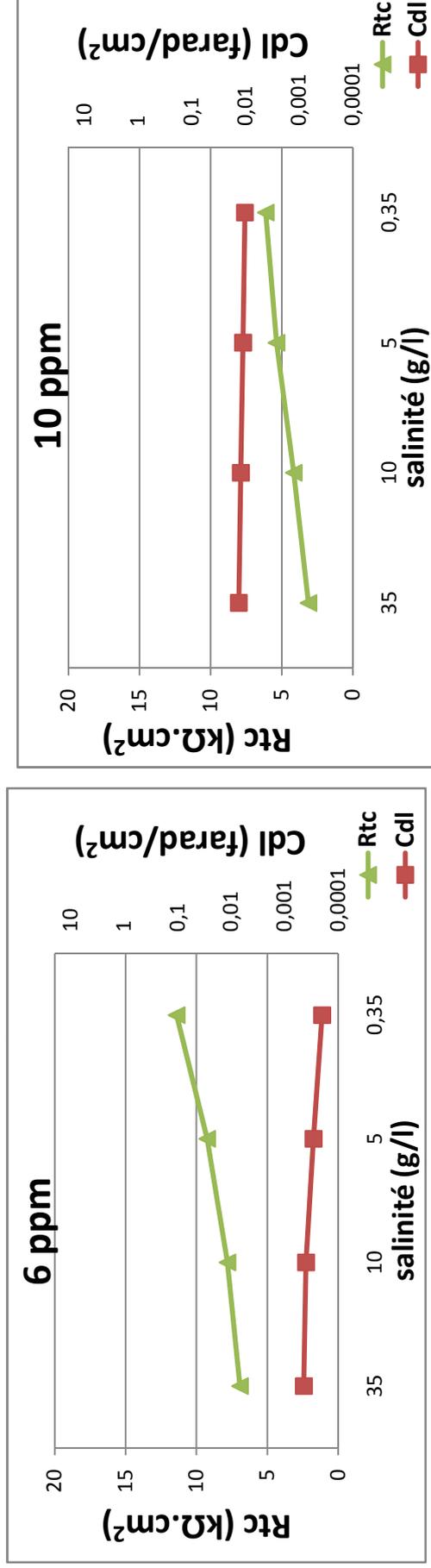
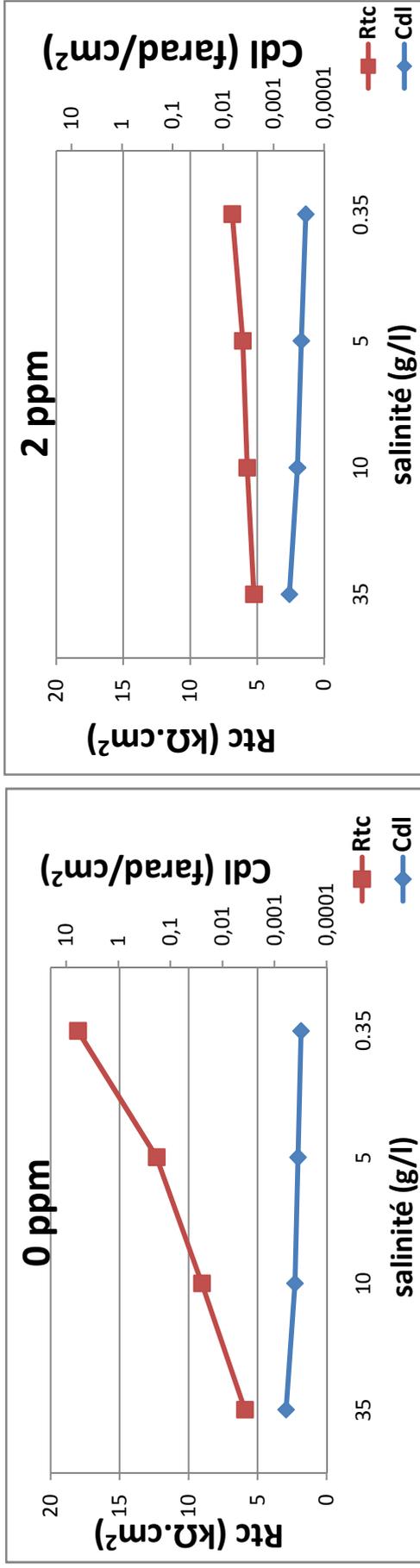


Figure III-10 : Evolution des résistances Rtc et les capacités de la double couche Cdl en fonction de la salinité et différent taux d'oxygène dissous (0, 2, 6, 10ppm).

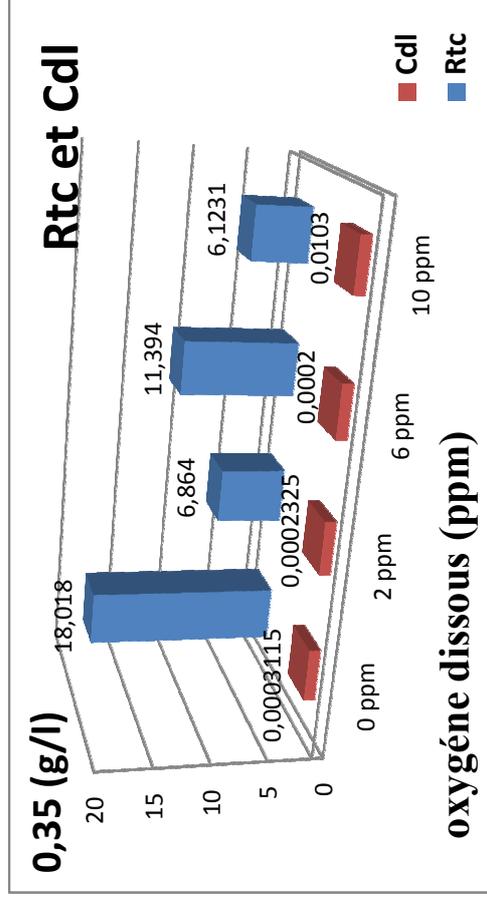
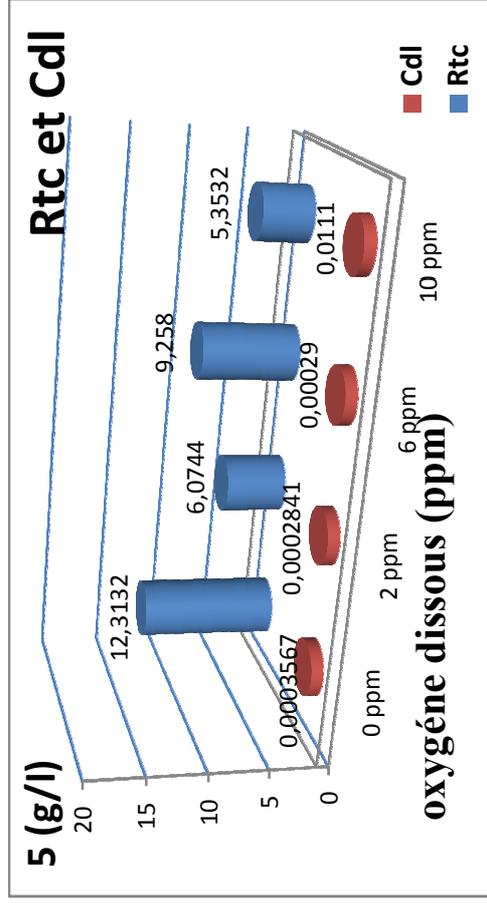
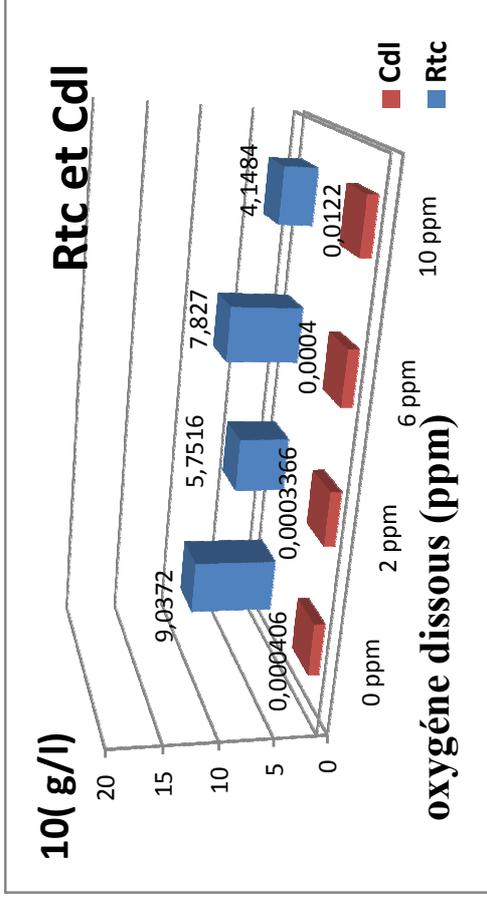
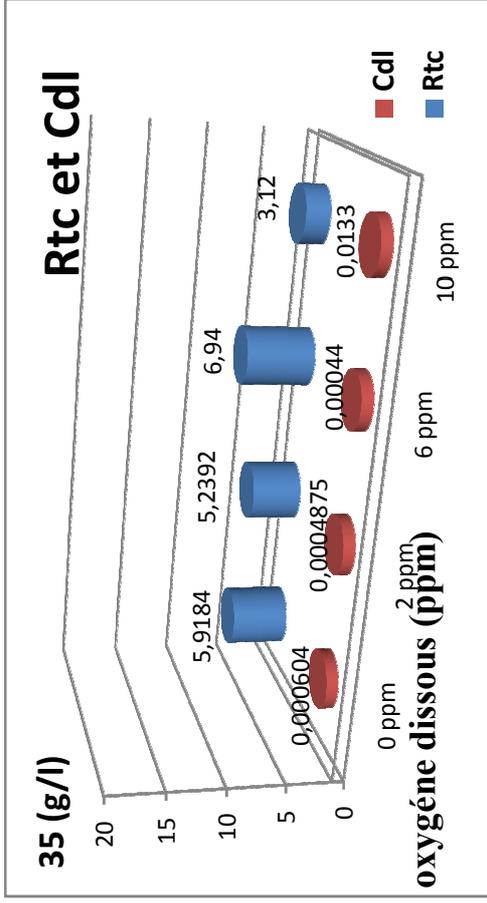


Figure III-11 : Evolution des résistances Rtc et les capacités de la double couche Cdl en fonction d'oxygène dissous et avec différents salinités (35, 10, 5, 0,35g/l).

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans les solutions de (35, 10, 5, 0,35) g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 avec différent taux d'oxygène dissous (0, 2, 6, 10 ppm)

Concentration en NaCl (g/l) (0 ppm)	Rs (K Ω .cm ²)	Rtc (K Ω .cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35	0,0036	5,9184	0,000604	-73	-0,631
10	0,0045	9,0372	0,000406	-72	-0,553
5	0,0051	12,3132	0,0003567	-68	-0,514
0,35	0,0059	18,018	0,0003115	-57	-0,442

Concentration en NaCl (g/l) (2 ppm)	Rs (K Ω .cm ²)	Rtc (K Ω .cm ²)	C _{dl} (Farad /cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35	0,01	5,2392	0,0004875	-64	-0,414
10	0,014	5,7516	0,0003366	-62	-0,383
5	0,016	6,0744	0,0002841	-50	-0,341
0,35	0,02	6,864	0,0002325	-67	-0,401

Concentration en NaCl (g/l) (6 ppm)	Rs (K Ω .cm ²)	Rtc (K Ω .cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35	0,0328	6,94	0,00044	-55	-0,345
10	0,0442	7,827	0,0004	-70	-0,394
5	0,0508	9,258	0,00029	-64	-0,465
0,35	0,0678	11,394	0,0002	-62	-0,421

Concentration en NaCl (g/l) (10 ppm)	Rs (K Ω .cm ²)	Rtc (K Ω .cm ²)	C _{dl} (Farad /cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35	0,0043	3,12	0,0133	-73	-0,523
10	0,00471	4,1484	0,0122	-69	-0,533
5	0,00497	5,3532	0,0111	-70	-0,487
0,35	0,00554	6,1231	0,0103	-50	-0,344

III.2.2. Spectres SIE : solution à 35 g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur

Lorsque les essais ont été réalisés dans une solution de faible concentration en produit anticorrosion A et B (mélange), on observe une augmentation de la résistance de transfert de charge R_{tc} . A la concentration maximal de 8ppm pour produit A et 10 ppm pour produit B, la résistance de transfert de charge est de 11.6676 KOhm.cm². Pour le mélange, L'évolution de la capacité de la double couche électrique pour les solutions précédentes diminue avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge en présence des produits anticorrosion A et B.

On peut dire que, le produit A (réducteur d'oxygène) protège bien le métal de la corrosion et B moins efficace.

Chapitre III : Résultats et interprétations

✓ Spectres SIE : solution à 35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur A

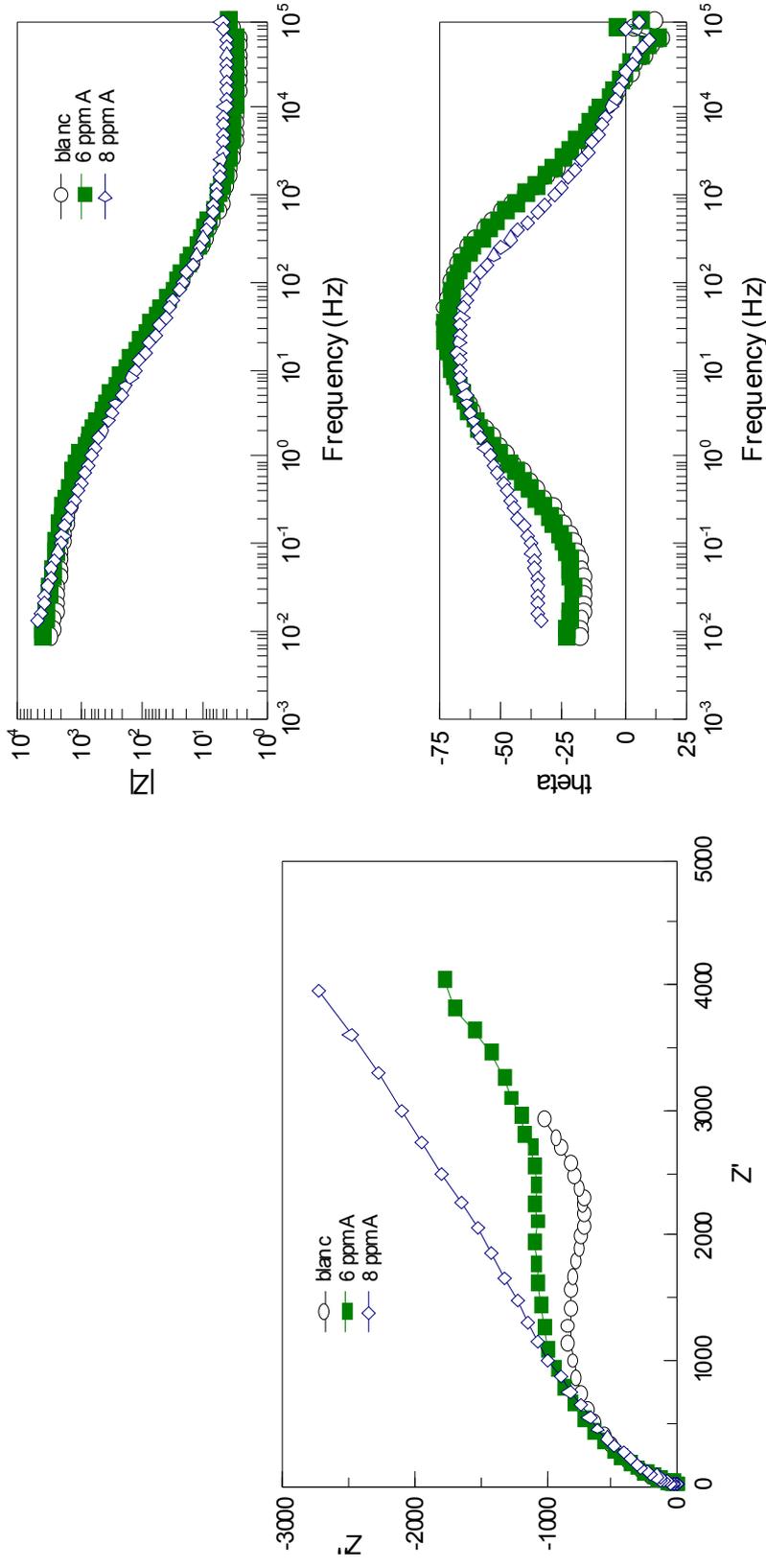


Figure III-12 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode .
Salinité 35 g / L avec 10 ppm d'oxygène en présence de produit anticorrosion A

Chapitre III : Résultats et interprétations

✓ Spectres SIE : solution à 35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur B

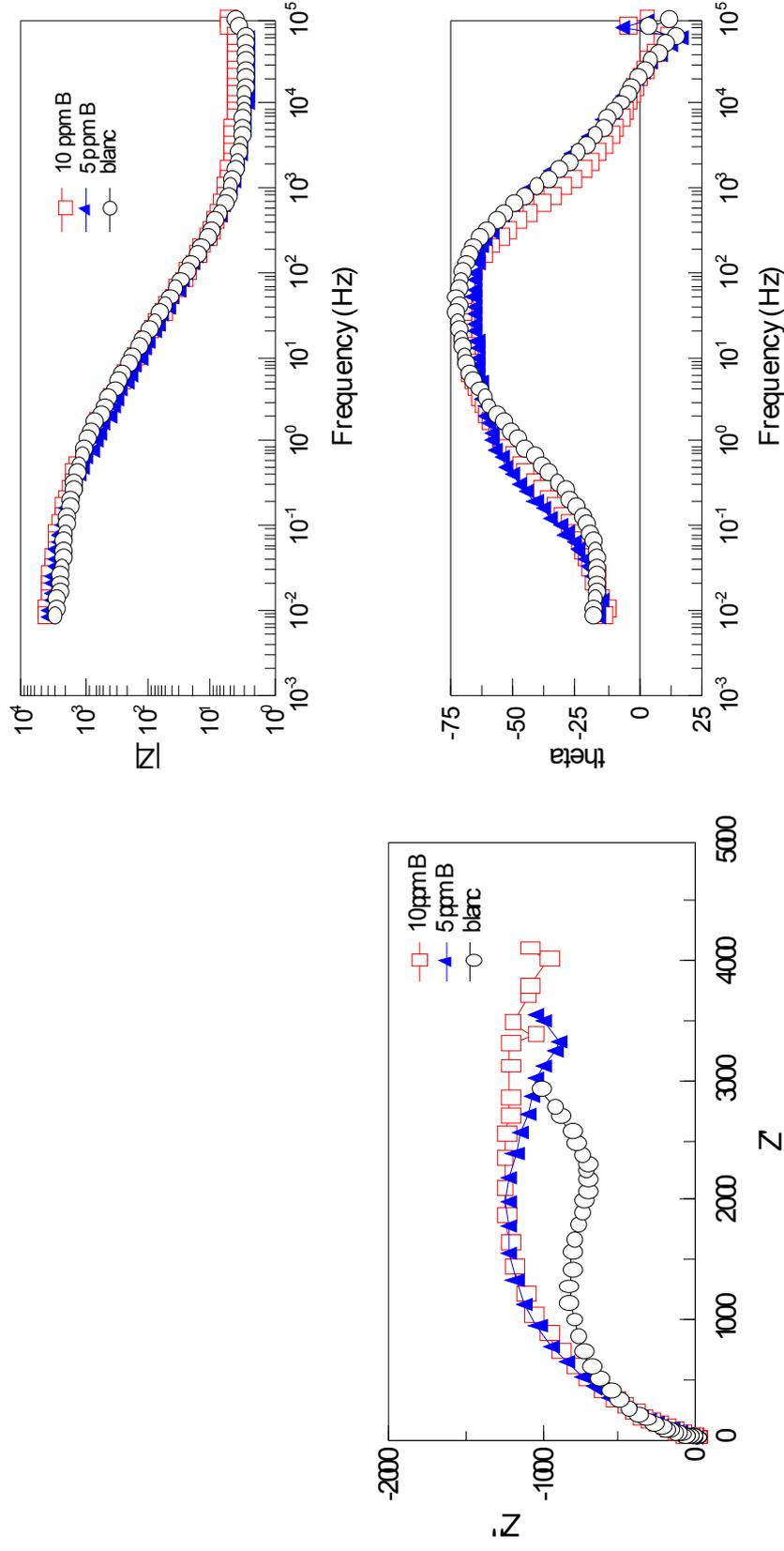


Figure III-13 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode. Salinité 35 g / l avec 10 ppm d'oxygène en présence de produit anticorrosion B.

✓ Spectres SIE : solution à 35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur A et B

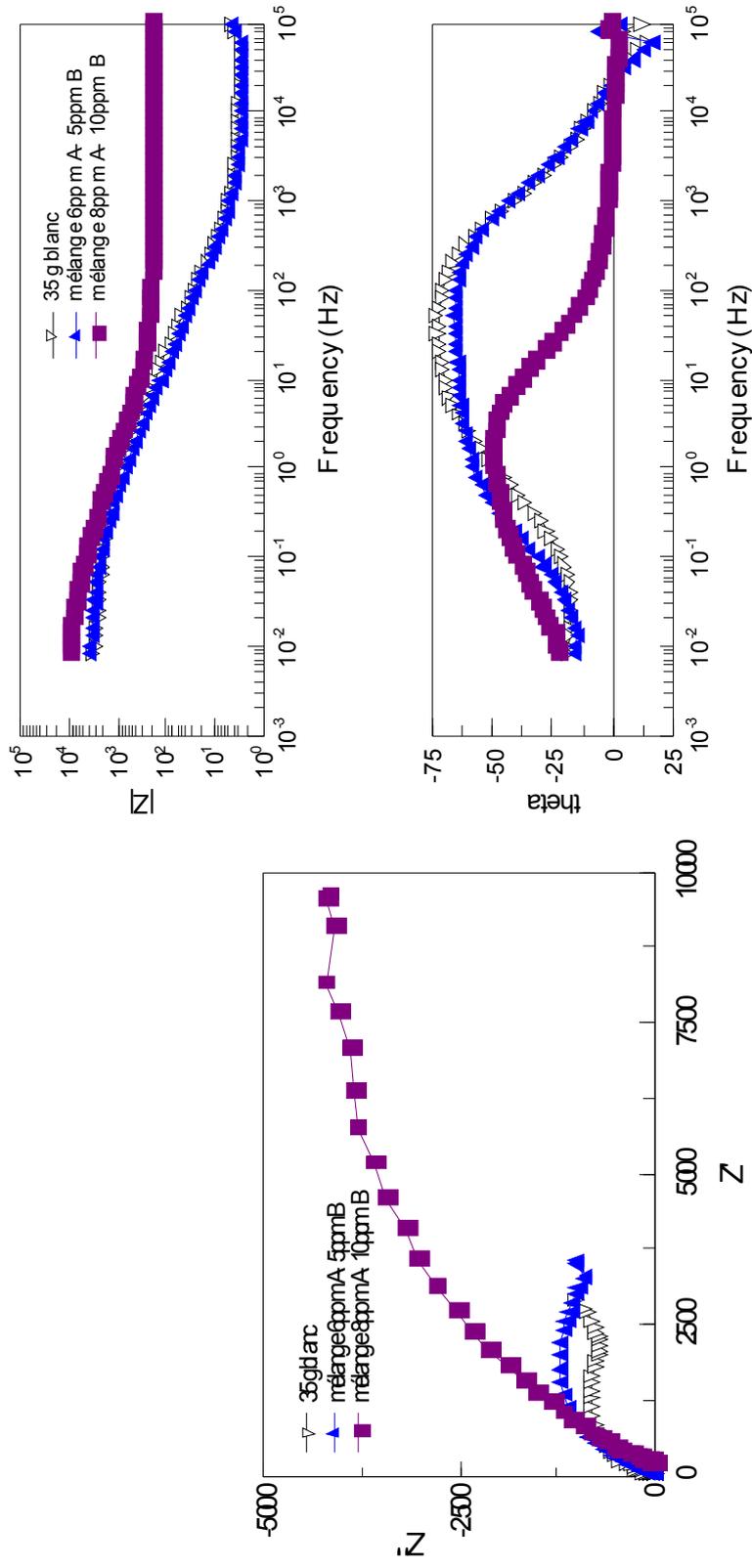


Figure III-14 : Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode. Salinité 35 g / l avec 10 ppm d'oxygène avec un mélange de produit anticorrosion A et B.

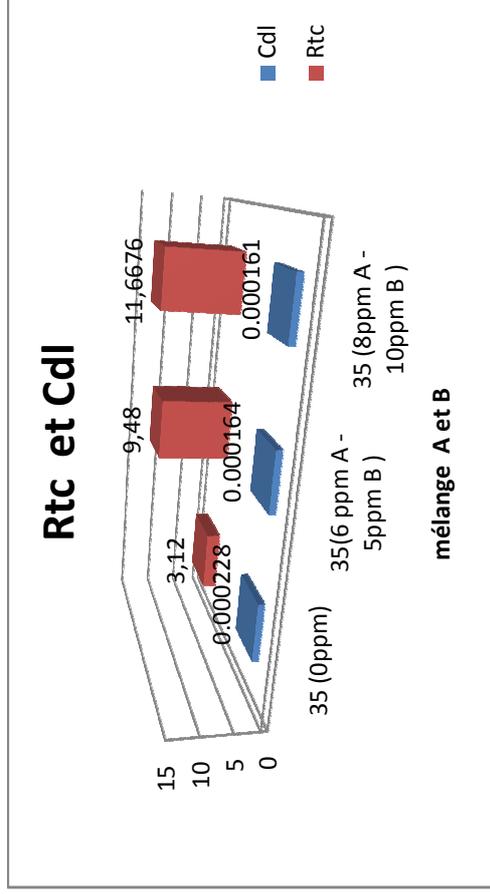
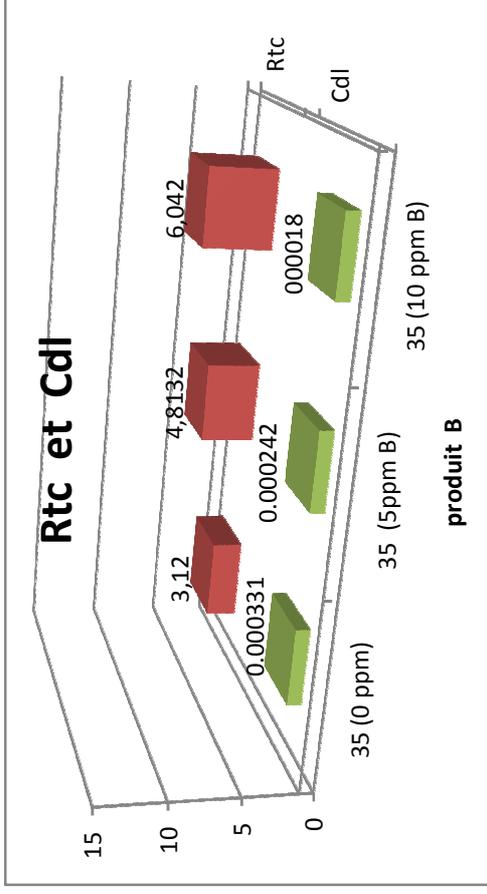
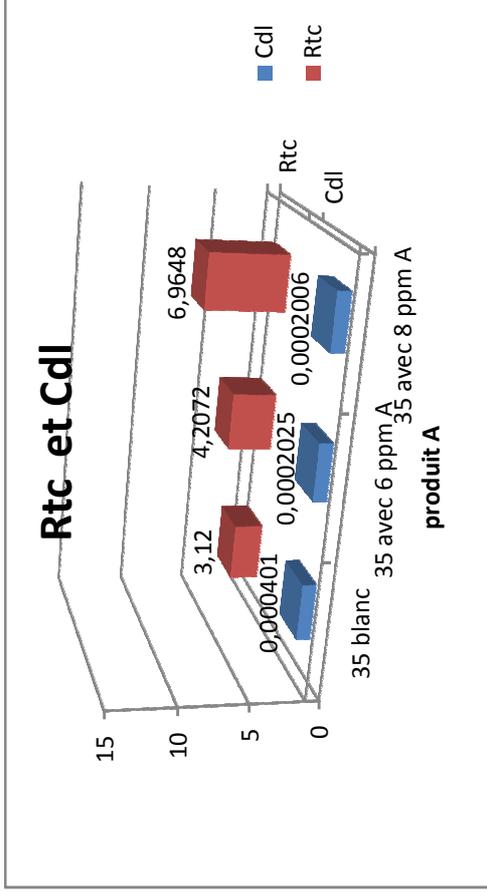


Figure III-15 : Evolution des résistances Rtc et les capacités de la double couche en fonction de la salinité et en présence de 10ppm d'oxygène dissous et avec l'injection des produit A et B.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III-3 : les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion A et B

Concentration en NaCl (g/l)	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)	Concentration en NaCl (g/l)	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Fr)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35 blanc	0,0036	3,12	0,000401	-73	-0,523	35 blanc	0,0036	3,12	0,000331	-73	-0,523
35 avec 6 ppm A	0,0036	4,2072	0,0002025	-72	-0,531	35 avec 5ppm	0,0024	4,8132	0,000242	-64	-0,436
35 avec 8 ppm A	0,0048	6,9648	0,0002006	-67	-0,468	35 avec (10 ppm)	0,0048	6,042	0,00018	-70	-0,418

Concentration en NaCl (g/l)	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
35 blanc	0,0036	3,12	0,000228	-73	-0,523
35 avec (6 et 5ppm)	0,2316	9,48	0,000164	-55	-0,343
35 (8ppm et 10ppm)	0,2244	11,6676	0,000161	-49	-0,354

III.2.3.Spectres SIE : solution à 0.35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur

Lorsque les essais ont été réalisés dans une solution de faible concentration en produit anticorrosion A et B (mélange), on observe une augmentation de la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche diminue. A la concentration maximal de 8ppm pour produit A et 10 ppm pour produit B, la résistance de transfert de charge est de 13.6676 KOhm.cm². Pour le mélange la capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration en produits anticorrosion

l'effet de B est présenté à 0.35g/l et à une grande concentration en NaCl (35 g/l) le produit B n'est pas efficace.

✓ Spectres SIE : solution à 0.35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur A

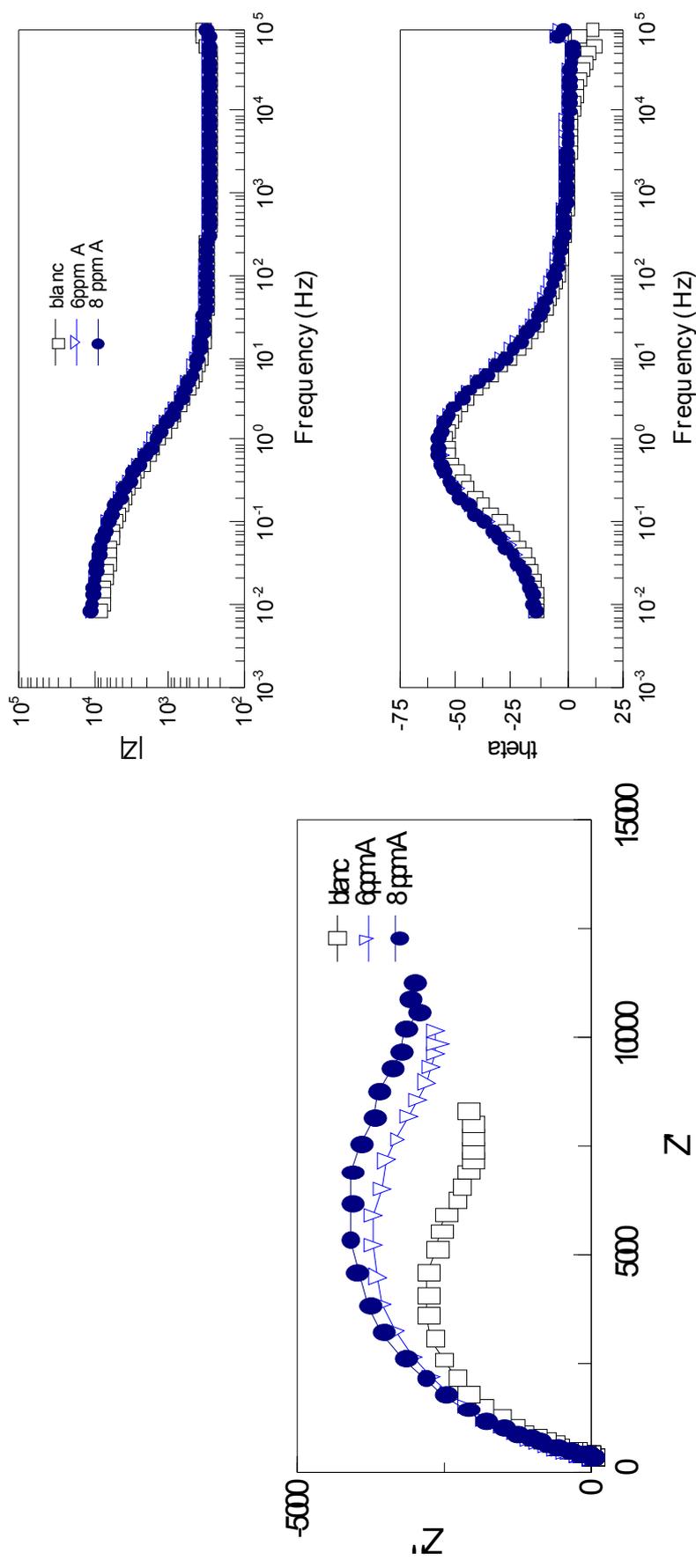


Figure III-16 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode. Salinité 0,35 g / l avec 10 ppm d'oxygène en présence de produit anticorrosion A.

Chapitre III : Résultats et interprétations

✓ Spectres SIE : solution à 0.35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur B

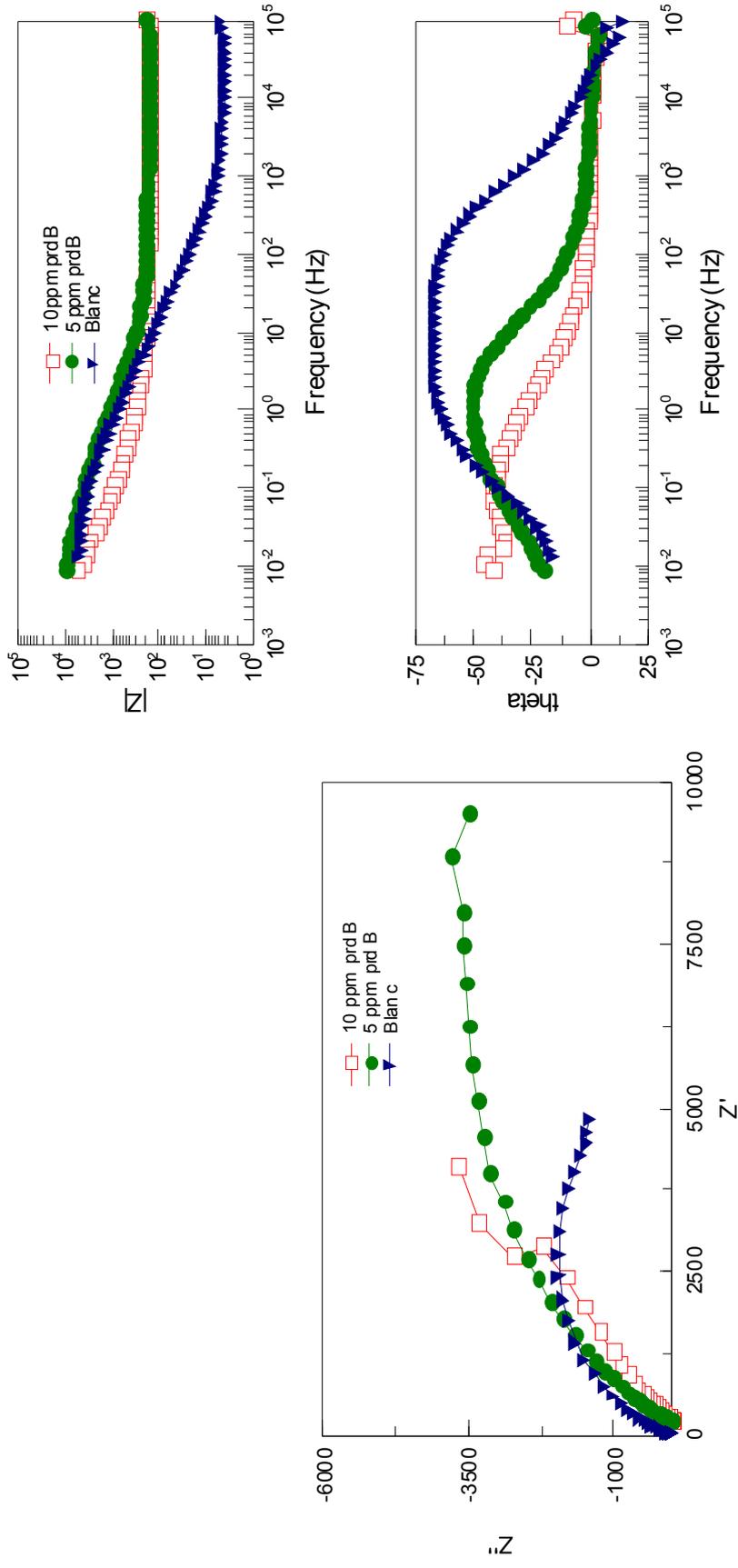


Figure III-17 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et Bode . Salinité 0,35 g / l avec 10 ppm d'oxygène en présence de produit anticorrosion B

Chapitre III : Résultats et interprétations

✓ Spectres SIE : solution à 0.35g/l de NaCl en présence d'oxygène et d'inhibiteur A et B

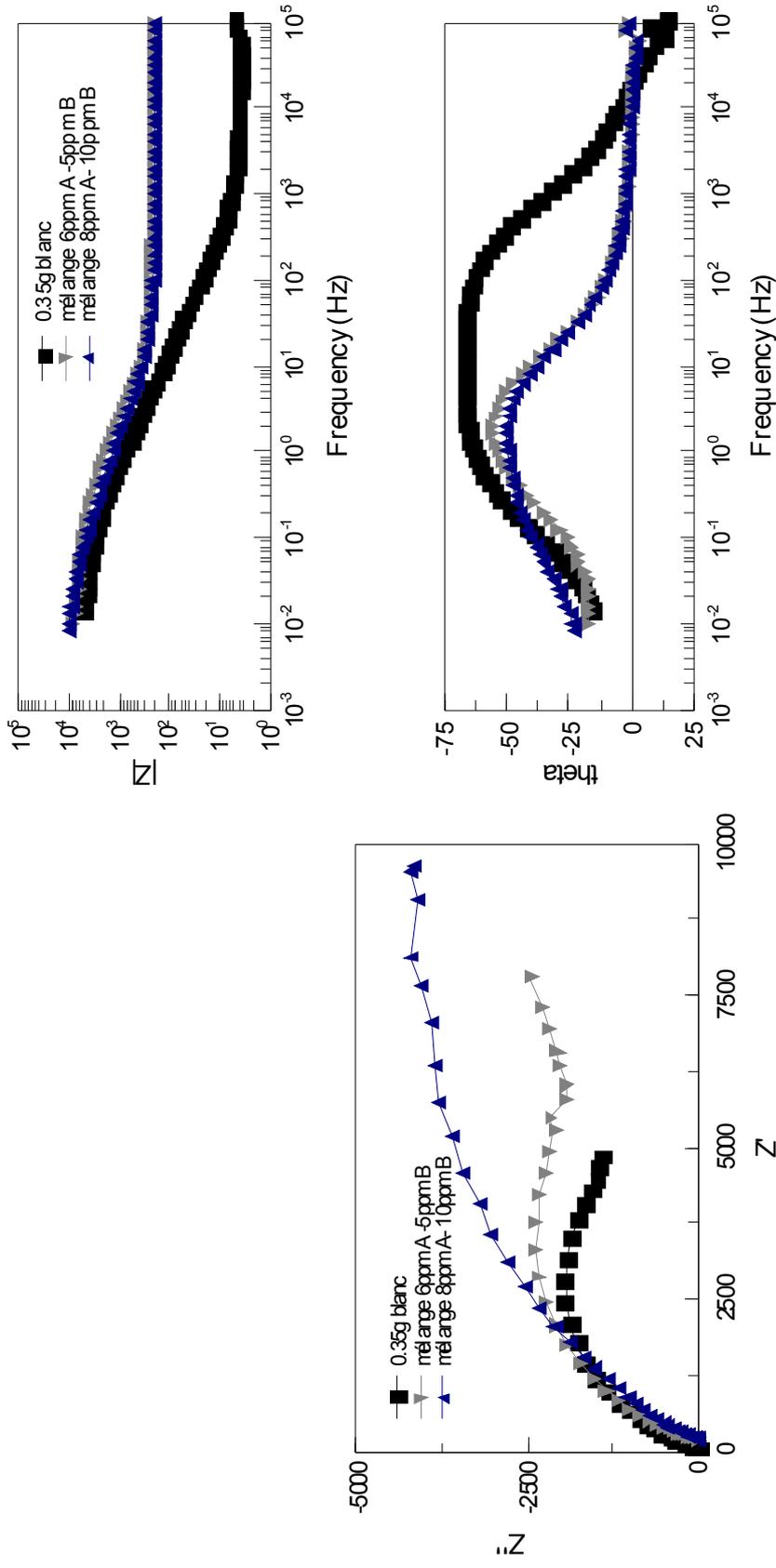


Figure III-18 : Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist et de Bode. Salinité 0.35 g / l avec 10 ppm d'oxygène en présence des produits anticorrosion A et B

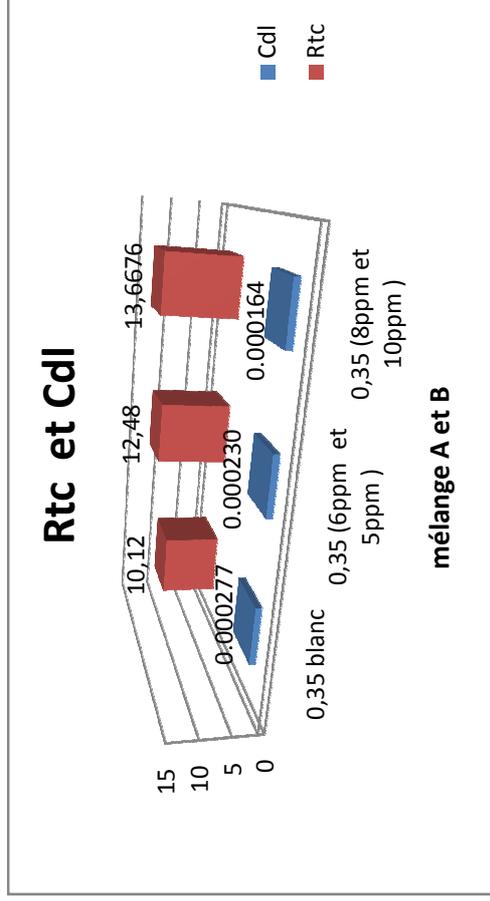
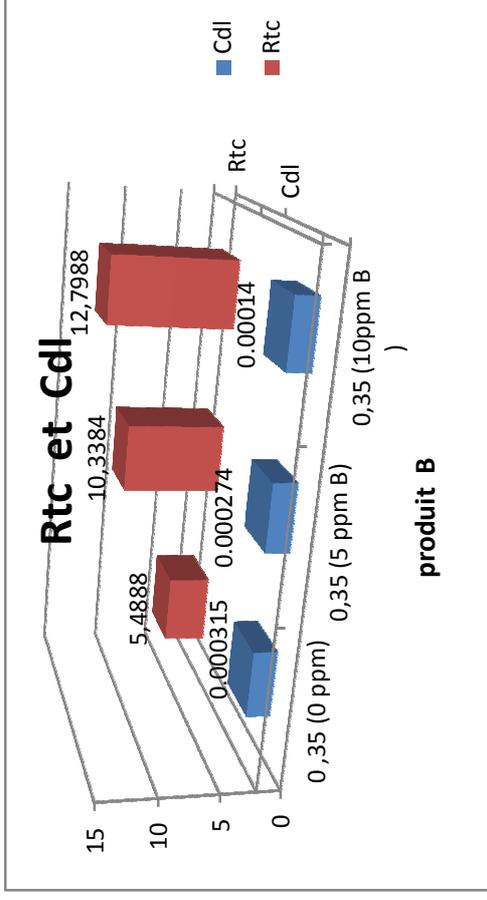
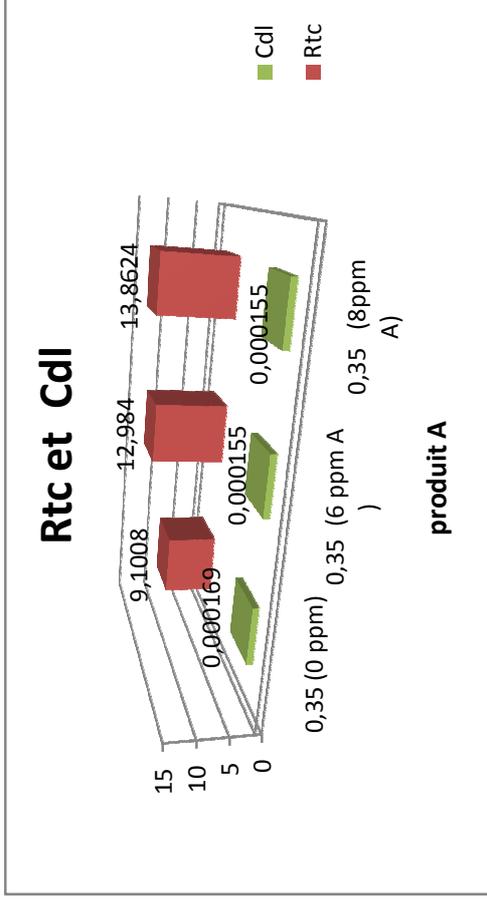


Figure III-19 : Evolution des résistances Rtc et les capacités de la double couche en fonction de la salinité et en présence de 10ppm d'oxygène dissous et en présence des produits anticorrosion A et B.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III-4. les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de 0.35 g/L de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion A et B.

Cpncentration en NaCl (g/l)	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
0,35 blanc	0,36	9,1008	0,000169	-54	-0,484
0,35 avec (6 ppm)	0,3588	12,984	0,000155	-58	-0,484
0,35 avec (8ppm)	0,3504	13,8624	0,000155	-56	-0,502

Concentration en NaCl (g/l)	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
0,35 blanc	0,2076	5,4888	0.000315	-50	-0,344
0,35 avec (5 ppm)	0,2076	11,3384	0.000274	-50	-0,345
0,35 avec (10ppm)	0,1992	12,7988	0.00014	-41	-0,345

Concentration en NaCl (g/l) + A/B	Rs (KΩ.cm ²)	Rtc (KΩ.cm ²)	C _{dl} (Farad/cm ²)	Θ (°)	E _{corr} (V/ESC)
0,35 blanc	0,0036	10,12	0.000277	-73	-0,523
0,35 (6ppm et 5ppm)	0,2316	12,48	0.000230	-55	-0,343
0,35 (8ppm et 10ppm)	0,2244	13,6676	0.000164	-49	-0,354

✓ d-Discussions

D'une manière générale, l'analyse des résultats obtenus fait ressortir les remarques suivantes :

- L'augmentation de la salinité provoque la réduction de la résistance de la solution et du transfert de charge ;
- La capacité de la double électrique, en absence d'oxygène, augmente avec l'augmentation de la salinité ;
- L'injection de produit anticorrosion A dans une solution de grande salinité augmente la résistance transfert de charge et la capacité de la double couche diminue ;
- L'injection de produit anticorrosion B dans une solution de faible salinité augmente la résistance de transfert de charge et diminue la capacité de la double couche ;
- Le mélange de produit anticorrosion augmente la résistance de transfert de charge jusqu'à 10 fois par rapport à la résistance en absence de mélange ;

III.3 . Voltamètre Cyclique

Afin d'étudier les mécanismes responsable de la corrosion de notre matériau dans les différentes solutions d'essai, des essais par voltamètre cyclique ont été réalisés respectivement dans la solution à 35g/l à 2, 6 et 10ppm d'oxygène dissous en présence et en absence de traitement par les produits anti corrosion.

✓ **a- Pour une salinité de 35g/l à 10 ppm d'oxygène dissous**

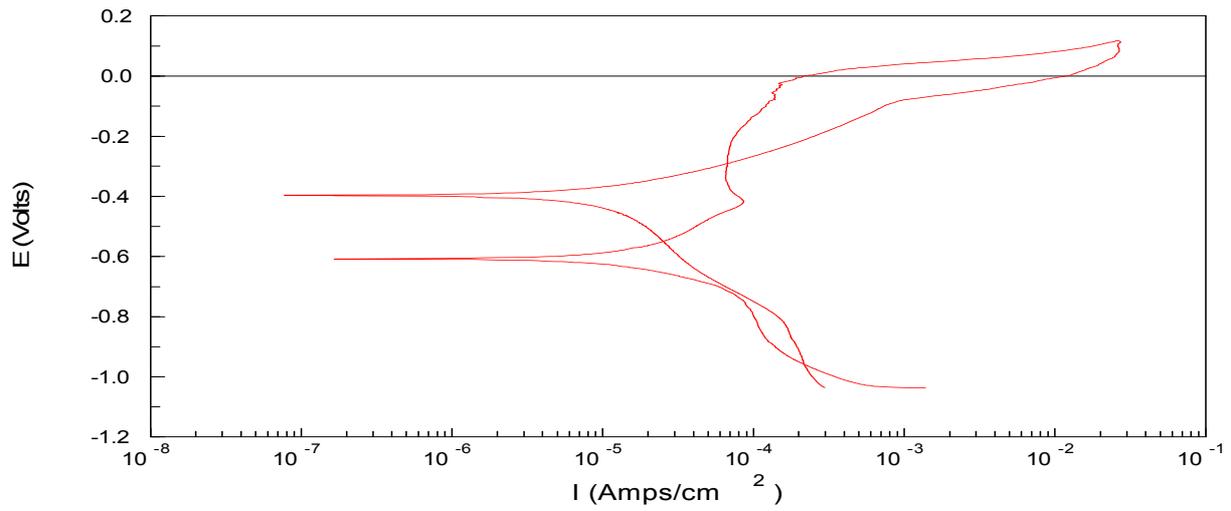


Figure III-20 : Voltampérogramme cyclique effectuées sur acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 dans la solution à 35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygéné dissous.

✓ **Pour une salinité de 0.35g/l à 10 ppm d'oxygène dissous**

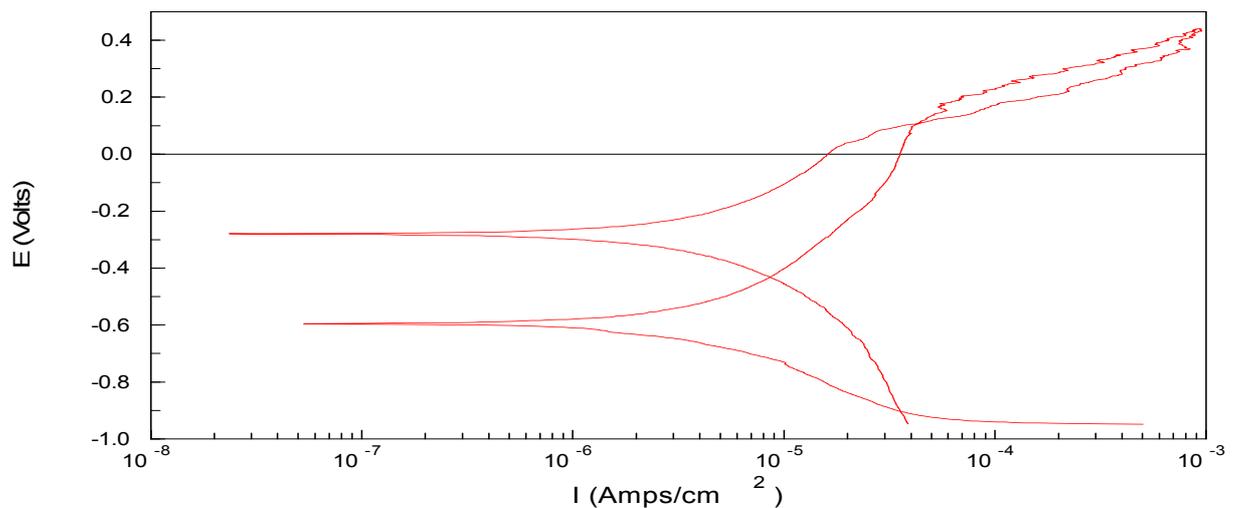


Figure III-21 : Voltampérogramme cyclique effectuées sur acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 dans la solution à 0.35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygéné dissous

Chapitre III : Résultats et interprétations

- ✓ Pour une salinité de 35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion (8 ppm A et 10 ppm B)

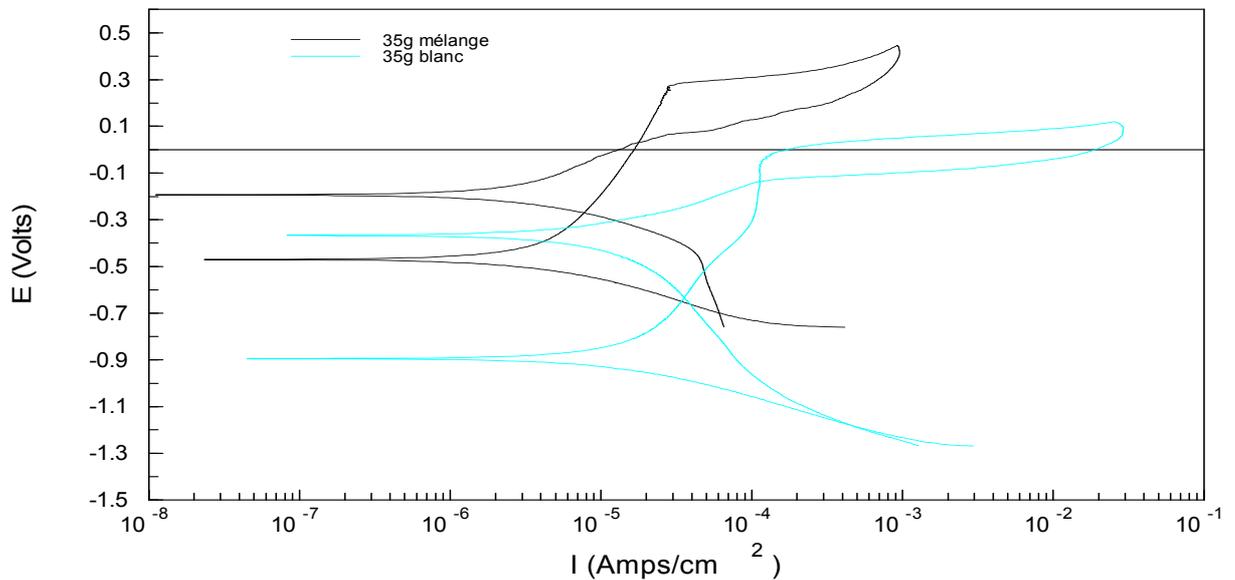


Figure III-22 : Voltampérogramme cyclique effectuées sur acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 dans la solution à 35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion A et B.

- ✓ Pour une salinité de 0.35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion (8 ppm A et 10 ppm B)

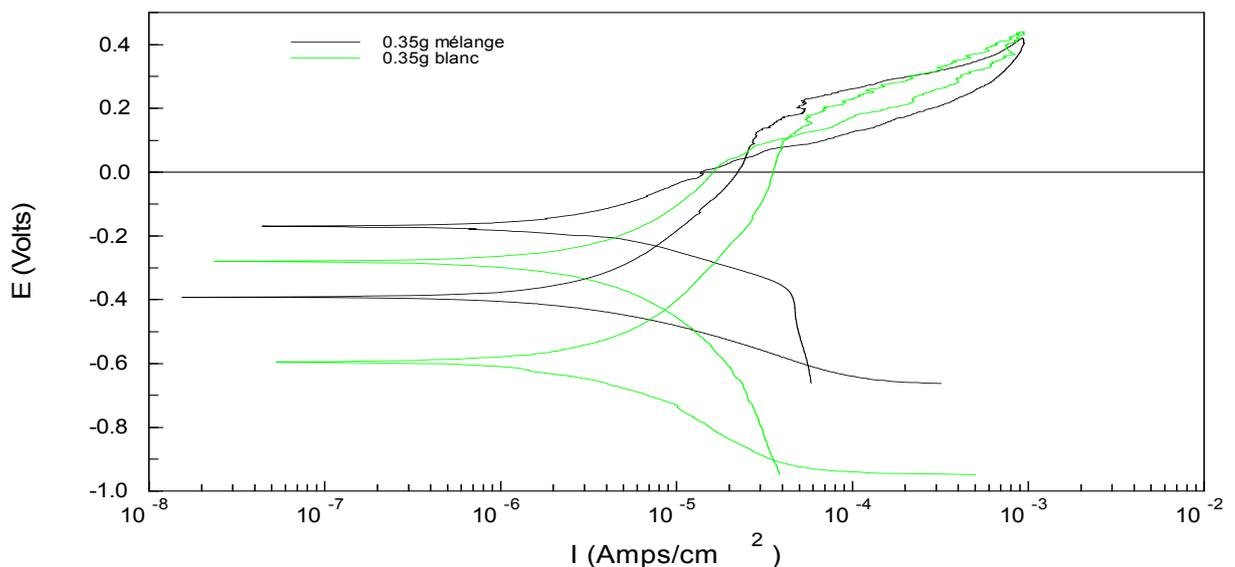


Figure III-23 : Voltampérogramme cyclique effectuées sur acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 dans la solution à 0.35g/l de NaCl à 10 ppm d'oxygène dissous en présence des produits anticorrosion A et B.

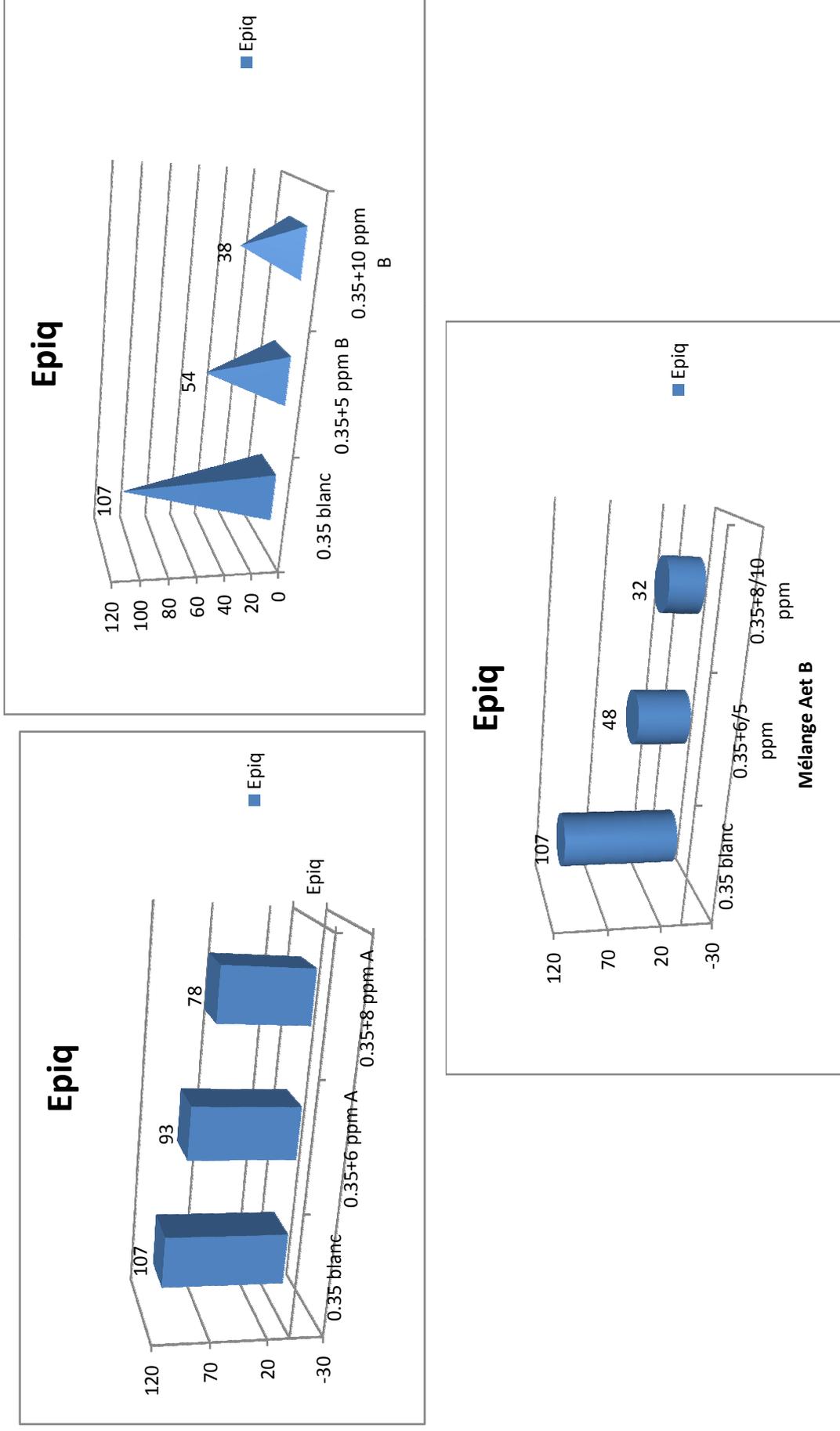


Figure III-24 : évolution du potentiel de piquration en fonction de salinité en présence des produits anticorrosion A et B.

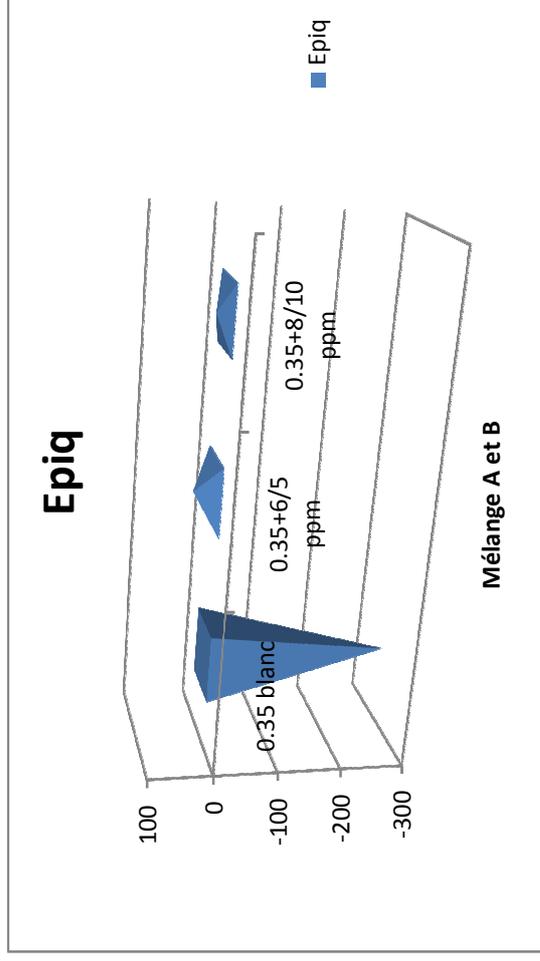
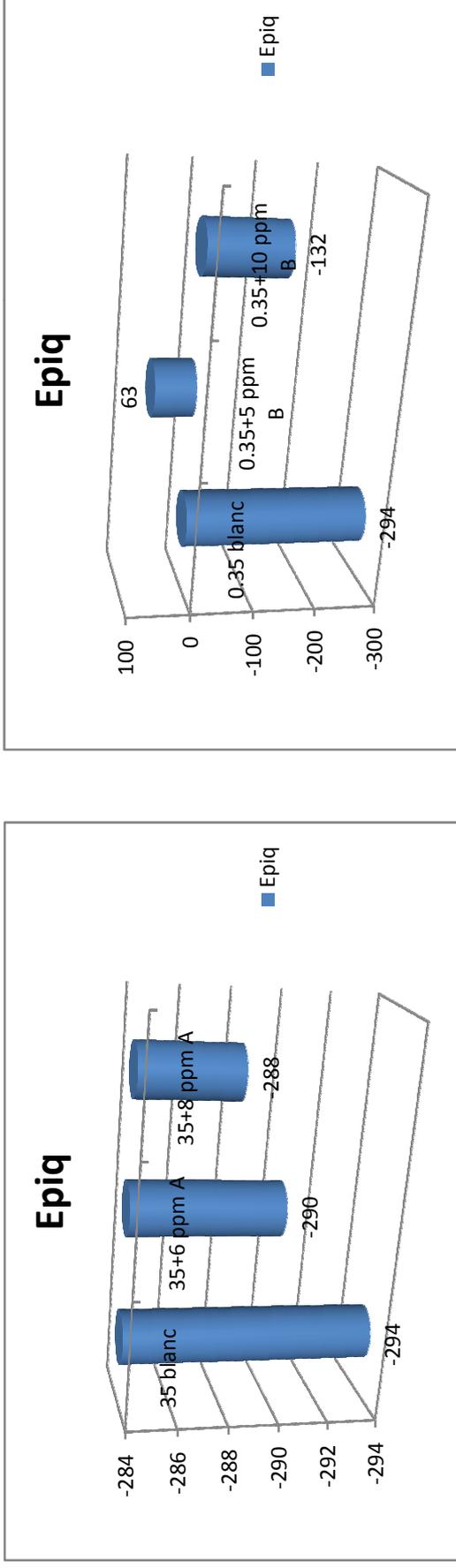


Figure III-25 : évolution du potentiel de piqûration en fonction de salinité en présence des produits anticorrosion A et B.

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III-5 : les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltamétrie cyclique dans la solution de **0.35 g/L** de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.

Salinité (g/l)	[O ₂] dissous ppm	E _{corr} (V/ESC)	i _{corr} (A/cm ²)	v _{corr} (mm/an)	β _a (v/der)	β _b (v/der)	E _{piq} (mV/ESC)
0.35 blanc	10	-0.595	1.03*10 ⁻⁵	0.081	1.06	-0.54	107
0.35+6 ppm A	10	-0.571	4.62*10 ⁻⁵	0.36	2.6*10 ⁵	-0.38	93
0.35+8 ppm A	10	-0.613	3.93*10 ⁻⁵	0.31	4.98*10 ⁴	-0.41	78
0.35+5 ppm B	10	-0.470	4.36*10 ⁻⁵	0.034	0.804	-0.136	54
0.35+10 ppm B	10	-0.475	4.25*10 ⁻⁶	0.033	0.55	-0.1212	38
0.35+6/5 ppm	10	-0.395	1.66*10 ⁻⁶	0.015	0.47	-0.16	48
0.35+8/10 ppm	10	-0.391	3.93*10 ⁻⁶	0.031	0.505	-0.81	32

Tableau III-6 : les Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de voltaampérométrie cyclique dans la solution de **35 g/L** de NaCl pour l'acier inoxydable de nuance API 410 Grade Z12C13 à 10 ppm d'oxygène dissous en présence et en absence des produits anticorrosion Aet B.

Salinité (g/l)	[O ₂] dissous ppm	E _{corr} (V/ESC)	i _{corr} (A/cm ²)	v _{corr} (mm/an)	β _a (v/der)	β _b (v/der)	E _{piq} (mV/ESC)
35 blanc	10	-0.607	8.32*10 ⁻⁵	0.664	1.03	-0.71	-294
35+6 ppm A	10	-0.544	2.02*10 ⁻⁵	0.160	0.89	-0.57	-290
35+8 ppm A	10	-0.633	1.11*10 ⁻⁴	0.881	2.20	-0.55	-288
35+5 ppm B	10	-0.470	5.38*10 ⁻⁶	0.042	1.00	-0.18	63
35+10 ppm B	10	-0.509	2.49*10 ⁻⁵	0.197	1.42	-0.48	-132
35+6/5 ppm	10	-0.459	5.30*10 ⁻⁶	0.042	0.74	-0.211	32
35+8/10 ppm	10	-0.470	5.62*10 ⁻⁶	0.044	1.04	-0.212	16

b-Interprétation

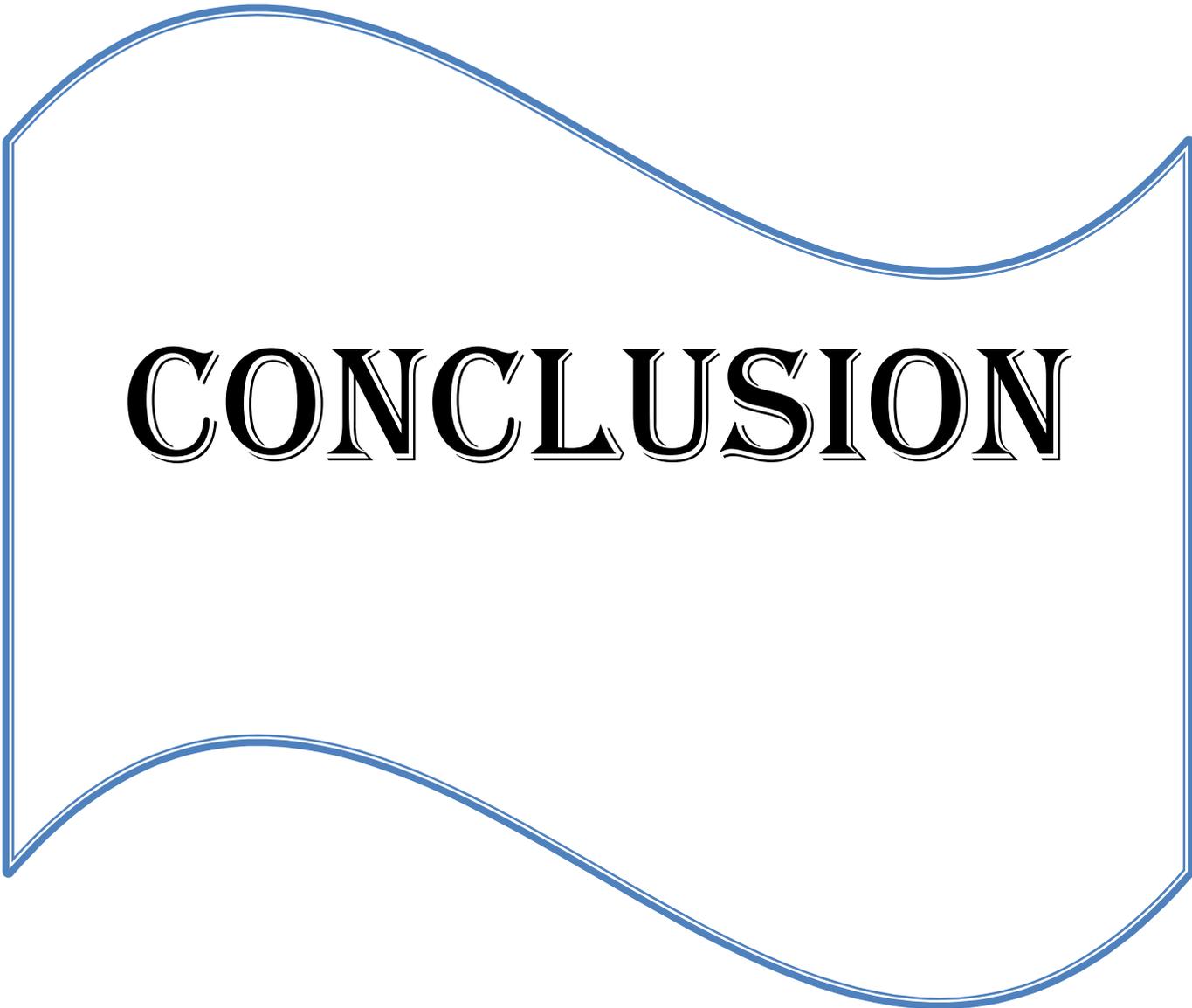
Les différents Voltampérogrammes cycliques pour chaque électrolyte ont été obtenus en imposant un balayage de 5mV/s de $-0.25 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ jusqu'à une surtension anodique conduisant à une densité de courant égale à $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ puis retour au potentiel initial.

Les voltammogrammes obtenus dans les solutions sans oxygène dissous sont proposés à titre de référence

Les courbes voltamétriques tracées en présence de l'oxygène dissous décrivent des allures différentes à 35g/l de NaCl et à 10 ppm en oxygène dissous. Un plateau anodique est observé au retour du deuxième cycle. L'évolution du courant est caractéristique de la corrosion active de l'acier (piqûration).

Après injection des différents produits de traitement, les essais conduits à la formation d'une couche protectrice très efficace, puisque les densités de courant décroissantes sont obtenus au cours des quatre cycles ((Figure III-29. (35g/l mélange et blanc). Dans ce cas, la quantité d'inhibiteur ajoutée permet de réduire la formation d'oxydes suite à la formation du film d'inhibiteur. Sachant que l'acier est inoxydable de grade API 410 Z12C13.

On peut remarquer que l'ajout des différentes concentrations de produit anticorrosion (oxygen scavenger et inhibiteur de corrosion) déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et conduit à une diminution dans les densités de courant. On remarque l'apparition d'un grand domaine de passivation anodique en présence des deux produits de traitement.



CONCLUSION

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés des inhibiteurs de corrosion en vue de protéger l'acier inoxydable Z12C13, utilisé dans les champs gaziers, vis-à-vis de la corrosion. L'action d'inhibitrice des deux inhibiteurs de corrosion A et B a été suivie par des mesures électrochimiques.

L'étude a été réalisée dans différentes salinités et en présence de différents taux en oxygène dissous. Les mesures ont été réalisées par des techniques électrochimiques (mesure de potentiel à circuit ouvert, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltaampérométrie cyclique).

Les essais réalisés dans les différentes salinités et différents taux en oxygène dissous ont montré que le potentiel à circuit ouvert a tendance à se déplacer vers des valeurs moins négatives avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissous et de la salinité du milieu. La concentration du milieu et la teneur en oxygène dissous agissent sur le potentiel de piqûration. En effet, l'augmentation de la concentration en oxygène dissous et du milieu est accompagnée par l'anoblissement du potentiel de piqûration de l'acier inoxydable Z12C13. En effet, nous avons montré que le potentiel de piqûration dépendait de la concentration en oxygène dissous et du milieu. Le potentiel de piqûration est influencé par la croissance de la salinité ou l'on constate l'apparition des potentiels négatifs à la salinité de 35 g/l. Concernant la performance, les résultats obtenus montrent que l'inhibiteur A est meilleur dans les milieux de salinité élevée. Cependant, l'inhibiteur B est plus performant en présence des faibles salinités.

Sans inhibiteurs de corrosion dans les solutions, l'influence des ions chlorures sur la corrosion de l'acier Z12C13 provoque une corrosion localisée et par piqûres.

L'addition de chaque inhibiteur, suivie par des mesures de polarisation potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de la technique voltaampérométrie cyclique, montre que l'inhibiteur de corrosion est de type mixte. Il modifie le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable (déplacement anodique), et protège le métal par l'effet de formation d'un film protecteur. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs électropositives à circuit ouvert avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion dans les différents milieux étudiés, indique le comportement anodique de l'inhibiteur de corrosion.

Le pouvoir protecteur par le film d'inhibiteur de corrosion formé augmente avec la croissance de la concentration en inhibiteur de corrosion.

Dans une solution de faible salinité (0.35g/l), l'inhibiteur de corrosion B présente un pouvoir protecteur élevé à la concentration de 8 ppm par rapport à l'inhibiteur de corrosion A. D'autre part, le mélange d'inhibiteur de corrosion A et B présente un pouvoir protecteur élevé par rapport aux inhibiteurs de corrosion A et B, pour une concentration de 8 ppm pour A et 10 ppm pour B.

Dans la solution de salinité de 35g/l, l'inhibiteur de corrosion B présente un pouvoir protecteur élevé à la concentration de 5 ppm par rapport à l'inhibiteur de corrosion A qui est efficace à 6 ppm. D'autre part, l'inhibiteur de corrosion A présente un pouvoir protecteur élevé par rapport à l'inhibiteur de corrosion B, efficace à 10 ppm. On constate qu'à la concentration de 8ppm, l'inhibiteur de corrosion A est moins performant.

Le mélange des deux inhibiteurs de corrosion, à cette concentration présentent un pouvoir protecteur élevé par rapport les résultats précédents.

On peut conclure que, le taux de salinité peut avoir une influence sur la performance des inhibiteurs de corrosion.

Avec la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons réussi à montrer l'effet du film protecteur d'inhibiteur de corrosion en fonction de la concentration de ce dernier. L'augmentation de la résistance de transfert de charge retarde la corrosion de l'acier inoxydable par le blocage des échanges ioniques de l'interface. Cette technique aide dans la démonstration de l'évolution du film d'inhibiteurs de corrosion en fonction de salinité et en oxygène dissous.

Les résultats obtenus permettent de quantifier le pouvoir protecteur de chaque inhibiteur de corrosion. Cette protection est obtenue à partir d'un mécanisme d'adsorption bloquant à la surface du métal renfermant des sites actifs. De ce fait, le courant de corrosion diminue.

L'effet de divers facteurs sur la performance de l'inhibiteur de corrosion, tel que la salinité et l'oxygène dissous, ont été largement étudié.

Les deux inhibiteurs de corrosion A et B, sont efficaces. Ils bloquent la dissolution métallique de l'acier inoxydable dans les milieux à étudier aux différentes concentrations.

A la fin, on peut dire que, les deux inhibiteurs de corrosion A et B choisis sont performant car ils montrent une efficacité inhibitrice élevée.

Par conséquent, cette étude nous a permis de conclure que la salinité et l'oxygène dissous possèdent un effet sur la performance d'inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable. Nous recommandons d'étaler la gamme des inhibiteurs à tester afin de sélectionner le plus efficace qui sera confirmé par un test industriel.



RÉFÉRENCES

Références bibliographiques

- [1] PUMPS & PROCESS MAGAZINE ISSUE 65 March 2010.
- [2] jean jacques ; lamoureux Précis de corrosion 1980 p16 . 21.
- [3] E. BARADAL , corrosion and protection ;springer (2004) p5.
- [4]B. Normad , B, Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique ; presses polytechnique p2 .
- [5] Gérard Béranger , Henri Mazille ; corrosion des métaux et alliages ; mécanique et phénomène ; LAVOISIER 2002.
- [6] : Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 3, 2009, p. 397-406.
- [7]. Dr. Hakim BENSABRA ; Cours de Corrosion et Protection des Métaux ;Université de JIJEL 2016.
- [8] : Crabtree et al.1999, The Compatibility of oilfield waters, Ch12, p367.
- [9] : Robert D &Richard, Drilling practice, Ch 3, p 75.
- [10]. ROCHAIX C. Electrochimie : thermodynamique, cinétique. Paris : Nathan, 1996, 239 p.
- [11] Le livre multimédia de la corrosion : INSA Lyon
http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_galvanique.htm
- [12] LIFKA, B. W., SPROWLS, D. D., A.S.T.M. Spec. Tech. Publ. U.S.A., no 516 (1972) 120.
- [13]WILSON, F. G., PICKERING, F. B., J. Iron Steel Inst. 210 (1972) 37.
- [14] HENTHORNE, M., A.S.T.M. Spec. Tech. Publ., U.S.A. no 516 (1972) 66.
- [15] L'hydrogène dans les métaux, Congrès International, Châ-tenay-Malabry, Mai 1972.
- [16] La corrosion sous tension et la fragilisation par l'hydrogène des alliages à base de fer, Colloque International, Firminy, Juin 1973.
- [17] LACOMBE, P., YANNAQUIS, N., C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. 224 (1947) 921.
- [18] LACOMBE, P., YANNAQUIS, N., Rev. Metall. 45 (1948) 68.
- [19] STREICHER, M. A., 1. Electrochem. Soc. 106 (1959) 161.
- [20] EPELBOIN, I., FROMENT, M., MOREL, P., Corros. Anticorros. 8 (1960) 383.
- [21] CORIOU, H., HURE, J., PLANTE, G., Electrochim. Acta 5 (1961) 105.
- [22] BUHLER, H. E., Werkst. Korros. 8 (1966) 661.
- [23] ©Avril 2010, ArcelorMittal – Stainless Europe. Fiche corrosion.fr. Tous les soins ont été apportés pour que les informations contenues dans cette publication soient aussi exactes que possible, mais ArcelorMittal – Stainless Europe, comme toute autre société du Groupe ArcelorMittal ne peut en garantir le caractère exhaustif ni l'absence d'erreurs. Conception et réalisation : www.agencembcom.com
- [24] Gérard Béranger , Henri Mazille ; corrosion des métaux et alliages ; mécanique et phénomène ; LAVOISIER 2002
- [25]- N. Lebozec, Thèse Docteur de l'université de Bretagne Occidentale (2000).
- [26] 'Water treatment handbook' Vol. 1-2, Degrémont, 1991
- [27] 'Industrial water conditioning', BeltsDearborn,1991
<http://www.thermidaire.on.ca/boiler-feed.html>
- [28] Read more: <http://www.lenntech.fr/applications/process/chaudiere/chaudiere/attaque-oxygene.htm#ixzz4cvoMPQrG>
- [29]- S. Payan, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux (2001).
- [30]. Ing. Florina CONSTANTIN, ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ D'INHIBITEURS DE CORROSION UTILISÉS DANS LES LIQUIDES DE REFROIDISSEMENT. thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine. Site : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0117/these.pdf>© [F. Constantin], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

- [31]- J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. *Métallurgie générale*, Masson, 329, 436(1969).
- [32] A, Cross, F, Sadeghi, R, Rateick et S, Rowan, «Hydrodynamic pressure generation in a pocketed thrust washer,» *Tribology Transaction*, vol, 56, pp, 652-662, 2013,
- [33] M, Fowell, A, Olver, A, Gosman, H, Spikes and I, Pegg, "Entrainment and inlet suction: two mechanisms of hydrodynamic lubrication in textured bearings," *Journal of Tribology*, vol, 129, pp, 336-347, 2007,
- [34] V, Brizmer, Y, Klingerman and I, Etsion, "A laser surface textured parallel thrust bearing," *Tribology Transaction*, vol, 46, pp, 397-403, 2003,
- [35] NACE, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 1, 79-80, 1965;
- [36] MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008;
- [37] ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M., Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești, 1997;
- [38] HAMER NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, *Corrosion*, NACE, 28-41, 1973;
- [39] ZAMFIR, S., VIDU, R., BRÎNZOI, V., Coroziunea materialelor metalice, Ed. Didactica si pedagogica, R.A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, 1994;
- [40]- J.C. Scully, *Corrosion Protection, principes fondamentaux*, MASSON, 121-123,125, 136(1995).
- [41]- H.H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod Paris, 204(1970).
- [42] KHALED, K. AL-QAHTANI M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 1, 150-158, 2009
- [43] BOMMERSBACH, P. –Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, *Thèse génie des matériaux*, Lyon: INSA de LYON, 154pp, Nr. 05 ISAL 0060, 2005;
- [44] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990;
- [45] Short introduction to corrosion and its control , corrosion in the metals and its prevention , national corrosion service , NPL ,2003.PP.1_9. Disponible sur http://www.npl.co.uk/lmn/docs/_basic_of_corrosion_control.pdf
- [46]- J.C. Scully, *Corrosion Protection, principes fondamentaux*, MASSON, 121-123, 125, 136(1995).
- [47]- H.H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod Paris, 204(1970).
- [48]- <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion>
- [49] : Air formation 2007. www.air_formation.com
- [50] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier>
- [51] https://fr.wikibooks.org/wiki/Technologie/Mat%C3%A9riaux/G%C3%A9n%C3%A9ralit%C3%A9s/D%C3%A9signation_normalis%C3%A9_des_aciers#cite_ref-kgf_3-0
- [52]- Murry Gay et Leveque Robert , janvier2015, métallurgie, Paris, DUNOD,400p
- [53]- Philip.A, Schweitzer, 2009, Fundamentals of metallic corrosion ,Atmospheric and media, ISBN978_0_8493_8243_7
- [54]- R.Javaherdashti, Chikezie.Nwaoha, Henri,2013, corrosion and materials in the oil and gas industries CRC Press, 701p

- [55]- M.Echardt, Lee,S.L,2004 Alloy 926Alloy31 hight Nitrogene 6-Mostailless teels for wireline application_ Requirment and performances (PN04131,Houston, TX Nace international)
- [56]- J.Charles, J.2009. Duplex stainless steel, John Wiley and sons, chapitre2,p47;114
- [57] B. Assouli , Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage Cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France).N° (02ISAL0103), (2002)45-54.
- [58] S. Payan , Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Thèse de doctorat Unive de Bordeaux , 242(2002)34-48.
- [59] L.S . Hernandez, G. Garcia, B. Delamo, R. Romagnoli, C. Lopez, Evaluation of non toxic Alkyd primers by Electrochimical Impedance Spectroscopy. Corrosion (1998), N° (303) NACE (Houston, Texas)2.
- [60] J. Wolstenholme,Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals- a review. Corrosion science, Vol. 13, (1973)521-530.
- [61] H. Zahn, Laboratory evaluation of corrosion resistance, pigments and vehicles. Corrosion-national association of corrosion engineers Vol 3, (1947)233-240.
- [62] F. Wormwell, D.M. Brasher, Electrochemical studies of protective coatings on metals, part II,Resistance and capacitance measurements on painted steel immersed in sea water, Journal of the iron and steel institute,164(1950)141-148.
- [63] M. Mekki Daouadji, Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion(2004).
- [64] Mike O'donoghue, Terry J. Aben, Clive hare, EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, N°(03057).corrosion (2003)15.
- [65] H. Mayet, Etude de la corrosion par piqure des alliages d'alluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Genie des Matériaux.Grenoble Institut National Polytechnique de Grenoble(1992). 172.
- [66] MILLET, J.P. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO, S., BERANGER, G., DERRIEN, F., MORAN, F., TACHE, G., *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 617-632, ISBN 978-2-88-074-833-3, 2010;
- [67] P. Bommerbah , Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N° (05ISAL 0060),(2005) 13-24.
- [68] Jaubert lionel, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INAS de Lyon,(2005)15-31.
- [69] S.ATHMANI ; Thèse de magister : Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion 2012 /2013

Résumé

L'étude de la corrosion par oxygène dissous des aciers inoxydables a été réalisée par immersion de ce matériau dans des solutions à différentes salinité et différent taux d'oxygène.

La caractérisation des phénomènes qui se passent à l'interface métal-solution a été réalisée par les techniques de potentiel a circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance électrochimie et voltamétrie cyclique en absence et en présence de traitement anti-corrosion par un réducteur d'oxygène et un inhibiteur de corrosion gaz.

Mots clés : oxygène dissous, corrosion inhibition, acier inoxydable, alliage de chrome, techniques électrochimiques.

Summary

In order to study the dissolved oxygen on the corrosion rate of stainless steels, we have immersed this material in solutions with different salinities and different oxygen levels.

The characterization of the phenomena occurring at the metal-solution interface was carried out by measuring the open circuit potential, the electrochemical impedance spectroscopy and the cyclic voltammetry. The effect of salinity and the dissolved oxygen were studied by the above methods.

Key words: dissolved oxygen, corrosion inhibition, stainless steel, chrome alloy, electrochemical technique

ملخص

من اجل دراسة تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ بتوفر الأوكسجين المنحل. ذات تراكيز مختلفة الملوحة و الأوكسجين المنحل و نغمس المعدن المراد دراسته في هذه الأخيرة.

تم توصيف الظواهر التي تحدث في واجهة المعدن و المحلول باستخدام تقنية الكهروكيميائية الثابتة الدارة المفتوحة و تقنية الكهربية الفولتمترية و أخرى مترددة في غياب و وجود مكافحات التآكل بواسطة مخفض الأوكسجين و مانع الغاز للتآكل.

الكلمات الرئيسية: الأوكسجين المنحل, مكافح التآكل, الفولاذ المقاوم للصدأ, كروم ومشتقاته, تقنيات الكهروكيميائية.