

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمجد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Présenté par

Mlle AICHOUNI Nour El Houda
Mlle HERZALLAH Khadidja

Thème

Corrosion et protection des alliages à base de fer en milieu acide

Soutenu le 28/10/2020

Mme. MOUSSAOUI Saida	Maitre de conférences B FS-UMBB	Promotrice
Mme. HAMDANI Souad	Maitre de conférences B FS-UMBB	Présidente
Mme. BOUDIEB Naima	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examinatrice

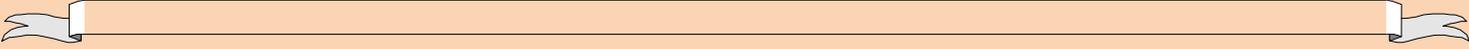
REMERCIEMENTS

Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tous d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide de l'encadrement de madame **MOUSSAOUI SAIDA**, nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous font de juger notre travail.

Nous tenons aussi remercier l'ensemble des enseignants et tout le staff administratif et pédagogique de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès.



DÉDICACE

Je Dédie ce travail avec un grand amour :

À ma précieuse maman, qui m'a toujours soutenue et m'a poussée vers l'avant, avec tendresse, ses conseils et surtout ses prières.

À mon très cher papa, qui était toujours là pour moi, avec ces encouragements et son sacrifice, afin que ne rien n'entrave le déroulement de mes études.

À mes frères adorés Souhil, Chakib, Abdnour et Yacob qui représentent pour moi un énorme soutien dans toute ma vie.

À ma meilleure amie Mayssa qui représente un énorme encouragement pour moi.

À toute ma famille, mes amis, mes proches et les gens qui m'aiment et me veulent du bien.

Sans oublier ma cher binôme Houda qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

Puisse Allah vous donne, santé, bonheur et succès,

KHADIDJA.



Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents pour leur soutien indéfectible et sans limites, merci de m'avoir donné avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protègent et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

À mes chères sœurs Chaimaa et Manel pour leur encouragement permanent, leur soutien moral et leur présence.

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À ma chère binôme Khadidja et à toute sa famille.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

HOUDA.

Résumé

Le comportement électrochimique à la corrosion des aciers et des alliages synthétiques ternaires qui ont été sélectionnés dans les différentes familles du de la projection de la nappe liquidus dans l'angle riche en fer du système FeTiC, a été étudié, en milieu acide, par la résistance de polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), polarisation potentiodynamique (Tafel) et la méthode de gravimétrie.

Les résultats obtenus ont montré que la présence du chrome ou du titane, dans la composition de certains alliages, augmente la résistance à la corrosion de ces derniers. D'autre part, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Mots clés :

Corrosion, inhibiteur, méthodes électrochimiques, résistance de polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique, Tafel, gravimétrie, microscopie optique.

Abstract:

The electrochemical corrosion behavior of steels and ternary synthetic alloys which have been selected from the different families of the projection of the liquidus sheet in the iron-rich angle of the FeTiC system has been studied, in an acidic medium, by the linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization (Tafel) and the method of gravimetry.

The results obtained have shown that the presence of chromium or titanium, in the composition of certain alloys, increases the corrosion resistance of the latter. On the other hand, the inhibitory effectiveness increases with increasing inhibitor concentration.

Keywords :

Corrosion, inhibitor, electrochemical methods, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy, Tafel, gravimetry, optical microscopy.

نبذة مختصرة :

تمت دراسة سلوك التآكل الكهروكيميائي للفلولاذ والسبائك الاصطناعية الثلاثية التي تم اختيارها من العائلات المختلفة لإسقاط الصفيحة السائلة في الزاوية الغنية بالحديد لنظام FeTiC, في وسط حمضي , بواسطة مقاومة الاستقطاب الخطي مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية (EIS) الاستقطاب الديناميكي الصخري (التافل) و طريقة قياس الجاذبية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن وجود الكروم أو التيتانيوم ، في تكوين سبائك معينة ، يزيد من مقاومة التآكل لهذه الأخيرة. من ناحية أخرى ، تزداد الفعالية المثبطة مع زيادة تركيز المثبط.

الكلمات المفتاحية :

التآكل ، المانع ، الطرق الكهروكيميائية ، مقاومة الاستقطاب الخطي ، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية ، التافل ، الجاذبية ، الفحص المجهرى البصري.

Liste des abréviations

- **SIE** Spectroscopie d'impédance électrochimique.
- **OCP** Suivi du potentiel en circuit ouvert.
- **RP** Résistance de polarisation.
- **EI** Efficacité inhibitrice.
- **I_{corr}** Densité de courant de corrosion.
- **E_{corr}** Potentiel de corrosion.
- **Ba** Pente de tafel anodique.
- **Bc** Pente de tafel cathodique.
- **ϵ_{corr}** Taux de corrosion.

Sommaire

- REMERCEMENT	
- DEDICACE	
- Résumé	
- Liste des abréviations	
- Liste des figures	
- Liste des tableaux	
- Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralité

I.1. Définitions.....	3
I.2. L'origine de la corrosion.....	3
I.3. Type de corrosion.....	4
I.3.1. Corrosion chimique (sèche)	4
I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)	4
I.3.3. Corrosion électrochimique (humide)	4
I.4. Les formes de la corrosion.....	5
I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	5
I.4.2. Corrosion localisée.....	6
• Corrosion galvanique.....	6
• Corrosion par piqûre.....	6
• Corrosion érosion.....	7
• Corrosion Caverneuse.....	7
• Corrosion inter granulaire.....	7
• Corrosion sélective.....	7
• Corrosion sous contrainte (CSC)	7
I.5. Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion.....	8
I.5.1. Effet de la température.....	8
I.5.2. Effet de l'acidité.....	8
I.5.3. Régime hydrodynamique.....	8
I.5.4. La salinité.....	9
I.6. La cinétique de corrosion.....	9
I.7. Réalisations des courbes de polarisation	10
I.8. Moyen de lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	12
I.8.1. Définition d'un inhibiteur.....	12
I.8.2. Propriétés d'un inhibiteur.....	12
I.8.3. Les classes d'inhibiteurs.....	12
I.8.4. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	12
I.8.4.1. Les inhibiteurs organiques.....	12
I.8.4.2. Les inhibiteurs minéraux.....	13
I.8.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	13
I.8.5.1. Le rôle des amines.....	14
I.8.5.1.1. Les amines filmantes.....	14

I.8.5.1.2. Les amines neutralisantes.....	14
I.8.5.2. Le rôle des acides carboxyliques : un effet complexant.....	15
I.8.6. Mécanismes d'action électrochimique.....	15
I.8.7. Mécanismes d'action inter-faciale.....	16
a. Adsorption des molécules à la surface métallique.....	16
b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	17
I.8.8. Pouvoir protecteur des films formés.....	17
I.9. Les matériaux ferreux	17
I.9.1. définition d'un acier.....	17
I.9.2. Classification	17
I.9.2.1. Classification selon leurs domaines d'utilisation.....	17
I.9.2.1.1. Aciers d'usage général.....	17
I.9.2.1.2. Aciers de traitement thermique.....	18
I.9.2.1.3. Aciers à outils.....	18
I.9.2.1.4. Aciers inoxydables.....	18
I.9.2.2. Classification selon leurs duretés (teneur en carbone).....	18
I.9.3. les alliages de fer-carbone.....	18
Variétés allotropique et magnétique du fer.....	18
I.9.4. Les différentes phases du système Fer-Carbone	19
I.9.4.1. La ferrite α	19
I.9.4.2. La ferrite δ	19
I.9.4.3. L'austénite γ	19
I.9.4.4. La cémentite (Carbone de fer Fe_3C).....	19
I.9.4.5. La perlite.....	19
I.9.5. Les éléments d'addition.....	20
Le titane.....	20
Les carbures de titane.....	21
I.9.6. Diagramme d'équilibre Fer-Carbone.....	21
I.9.6.1. Diagramme stable- diagramme métastable.....	21

Chapitre II : Méthodes d'études et protocole expérimentaux

II.1. Introduction.....	23
II.2. Techniques d'essais électrochimiques.....	23
II.2.1. Méthode gravimétrique.....	23
II.2.2. Techniques électrochimiques.....	23
II.2.1. Techniques stationnaires.....	24
II.2.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open Circuit Potentiel).....	24
II.2.2.1.2. Courbe de polarisation.....	25
II.2.2.1.3. Méthode des droites de Tafel (Polarisation potentiodynamique).....	26
II.2.2.1.4. Technique de polarisation linéaire.....	27
Principe.....	27
Détermination de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion par la méthode de la résistance de polarisation.....	28
II.2.2.2. Techniques transitoires.....	28
II.2.2.2.1. Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie.....	28
II.2.2.2.2. La méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie.....	28

II.2.2.2.3. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	29
II.3. Méthodes d'analyses microstructurale.....	29
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electronic Microscopy (SEM)	30
II.3.2. La diffraction de rayon X	30
II.4. Dispositifs expérimentaux	31
II.4.1. Appareillages électrochimiques	31
II.4.1.1. La chaîne électrochimique.....	31
II.4.1.2. La cellule électrochimique.....	32
Electrode de travail.....	33
Contre électrode	33
Polissage	34

Chapitre III: Corrosion des alliages base fer en milieu acide

III.1. Effet de température et de la microstructure sur la corrosion d'une série d'alliages Fe-xTi-yC, au contact d'une solution normale d'acide sulfurique.....	35
III.1.a. Comparaison du comportement électrochimique des quatre alliages Fe-xTi-yC dans H ₂ SO ₄ 1N à 25°C.....	35
III.1.b. Effet de température [25, 35, 45 et 55 °C].....	39
III.1.c. Conclusion.....	39
III.2. Etude métallurgique et électrochimique de l'acier au carbone X52 et inoxydable Duplex dans un milieu réel.....	39
III.3. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	43
III.3.a. L'étude en absence de l'inhibiteur de corrosion.....	43
III.3.b. L'étude en présence de l'inhibiteur de corrosion.....	46
III.4. Etude physicochimique de l'inhibition de corrosion d'un acier de carbone en milieu acide sulfurique.....	47

Liste des figures

Figure I.1 : La nature des paramètres dus à la corrosion.....	3
Figure I.2 : Morphologie de la corrosion.....	5
Figure I.3 : Corrosion uniforme.....	5
Figure I.4 : Corrosion localisée.....	6
Figure I.5 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	6
Figure I.6 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	6
Figure I.7 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	7
Figure I.8 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl.....	7
Figure I.9 : Fissures de CSC.....	8
Figure I.10 : Diagramme d'Evans permettant la détermination du courant et du potentiel de corrosion pour une électrode mixte (zinc plongeant dans une solution aqueuse de NaCl aérée). Les droites sont obtenues dans l'approximation de Tafel (fortes surtension).....	10
Figure I.11 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.....	11
Figure I.12 : 4 formes de courbes de polarisation.....	11
Figure I.13 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	16
Figure I.14 : Transformation allotropique du fer.....	19
Figure I.15 : Illustration schématique des principaux constituants du système Fe ₃ -C.....	20
Figure I.16 : Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe-Fe ₃ C.....	22
Figure II.1 : Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert.....	24
Figure II.2 . Courbe intensité –potentielle : $i=f(E)$	25
Figure II.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel.....	26
Figure II.4 : Courbe de polarisation linéaire.....	27

Figure II.5 : Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent.....	29
Figure II.6 : Schéma du Montage électrochimique utilisé.....	32
Figure II.7 : Potentiostat / galvanostat.....	32
Figure II.8 : Cellule de mesure électrochimique et ces électrodes.....	33
Figure II.9 : Schéma d'une électrode de travail.....	33
Figure II.10 : Polisseuse utilisé.....	34
Figure III.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique des quatre alliages ternaires dans une solution d'H ₂ SO ₄ 1N à 25°C.....	36
Figure III.2 : Courbes de polarisation linéaire des quatre alliages immergés dans une solution d'h ₂ SO ₄ 1N à 25°C.....	37
Figure III.3 : Diagrammes de : (a) de Nyquist et (b) Bode relatifs aux quatre alliages immergés dans H ₂ SO ₄ 1N aéré à 25°C	38
Figure III.4 : Micrographies MEB de l'acier DUPLEX : a) Echantillon immergé dans une solution corrosive (grossissement 100) ; b) échantillon immergé dans une solution corrosive (grossissement 1000) ; c) échantillon immergé dans une solution traitée par inhibiteur.....	41
Figure III.5 : Diagrammes d'impédance : (a) de l'acier duplex dans une solution d'eau de forage en présence de l'inhibiteur ; (b) de l'acier X52 dans une solution d'eau de forage en présence de l'inhibiteur.....	42
Figure III.6 : Courbes de polarisation de l'acier N80 dans NaCl pour deux différentes concentrations (échelle logarithmique).....	44
Figure III.7 : L'état de surface de l'acier N80 dans HCl 5% après 120 heures d'immersion..	45
Figure III.8 La formule développée de DCHDS.....	48
Figure III.9 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la Concentration et du temps d'immersion à 20°C.....	50
Figure III.10 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier S9Mn28K en milieu H ₂ SO ₄ 0.5M à différente concentration de l'inhibiteur (DCHDS).....	51
Figure III.11 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence de l'inhibiteur DCHDS à différentes concentrations à 20°C.....	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.....	13
Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de résistance de polarisation linéaire, pour les quatre alliages ternaires dans H ₂ SO ₄ 1N à 25°C.....	37
Tableau III.2 : les caractéristiques de l'eau de forage.....	40
Tableau III.3 : La composition chimique de l'acier N80 (en % massique).....	43
Tableau III.4 : Résultats de la polarisation de l'acier N80.....	45
Tableau III.5 : les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion.....	46
Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques, taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteur dans HCl 5%.....	46
Tableau III.7 : Composition chimique de l'acier S9Mn28K.....	47
Tableau III.8 : Influence de la concentration du composé DCHDS sur l'efficacité inhibitrice à T= 20,30 et 40°C.....	48
Tableau III.9 : Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H ₂ SO ₄ 0,5M contenant les différentes concentrations en inhibiteurs DCHDS.....	50
Tableau III.10 : Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs DCHDS.....	52

Introduction Générale

Introduction générale

Dans l'industrie pétrolière et spécialement la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

En matière de protection, Il est primordial de connaître au mieux, le milieu aqueux environnant et les caractéristiques microstructurales du matériau considéré et de proposer les conditions optimales d'utilisation d'un alliage donné dans un milieu donné.

Pour notre mémoire, nous avons cité les aciers et les fontes auxquels très souvent sont ajoutés des éléments métalliques ou non métalliques, afin d'améliorer leurs performances mécaniques et chimiques particulièrement leur résistance à la corrosion. Aussi, notre choix s'est porté sur des alliages synthétiques ternaires qui ont été sélectionnés dans les différentes familles du diagramme de projection de la nappe liquidus dans l'angle riche en fer du système FeTiC.

En agissant sur le milieu, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées à ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Dans notre mémoire, on s'est intéressé à l'étude du comportement à la corrosion de certains matériaux base fer ; des alliages synthétiques ou industriels dans des milieux agressifs en absence et en présence des inhibiteurs de corrosion.

Introduction Générale

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion (son origine, ses types..) et aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux, soulignant ainsi, les rôles essentiels joués respectivement, dans l'inhibition, par l'acide carboxylique et l'amine tertiaire, également une petite présentation des alliages fer-carbone.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Le 3ème chapitre présente le résumé des études qui ont été portées sur la corrosion des métaux ferreux, il s'agit de 3 mémoires de fin d'étude et une partie de thèse de doctorat :

- **Effet de température et de la microstructure sur la corrosion d'une série d'alliages Fe-xTi-yC, au contact d'une solution normale d'acide sulfurique,**
- **Etude métallurgique et électrochimique de l'acier au carbone X52 et inoxydable Duplex dans un milieu réel,**
- **Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion,**
- **Etude physicochimique de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique.**

Chapitre I Généralités sur la corrosion

I.1. Définition :

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement, qui implique une consommation du métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif.

En général, l'origine de la corrosion est la formation d'une pile électrochimique, qui se forme lorsqu'il y a une différence de potentiel entre deux parties à la surface du métal. Ainsi, la surface de l'acier est constituée de multitude de micro-piles constituées de zones anodiques et de zones cathodiques.

I.2. L'origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.),
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)

Donc, on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant (**figure I.1**).

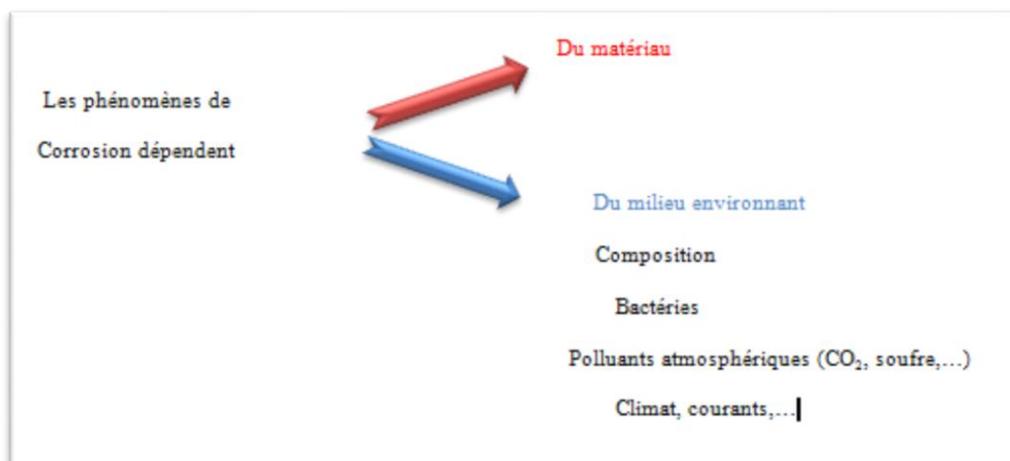


Figure I.1 : La nature des paramètres dus à la corrosion.

I.3. Les types de corrosion:

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui se trouve autour de métal, on peut déterminer :

I.3.1. Corrosion chimique (sèche) :

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

La réaction qui se produit est de la forme :



I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne) :

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

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

I.3.3. Corrosion électrochimique (humide) :

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant.

Anode = électrode où se produit la réaction d'oxydation (dissolution du métal), ou le courant passe du métal vers la solution.

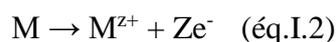
Cathode = électrode où se produit la réaction de réduction (déposition à la surface du métal), ou le courant passe de la solution vers le métal.

Elles peuvent :

- prendre naissance simultanément en différents points dans un même métal ou d'un alliage.
- être deux métaux ou alliages différents (corrosion galvanique).

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

- Une réaction d'oxydation :



Réaction anodique, pôle (-), avec perte d'électrons.

- Une réaction de réduction :



Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Réaction cathodique, pole (+), avec gain d'électrons.

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion.

I.4. Les formes de la corrosion :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (Figure I.2).

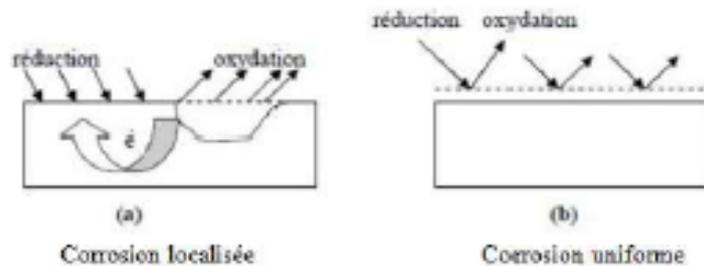


Figure I.2 : Morphologie de la corrosion.

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins (Figure I.3).

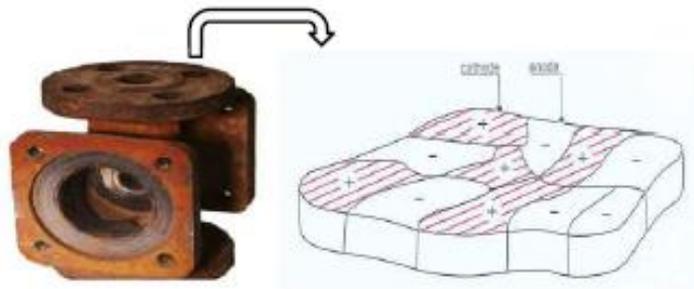


Figure I.3 : Corrosion uniforme.

I.4.2. Corrosion localisée :



Figure I.4 : Corrosion localisée.

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types, dont nous citons quelques uns :

➤ Corrosion galvanique :

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Figure I.5).

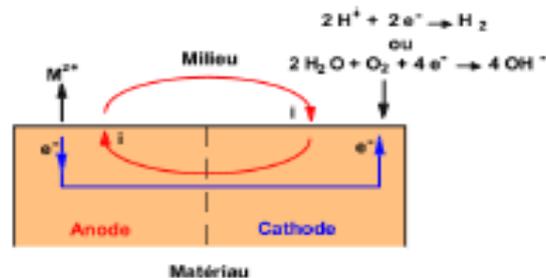


Figure I.5 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

➤ Corrosion par piqûre :

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- (Figure I.6).



Figure I.6 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.

➤ Corrosion érosion :

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (Figure I.7).

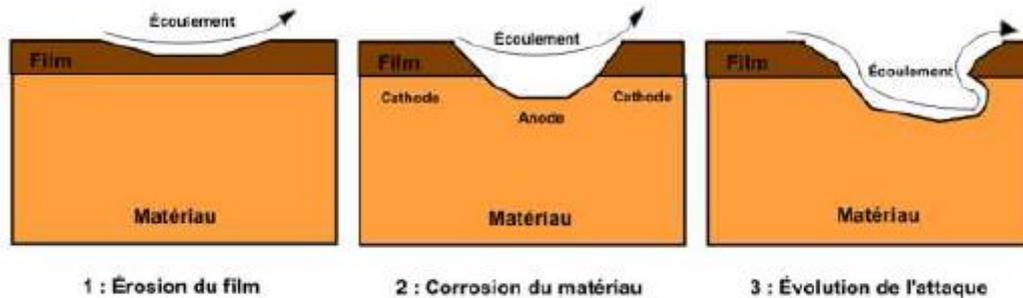


Figure I.7 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

➤ Corrosion inter granulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion (Figure I.8).

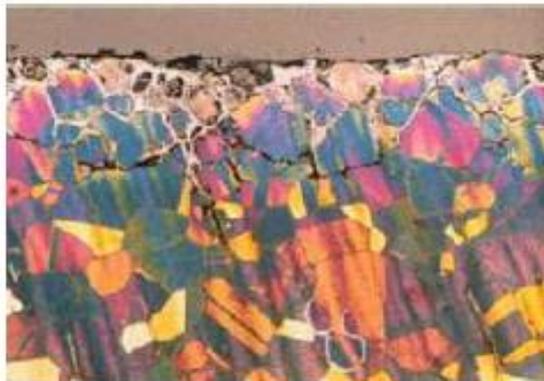


Figure I.8 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.

➤ Corrosion sous contrainte (CSC) :

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension-mécanique et d'un milieu corrosif (Figure I.9).



Figure I.9 : Fissures de CSC.

I.5. Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle de l'O₂.

I.5.1. Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

I.5.2. Effet de l'acidité :

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

I.5.3. Régime hydrodynamique :

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

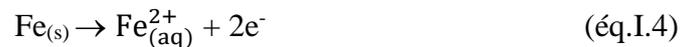
I.5.4. La salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

I.6. Cinétique électrochimique de la corrosion (cas d'une électrode mixte) :

C'est par exemple le cas de la corrosion du fer dans une solution aqueuse de NaCl aérée. Dans ce cas, deux demi-réactions électrochimiques différentes se déroulent simultanément sur l'électrode :

Une demi-réaction anodique ($i_{a,Fe}$) qui correspond à l'oxydation du fer :



une demi-réaction cathodique (i_{c,O_2}) correspondant à la réduction de dioxygène dissous :



Au potentiel de corrosion (ou potentiel d'abandon), $E = E_{corr}$ et $i = 0$.

On a donc :

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,O_2} = 0 \quad (\text{éq.I.6})$$

Il se dissout autant de moles de fer qu'il se réduit de moles de dioxygène dissous. Si on applique une polarisation $\pi = (E - E_{corr})$ à l'électrode, un courant anodique ($si\pi > 0$) traversera l'électrode. En utilisant la loi de Bütler- Völmer qui permet de décrire le comportement de l'électrode mixte, on aura alors :

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,O_2} = i_{corr} [\exp(\pi/\beta_{a,Fe}) - \exp(-\pi/\beta_{c,O_2})] \quad (\text{éq.I.7})$$

Où :

i : Densité de courant.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion.

$i_{a,Fe}$: Densité de courant pour la demi réaction anodique.

i_{c,O_2} : Densité de courant pour la demi réaction cathodique.

π : Polarisation d'électrode.

$\beta_{a,Fe}$: Coefficient anodique de Tafel.

β_{c,O_2} : Coefficient cathodique de Tafel.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Suffisamment loin de l'équilibre, l'un des deux termes de l'équation devient négligeable devant l'autre. La représentation de $\text{Log } i$ en fonction du potentiel, appelée diagramme d'Evans, fait alors apparaître deux droites (figure I.10). L'intersection de ces deux droites permet la détermination d' i_{corr} .

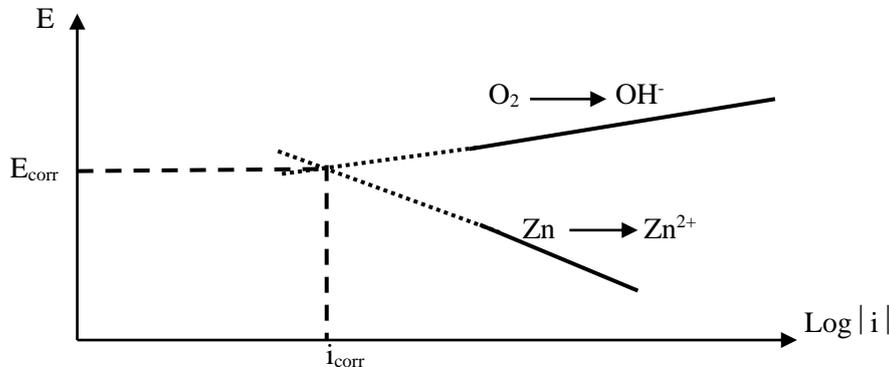


Figure I.10 : Diagramme d'Evans permettant la détermination du courant et du potentiel de corrosion pour une électrode mixte (zinc plongeant dans une solution aqueuse de NaCl aérée). Les droites sont obtenues dans l'approximation de Tafel (fortes surtension).

I.7. Réalisations des courbes de polarisation :

Pour réaliser les courbes de polarisation, on utilise un générateur électrique appelée potentiostat /galvanostat. Selon la méthode employée, contrôle du courant ou contrôle du potentiel on obtient respectivement :

Des courbes de polarisation galvanostatiques : $E = f(I)$ ou Des courbes de polarisation potentiostatiques : $I = f(E)$.

Pour déterminer les courbes potentiostatiques l'appareil fonctionne comme un potentiostat. Il délivre une tension sur une électrode de travail à étudier (w), positive ou négative, par rapport une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire (CE).

La densité du courant :

$$i = \frac{I}{A} \text{ (A.cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{éq.I.8})$$

i : courant

I : densité de corrosion

A : la surface

Pour déterminer les courbes galvanostatiques, l'appareil fonctionne comme galvanostat. C'est une source de courant qui permet d'imposer un courant constant sur l'électrode de travail. La technique galvanostatique s'avère plus intéressante dans le cas où le rapport (di/dE) est élevé. En effet ils existent d'autres types de courbes de polarisation, il s'agit, par exemple, des courbes de polarisation potentiodynamiques et galvanocinétiques. Les potentiostat-galvanostat actuellement dans les laboratoires par les électrochimistes sont pilotés par des

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostat galvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de chaîne électrochimique.

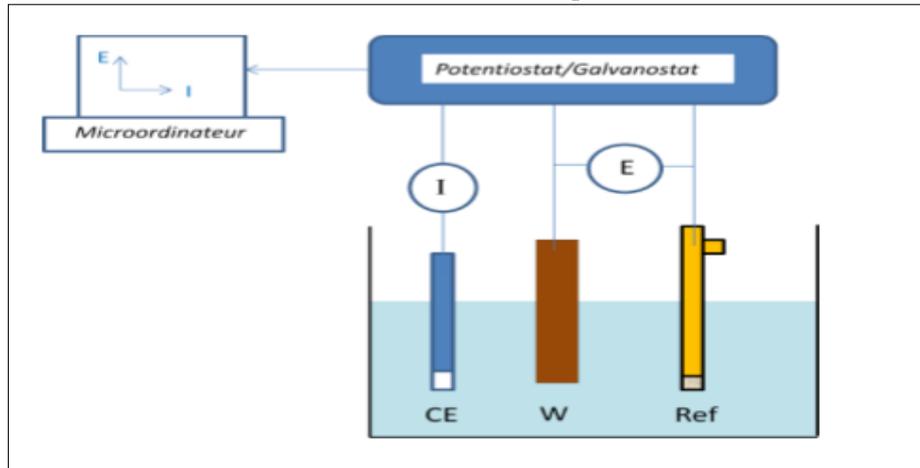


Figure I.11 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.

Exemple de quelques formes de courbes de polarisations les plus rencontrées :

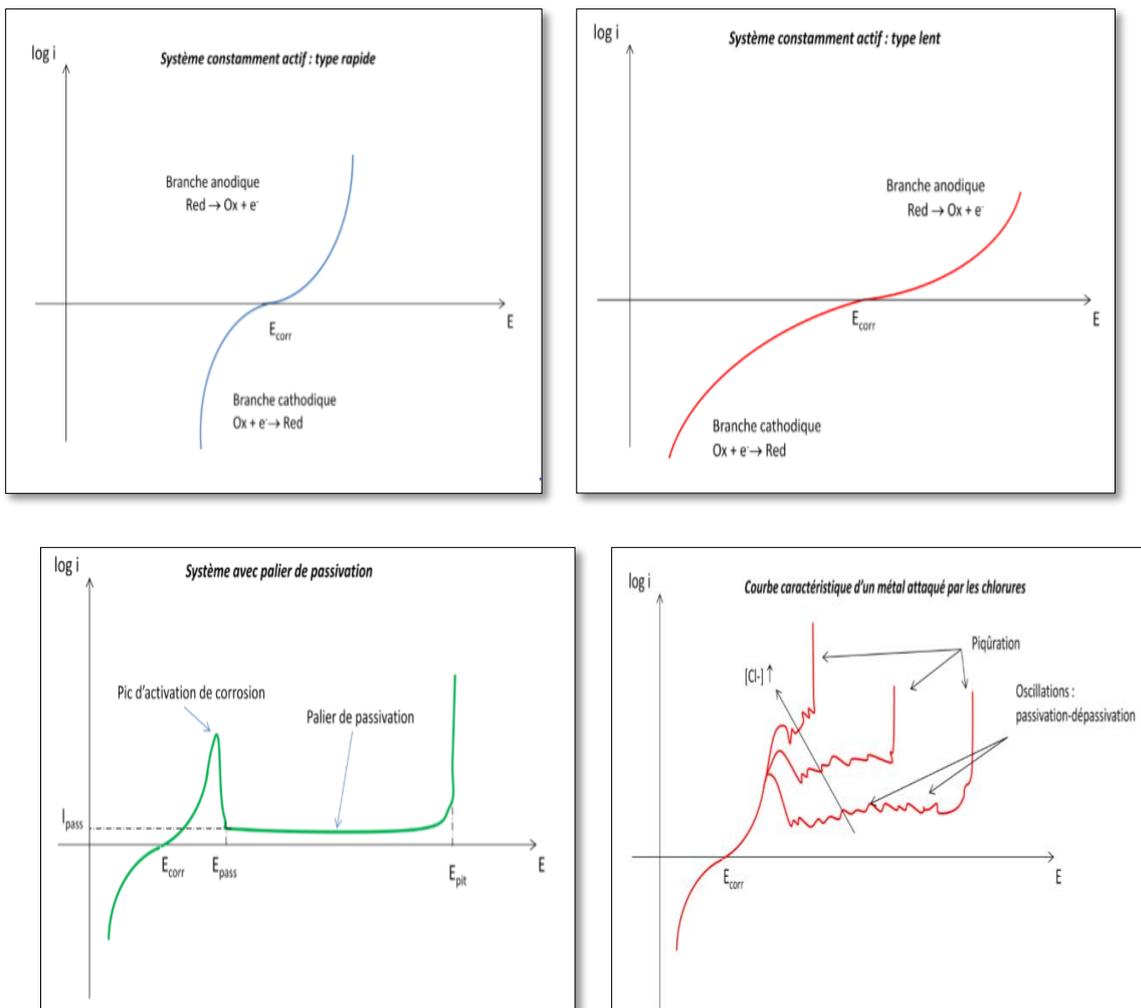


Figure I.12 : 4 Formes de courbes de polarisation.

I.8. Moyen de lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

I.8.1. Définition d'un inhibiteur :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [1].

I.8.2. Propriétés d'un inhibiteur :

- Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.
- Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [2]

I.8.3. Les classes d'inhibiteurs :

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

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

I.8.4. Nature des molécules de l'inhibiteur :

I.8.4.1. 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. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical amine (-NH₂).
- le radical mercaptan (-SH).
- le radical hydroxyle (-OH).
- le radical carboxyle (-COOH).

I.8.4.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions telles que l'hydroxyle OH⁻ [3].

I.8.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux :

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [4]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
amine grasse, polyamines	acier (XC35)	[DUP-81]
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)	[TO-97]
alkylamine	fer (99.99%)	[TSU-00]
acides phosphoniques / amine grasse ou acides polyacryliques / amine grasse	acier (4340)	[MAN-85]
alkylimidazole	acier (XC38)	[SHR-96]
Amines grasses / sels d'acide phosphonocarboxylique	acier (XC35)	[OCH-02]
carboxylates	acier	[MER-80]
benzoates	fer	[TUR-85]
phosphonates	acier	[SHI-88]
benzimidazole	acier (XC38)	[LOP-03]
acides phosphoniques	acier (XC28)	[KAR-98]

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié pour la suite de ce travail ; intéressons-nous alors plus en détail à leur mode d'action respectif.

I.8.5.1. Le rôle des amines :

Les amines primaires, secondaires ou tertiaires sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel. Toute fois, il faut distinguer deux rôles bien différents de protection effectués par l'amine : une action filmante et une action neutralisante.

I.8.5.1.a. Les amines filmantes :

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote N, également présent dans les amides, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe. Suzuki et al. [5] attribuent à l'amine un rôle d'agent chélatant (agent comportant plusieurs atomes donneurs arrangés) formant une couche épaisse et non adhérente à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous. Pour Tsuji et al. Dans les solutions acides, les alkylamines comme les alkanethiols sont fortement chimisorbés à la surface métallique en partageant leurs électrons entre l'azote et les atomes de fer. Il en résulte alors une très bonne inhibition à la surface du métal en milieu acide. Or, il n'en est pas de même dans les milieux neutres aérés. L'inhibition à la surface même du matériau est quasi inexistante, par contre, l'alkylamine (classé comme base forte) s'adsorbera préférentiellement aux oxydes et hydroxydes ferreux et ferriques (acides forts), résultant justement de la mauvaise protection du métal. Tsuji et al. Supposent que la couche ainsi adsorbée est bien plus protectrice contre la corrosion du fer dans une solution aqueuse contenant des molécules d'oxygène.

I.8.5.1.b. Les amines neutralisantes :

Les amines neutralisantes ou d'alcalinisation du milieu sont destinées à réagir chimiquement avec les espèces acides pour les neutraliser. Ces propriétés tendent à être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive : en milieu neutre, à température ordinaire, le déplacement du pH amène le métal dans une zone où la corrosion est ralentie. Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte. D'un point de vue appliqué, les éthanolamines sont souvent utilisés soit pour neutraliser les composants acides dans les lubrifiants, soit pour fournir l'alcalinité requise pour protéger contre l'oxydation des métaux (des métaux ferreux ne doivent pas s'oxyder dans des conditions alcalines).

Les amines neutralisantes sont ainsi caractérisées par :

- leur basicité,
- leur capacité de neutralisation du milieu,
- leur coefficient de partage,
- leur stabilité thermique : ces produits de nature organique sont généralement fragiles et peuvent être dégradés par une température excessive ; cette stabilité thermique permet de déterminer la température maximale d'utilisation des amines.

De par leur multifonctionnalité combinant des propriétés de bases faibles à des propriétés d'adsorption, les amines sont considérées comme un groupement fonctionnel très efficace face à la corrosion des métaux ferreux. Dans certains cas, leurs rendements d'inhibition peuvent être améliorés lorsqu'elles sont combinées à d'autres types de molécules, et dans de nombreux cas aux acides carboxyliques.

I.8.5.2. Le rôle des acides carboxyliques : un effet complexant

Les travaux de Suzuki [5] ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique constituant l'inhibiteur. L'acide carboxylique réagit avec les ions fer (III) pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le groupement carboxylique intervient sur le processus anodique, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier. Alexander et al. [6] ont également focalisé leur étude sur le rôle de l'acide carboxylique et de ses dérivés dans l'inhibiteur. Ils ont observé une concentration plus importante de l'acide aux endroits les moins recouverts par le film inhibiteur sur la surface métallique; l'acide se placerait préférentiellement dans les défauts du film.

I.8.6. Mécanismes d'action électrochimique:

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (Figure I.13). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège d'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [7]. Donc le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [8].

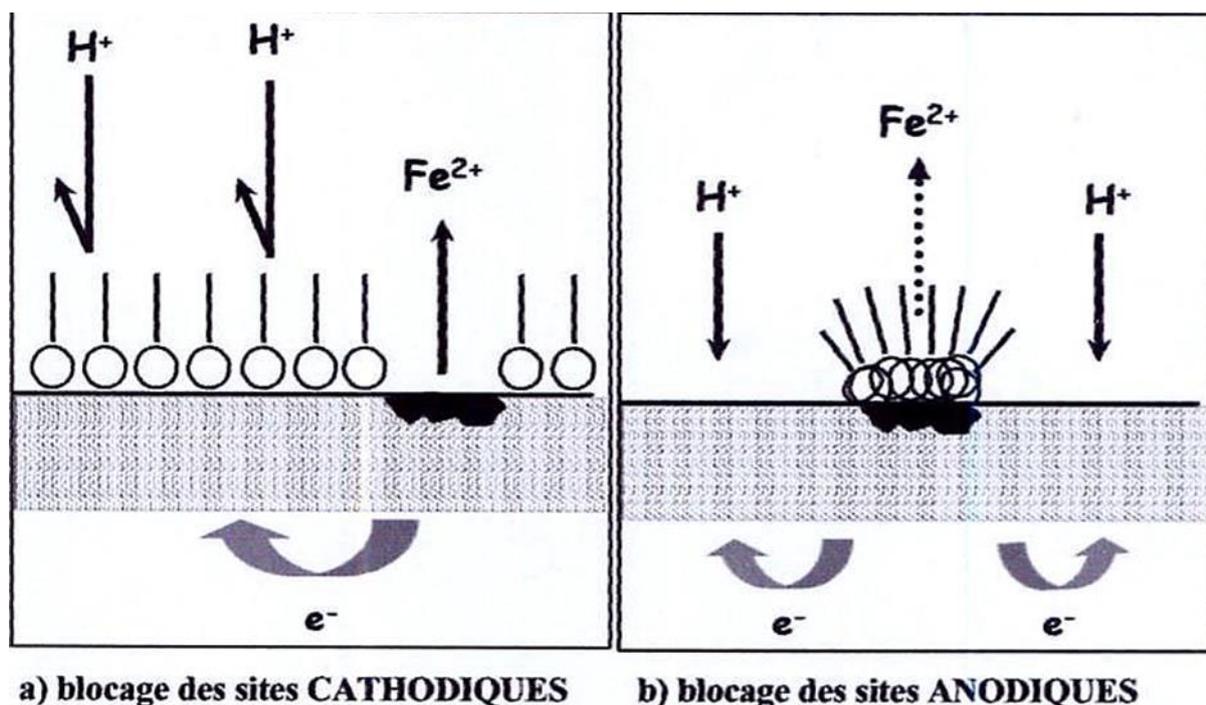


Figure I.13 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

I.8.7. Mécanismes d'action inter-faciale :

C'est le troisième critère de classement des inhibiteurs qui les différencie à partir de leur mode de fixation à la surface métallique.

a. Adsorption des molécules à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. Deux principaux types d'interactions sont distingués à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [9].

- L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, trois types de forces sont à distinguer :
 - Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes.
 - Les forces polaires, résultant de présence de champ électrique.
 - Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyles ou amines.

- La chimisorption au contraire consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Les électrons proviennent en grande majorité de doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés provienne essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc une molécule plus fortement fixée à la surface métallique [10].

b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

L'inhibition ici, appelée également inhibition "d'interphase" traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [11,12]. Ils sont incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple), ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.8.8. Pouvoir protecteur des films formés :

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (I.9) :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (\text{éq.I.9})$$

i_{corr} , $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$; représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

I.9. Les matériaux ferreux :

I.9.1. Définition d'un acier :

L'acier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone), qui n'est présent qu'à l'état de traces infimes [28].

I.9.2. Classification :

I.9.2.1. Classification selon leurs domaines d'utilisation :

I.9.2.1.a. Aciers d'usage général :

Ils représentent environ 85% de la consommation des aciers. Ils sont constitués d'impuretés et d'éléments d'addition comme le manganèse, le silicium, le soufre et le phosphore.

I.9.2.1.b. Aciers de traitement thermique :

Leurs compositions chimiques sont suffisamment contrôlées pour permettre des changements de propriétés selon les trempes. La trempe agit essentiellement au niveau de la cristallisation. Elle permet de contrôler approximativement le type de structure et la taille des grains de cristal, plus le refroidissement sera rapide moins la matière aura la possibilité d'orienter à grande échelle les atomes composants le cristal.

I.9.2.1.c. Aciers à outils :

Ce sont des aciers spéciaux adaptés à leurs fonctions d'outil. Par exemple, l'acier outil A-2 sera utilisé pour le découpage (matrices et poinçons) alors que l'acier outil P-20 servira à la réalisation de moule à injection.

I.9.2.1.d. Aciers inoxydables :

L'acier inoxydable aussi connu sous la contraction « inox » est un alliage métallique ferreux. Il contient plus de 50 % de fer, un minimum de 10,5 % de chrome et un maximum de 1,2 % de carbone. Sa grande résistance à la corrosion est sa principale caractéristique.

I.9.2.2. Classification selon leurs duretés (teneur en carbone) :

- a) Aciers extra-doux : moins de 0.15% de carbone.
- b) Aciers doux : de 0.15 à 0.3.% de carbone.
- c) Aciers mi-durs : 0.35 à 0.45% de carbone.
- d) Aciers durs : 0.5 à 0.9 % de carbone.

I.9.3. Les alliages de fer-carbone :

Les alliages fer-carbone sont des fontes, Ils s'agissent d'alliages contenant entre 2,11 et 6,67 % de carbone.

✓ Variétés allotropique et magnétique du fer :

Le fer existe sous deux variétés allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines : CC et CFC.

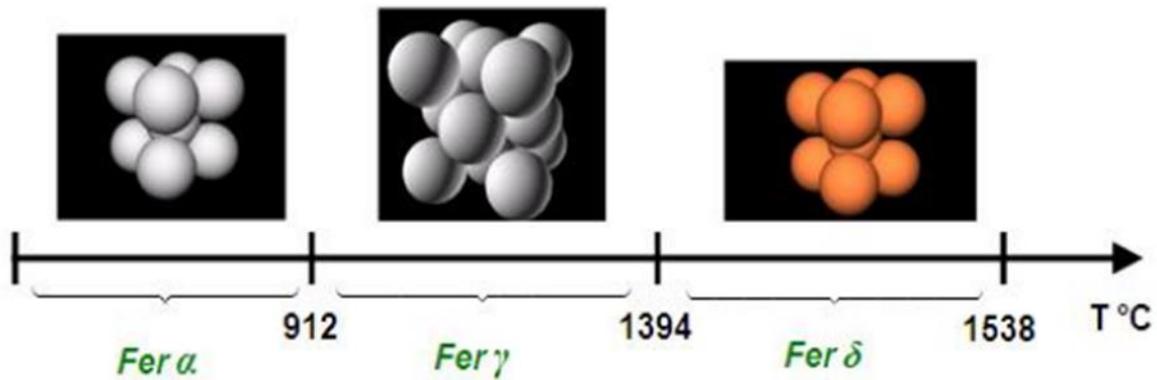


Figure I.14: Transformation allotropique du fer.

I.9.4. Les différentes phases du système fer-carbone :

I.9.4.1. La ferrite α :

Est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer α , à structure cubique centrée. Nous sommes en présence de la variété α du fer dont la solubilité maximum en carbone est de 0.05%.

I.9.4.2. La ferrite δ :

Solution d'insertion de quelques atomes de carbone dans le fer δ . Sa structure est cubique centrée CC. Il se forme à la marge 1394-1538 °C et renferme 0.11% de carbone.

I.9.4.3. L'austénite γ :

Solution solide d'insertion d'atome de carbone dans le fer γ , à structure cubique à face centrée, la quantité de carbone atteint $\approx 2\%C$ à 1145°C. Il est stable qu'à haute température. L'austénite est très ductile.

I.9.4.4. La cémentite (Carbone de fer Fe_3C) :

La cémentite est un composé chimiquement définie par la formule Fe_3C . Sa décomposition égale à 6,67% en masse de carbone, en état métastable. La cémentite se présente sous forme de lamelles ou de globules dans la perlite ou d'aiguilles dans les fontes blanche. Elle est très dure et très fragile.

I.9.4.5. La perlite :

C'est un agrégat eutectoïde ayant une structure de lamelles alternées de ferrite et de cémentite. Ce constituant contient 0.85% en masse de carbone. Elle se présente sous forme d'une matrice ferritique.

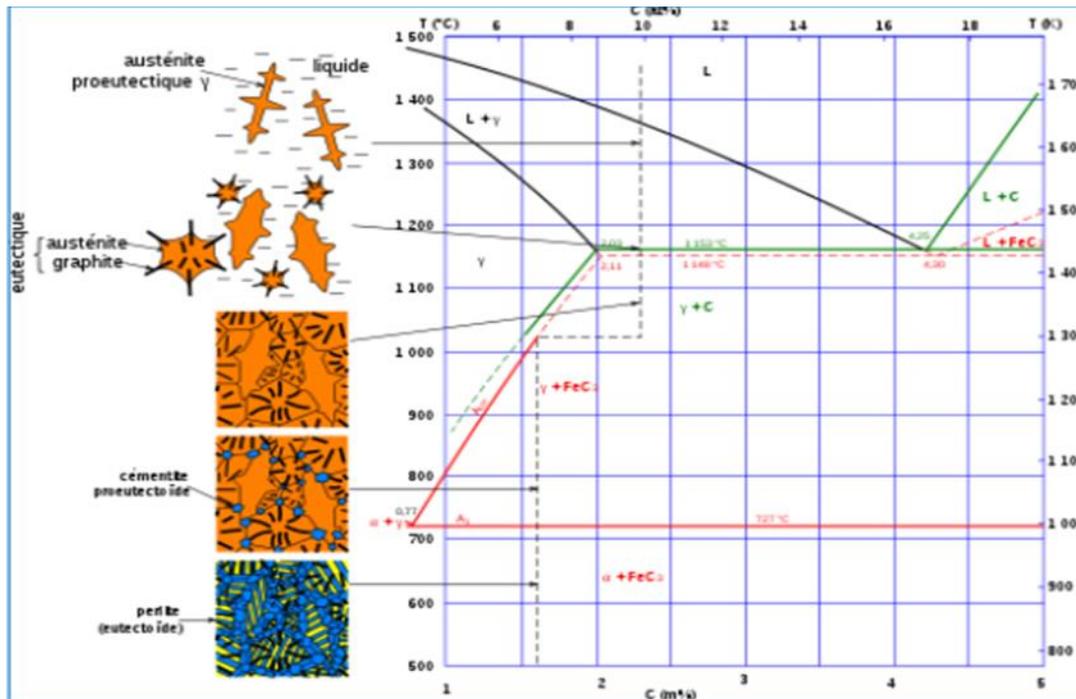


Figure I.15 : Illustration schématisée des principaux constituants du système Fe₃-C.

I.9.5. Les éléments d'addition :

Les propriétés physiques et chimiques des fontes et des aciers peuvent être considérablement améliorées, par ajout d'éléments d'addition, dans certaines proportions. Les métaux de transition constituent d'excellents éléments d'alliages. En effet, le titane, possède une grande aptitude à s'allier au carbone des fontes et des aciers. A ce propos, nous avons pris dans notre étude comparative une fonte alliée au titane (Fe-2Ti-10C atome %), la caractérisation microstructurale révèle de la ferrite α entourée de minces lamelles de perlite, dans laquelle sont répartis, de façon non uniforme, des monocarbures de titane (TiC) facettés, en milieu acide, l'attaque s'accroît préférentiellement sur la perlite, probablement est dû à la présence d'une alternance des sites cathodique et anodique dans phase, en revanche les dendrites de ferrite semblent ne pas être altérés.

➤ Le titane :

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et de numéro atomique 22. C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, qui résiste à la corrosion.

Le titane se présente sous deux formes allotropiques, c'est-à-dire qu'il existe sous deux structures cristallines différentes, α et β .

La température de transformation allotropique se situe entre 882°C et 890°C en fonction de la méthode d'obtention du titane et de la présence d'éléments d'addition.

Au-dessous de 882,5 °C, le titane se présente sous sa forme α , stable, de structure hexagonale compacte ou pseudo compacte. Au-dessus de 882,5°C, la phase β est de structure cubique centrée, stable.

Les alliages de titane peuvent être constitués soit exclusivement par la phase α , soit exclusivement par la phase β ou encore, le plus souvent, par un mélange des deux. On peut donc les classer en trois grandes familles α , β et $\alpha + \beta$.

➤ Les carbures de titane :

Le carbure de titane est un composé chimique réfractaire de formule TiC. Il existe naturellement sous la forme d'un minéral très rare, d'une grande dureté (2 470 knoops), au point de fusion très élevé ($\approx 3\,260\text{ °C}$), de faible densité (4,93) ; il entre dans la constitution d'outils coupants (en concurrence avec le carbure de tungstène), d'abrasifs et de matériaux réfractaires.

I.9.6. Diagramme d'équilibre Fer-Carbone :

I.9.6.1. Diagramme stable- diagramme métastable :

L'étude dans les conditions d'équilibre des alliages Fe-C, montre qu'ils subissent deux types d'évolution :

- La première produit une phase riche en carbone de formule Fe_3C appelé carbone de fer ou cémentite. Le diagramme correspondant est dit métastable ou à cémentite.
- La deuxième forme une phase riche en carbone qui reste à l'état de graphite pur Cgr, qui a une miscibilité nulle avec le fer. Le diagramme correspondant est dit stable ou à graphite. Son obtention exige la décomposition du carbone Fe_3C en refroidissant avec une vitesse très lente et en ajoutant un catalyseur à grande pouvoir de graphitisation tel que le silicium.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

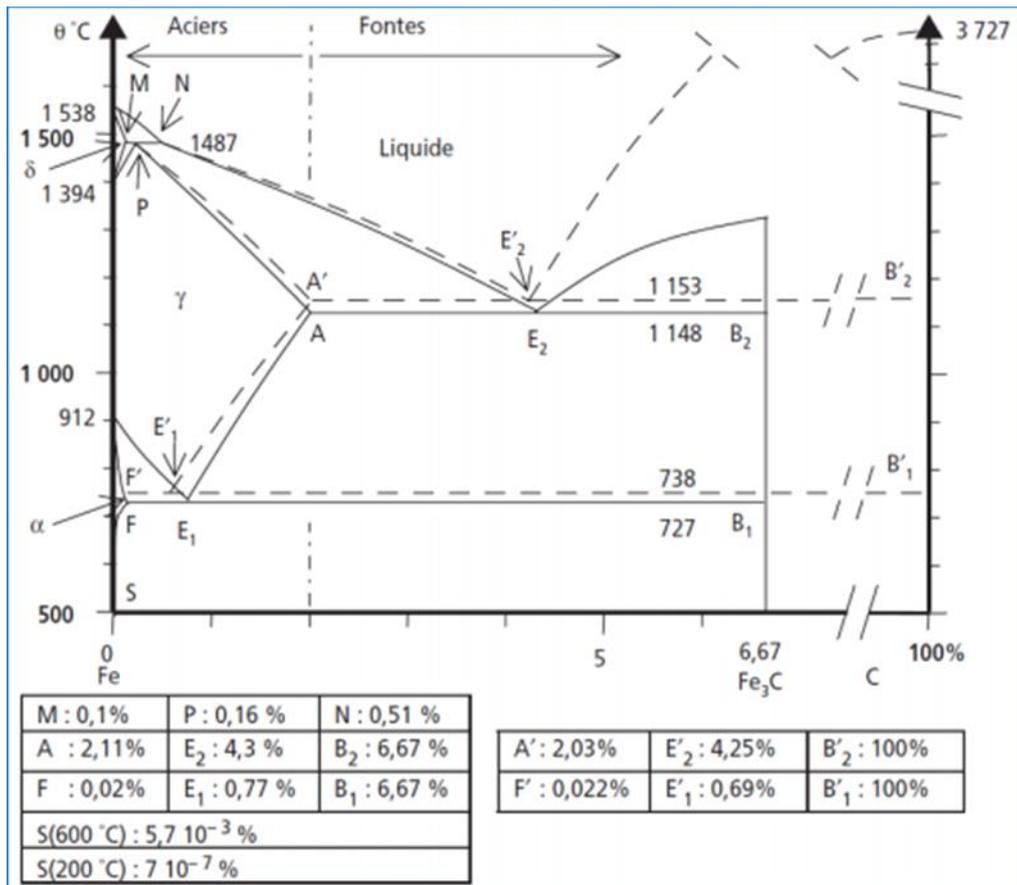


Figure I.16: Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe-Fe₃C.

Chapitre II Méthodes d'études et protocoles expérimentaux

L'objectif de ce chapitre est de présenter et définir les techniques de test utilisées, dans les différentes études présentées dans notre mémoire, pour évaluer la vitesse de corrosion d'un métal dans une structure ainsi que son état de surface. On peut classer ces techniques en deux types : les techniques électrochimiques et physiques.

II.1. Techniques d'essais électrochimiques :

II.1.1. Méthode gravimétrique :

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (**S**) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (**t**), et à mesurer la différence de masse Δm des échantillons avant (m_i) et (m_f) après chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} \quad (\text{éq.II.1})$$

- V_{corr} peut être en $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$.
- $\Delta m = m_i - m_f$ perte de masse exprimé en mg.
- **S** : surface de l'échantillon exposé en cm^2 .
- **t** : temps d'immersion en min.

L'efficacité inhibitrice est mesurée par la relation suivante :

$$\text{EI \%} = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} * 100 \quad (\text{éq.II.2})$$

Avec V_{corr} et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

II.1.2. Techniques électrochimiques :

L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur ont été réalisées par des méthodes électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, polarisation potentiodynamique (Tafel) et résistance de polarisation linéaire) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

II.1.2.1. Techniques stationnaires :

II.1.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open Circuit Potentiel) :

Le potentiel en circuit ouvert OCP est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence. L'OCP apporte des informations sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/solution (corrosion, passivation, ...).

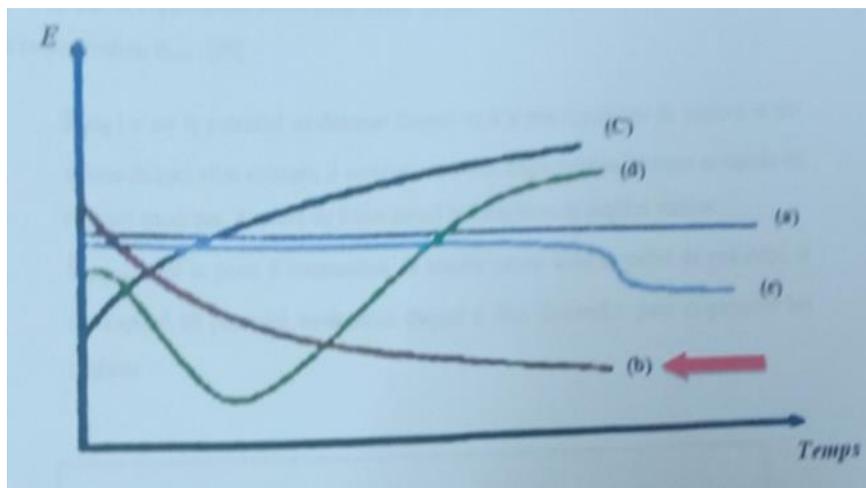


Figure II.1 : Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert.

- Courbe (a) : le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours de temps.
- Courbe (b) : le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.
- Courbe (c) : le potentiel croît, le potentiel se passive (il s'anoblit). Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.
- Courbe (d) : la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- Courbe (e) : l'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

Pour toutes les expériences de cette étude, les mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion ont été effectuées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) afin de déterminer le temps nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour les tracés des courbes de polarisations et des diagrammes d'impédances électrochimique [13].

II.1.2.1.2. Courbes de polarisation : [13]

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensités potentielles $E=f(i)$ ou $i=f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure II.2).

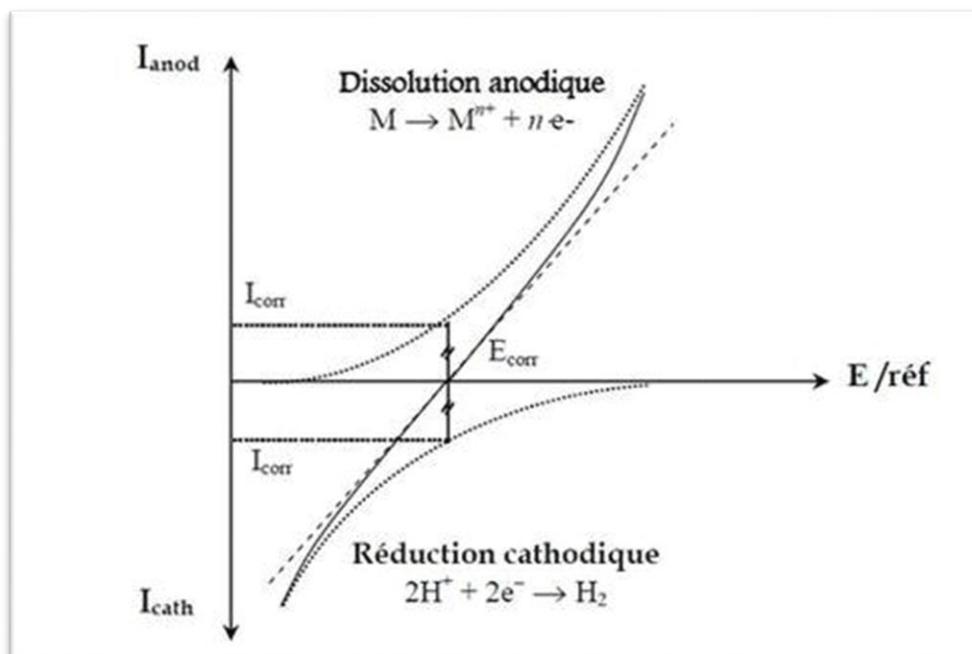


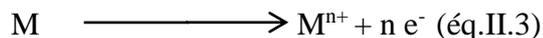
Figure II.2: Courbes intensité – potentiel : $i=f(E)$.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires :

- Transfert de charge,
- Transfert de matière,
- Adsorption des espèces sur l'électrode.

La courbe de polarisation $i=f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique et positif dans le domaine anodique. Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les composantes anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues : $i_a = |i_c|$.

Chapitre II : Méthodes d'études et protocoles expérimentaux

La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels que l'état de surface du métal, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la vitesse de balayage des potentiels, etc.....

II.2.2.1.3. Méthode des droites de Tafel (Polarisation potentiodynamique):

Cette méthode permet la détermination rapide de la vitesse de corrosion et d'appréhender la fonction de films inhibiteurs. Mais reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes. Le principe repose sur une cinétique d'activation des réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans le processus de corrosion. Dans ce cas, la relation courant-tension de Butler-Volmer est appliquée [14].

$$i = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha_1 n_1 F \pi / RT) - \exp(-\beta_2 n_2 F \pi / RT)] \quad (\text{éq.II.5})$$

Où : i est la densité de courant.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

α_1 et β_2 : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

π : Polarisation de l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$).

La courbe de polarisation $i = f(E)$ présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion domaine anodique ou domaine cathodique ; ($|\pi| \gg 100 \text{ mV}$), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles au transfert α_1 et β_1 . L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la figure II.3.

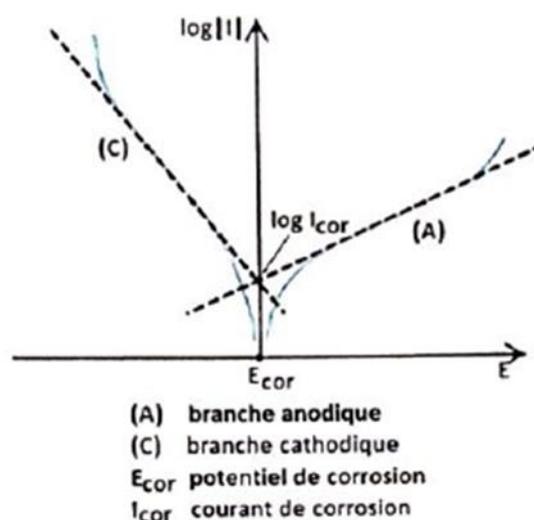


Figure II.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel.

Donc, le tracé de ces courbes de polarisation en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation (éq.II.6), (éq.II.7) :

- **Polarisation anodique :**

$$\log i = \log i_{\text{corr}} + (1/b_a)\pi \quad (\text{éq.II.6})$$

- **Polarisation cathodique :**

$$\log |i| = \log i_{\text{corr}} + (1/b_c)\pi \quad (\text{éq.II.7})$$

$1/b_a$ ($\alpha_1 n_1 F/RT$) et $1/b_c$ ($-\beta_2 n_2 F/RT$) présentent les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

II.2.2.1.4. Technique de polarisation linéaire (R_p) :

a. Principe :

La technique de polarisation linéaire consiste à faire un balayage de potentiel au voisinage immédiat du potentiel de corrosion ± 20 mV, il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques et d'assimiler la courbe $I=f(E)$ à une droite. En partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques [15].

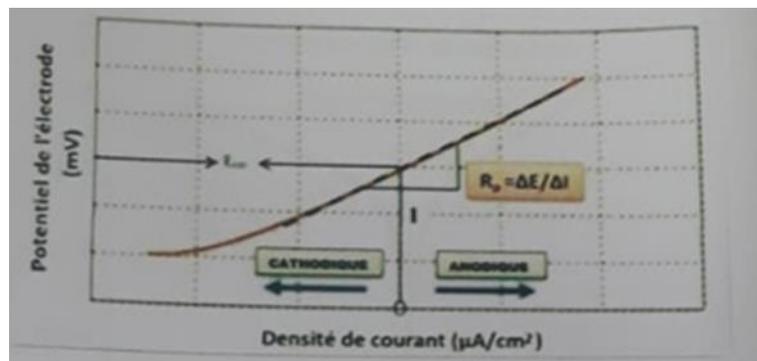


Figure II.4 : Courbe de polarisation linéaire.

Cette méthode permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potential du système considéré.

L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre [16].

La résistance de polarisation relié au courant de corrosion, est donné par la relation Stern et Geary :

$$R_p = \frac{b_a * |b_c|}{2.3(b_a + |b_c|)} * \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{éq.II.8})$$

b_a , b_c sont des coefficients de Tafel, qui peuvent être estimés à partir du tracé des droites de Tafel.

b. Détermination de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion par la méthode de la résistance de polarisation :

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion (pouvoir inhibiteur) a été calculée à partir de la résistance de polarisation, en présence d'inhibiteur, par rapport à la résistance à blanc (sans inhibiteur) selon la relation suivante :

$$EI (\%) = (R_p - R_{p0}) / R_p * 100 \quad (\text{éq.II.9})$$

EI (%) : efficacité de l'inhibiteur de corrosion exprimée en %.

R_p : résistance de polarisation du métal sans inhibiteur de corrosion exprimée en ohms.cm².

R_{p0} : résistance de polarisation du métal en présence de l'inhibiteur de corrosion exprimée en ohms.cm².

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (cas du processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires est indispensable.

II.1.2.2. Techniques transitoires :

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

II.1.2.2.1. Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie :

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [17, 18].

II.1.2.2.2. La méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie :

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 que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre

notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès les premières minutes d'immersion.

II.1.2.2.3. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit Électrique (Figure II.5) [7].

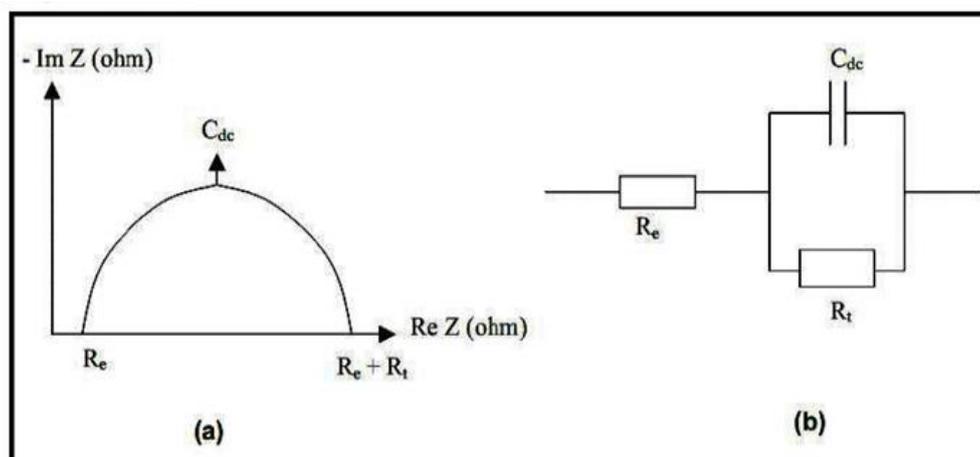


Figure II.5 : Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) Diagramme classique (coordonnées de Nyquist). (b) Circuit électrique équivalent.

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_t} \text{ avec } B = \frac{ba^*/bc/}{2.3(ba^+/bc/)} \quad (\text{éq.II.10})$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

II.2. Méthodes d'analyses microstructurale :

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes.

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electronic Microscopy (SEM) :

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

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [17].

II.3.2. La diffraction de rayon X :

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique présente un ordre à longue distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, à « réfléchir » le rayonnement X. C'est le phénomène de diffraction [18].

Ainsi en orientant judicieusement un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant judicieusement le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon.

Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d.\sin(\theta) \quad (\text{éq.II.11})$$

Avec :

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.

La diffraction des rayons X permet de mettre différentes applications en œuvre :

- Identification de phases, quantification.
- Affinement de structure cristallographique.
- Mesure de texture cristallographique.
- Détermination de contraintes résiduelles.
- Cartographie de l'espace réciproque.

II.3. Dispositifs expérimentaux :

II.3.1. Appareillages électrochimiques :

Les mesures électrochimiques sont effectuées, pour certaines études citées, au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué de potentiostats PGP 201 et PGZ 301 (muni d'un analyseur de fréquence) pilotés par le logiciel Voltmaster 4.0 (Figure II. 6).

Et pour les autres travaux cités, l'équipement électrochimique utilisé est le suivant (Figure II.7) :

- **Potentiostat / Galvanostat** de type EGG model 273A. Il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodique et anodique.
- **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.
- **Equipement informatique** comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant d'introduire les conditions opératoires, 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 techniques stationnaires,
 - Logiciel **Z plot** et **Z view**, pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.



Figure II.6 : Schéma du Montage électrochimique utilisé.



Figure II.7 : Potentiostat / galvanostat.

II.4.1.1. La cellule électrochimique :

La cellule électrochimique est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes d'interface entre un matériau et un électrolyte. Dans cette étude, elle est constituée en verre pyrex de 100 ml et munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : une électrode de travail, deux contre électrodes et une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode composée du métal à étudier.

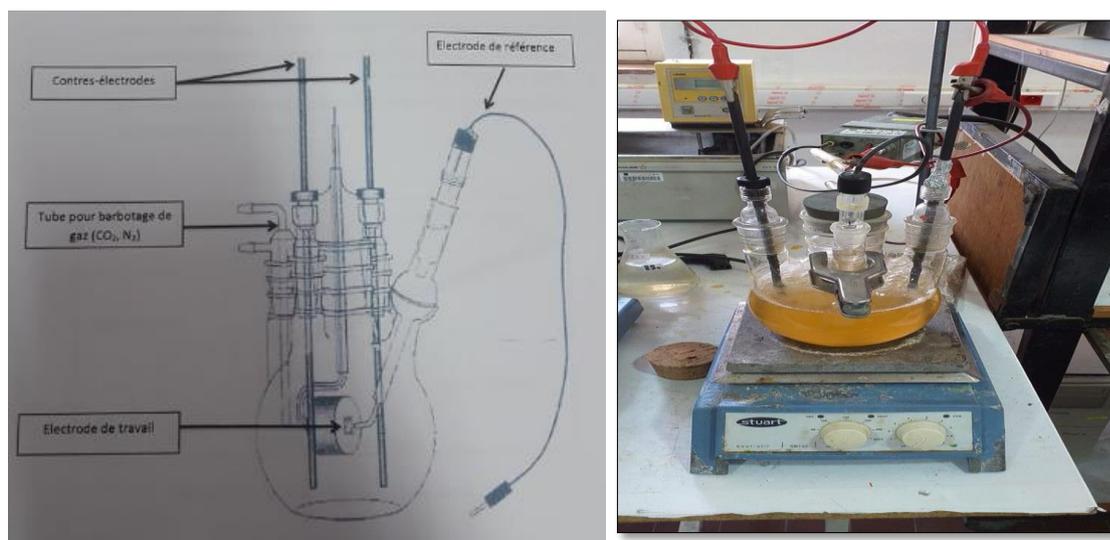


Figure II.8 : Cellule de mesure électrochimique et ses électrodes.

a. Electrode de travail :

L'échantillon d'acier au carbone, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous forme carré de surface inférieure à 1 cm², a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable, l'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface de travail aux papiers abrasifs, en carbure de silicium de finesse en graine décroissantes, sous jet d'eau. Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone puis à l'eau distillée.

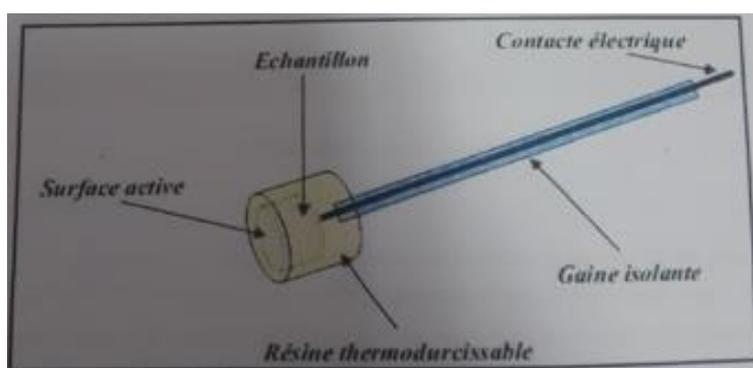


Figure II.9 : Schéma d'une électrode de travail.

b. Contre électrode :

Le contre électrode (électrode auxiliaire) est en graphite, c'est une tige de carbone vitreux type Metrohm, ou constituée d'une lame de platine de 0.39 cm² de surface.

c. Le polissage :

La préparation et la qualité de surface des échantillons à analyser se fait grâce à une polisseuse de surface de marque LECO GRINDER POLISHER (modèle GP2). Cet appareil, comprend essentiellement un système rotatif qui permet de faire tourner à vitesse constante du papier abrasif circulaire (diamètre 8 pouces) et un système d'injection d'eau en continue (pour éviter de chauffer le métal et donc de modifier sa structure cristallographique). Divers papiers abrasifs sont utilisés, en fonction de la granulométrie souhaitée, pour obtenir au final un état miroir de la surface à traiter. La granulométrie varie de P180 à P12000 pour le traitement de surface des aciers de cette étude.



Figure II.10 : LECO GRINDER POLISHER (GP2).

Chapitre III
Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

Contrairement aux fontes, le fer pur et les aciers ordinaires (aciers non fortement alliés ou aciers au carbone), ont largement été étudiés. En effet la corrosion du fer pur a fait l'objet d'études aussi bien en milieu chlorhydrique [19- 21] que sulfurique [22-25].

Par ailleurs, le comportement en corrosion des aciers ordinaires, en solutions de HCl et de H₂SO₄ a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs [26-35]. Le but de ces études étant de calculer la densité de courant de corrosion, afin d'évaluer la performance des matériaux base fer vis-à-vis de la corrosion dans les milieux acides agressifs considérés.

Par ailleurs A.Abdul Azim et col, entreprenant une étude de corrosion d'aciers au carbone en solution d'acide chlorhydrique en présence d'O₂, stipulent que les phases de carbures de fer accélèrent la corrosion en solution acide en agissant comme sites cathodiques. De ce fait, la vitesse de dissolution des aciers au carbone, est d'autant plus forte (vitesse d'évolution du dihydrogène) que la composition en carbone est élevée.

Dans ce sens que nous allons présenter une partie d'une thèse de doctorat [36] qui a été portée sur l'effet de température et de la microstructure sur la corrosion d'une série d'alliages FeTiC en milieu acide.

III.1. Effet de température et de la microstructure sur la corrosion d'une série d'alliages Fe-xTi-yC au contact d'une solution normale d'acide sulfurique [36] :

Plusieurs techniques électrochimiques ont été mises en œuvre afin d'étudier la résistance à la corrosion de ces alliages.

III.1.a. Comparaison du comportement électrochimique des quatre alliages Fe-xTi-yC dans H₂SO₄ 1N à 25°C :

Les matériaux métalliques étudiés, ont été élaborés à partir de métaux de haute pureté et de graphite. Quatre compositions d'alliages ont été sélectionnées dans l'angle riche en fer du diagramme ternaire métastable, relatif à l'équilibre de phases du système FeTiC. Ces alliages, dont les compositions chimiques sont en atm % : Fe-1Ti-20C (1Ti), Fe-2Ti-10C (2Ti), Fe-3Ti-2C (3Ti) et Fe-4Ti-11C (4Ti), ont été recuits à 800°C.

La figure III.1 représente les courbes de polarisation potentiodynamique, des quatre alliages recuits (1Ti), (2Ti), (3Ti) et (4Ti) immergés dans une solution aérée de H₂SO₄ 1N à 25° C (Seul le domaine tafélien y est représenté).

Les courbes cathodiques sont caractérisées par des droites vérifiant la loi linéaire de Tafel, indiquant ainsi que la réaction d'évolution d'hydrogène est sous contrôle cinétique [37-39] et que la nature des électrodes de travail étudiées, ne modifie pas le mécanisme de décharge du proton.

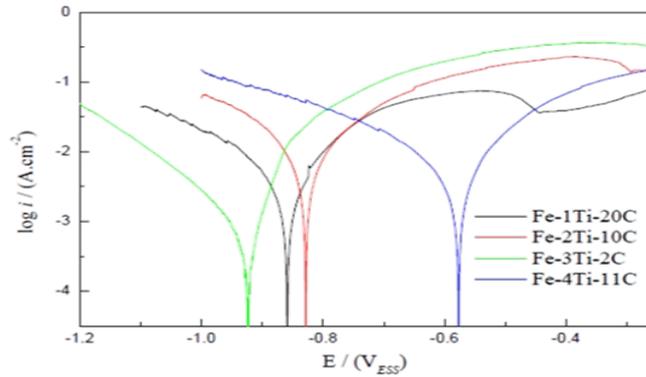


Figure III.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique des quatre alliages ternaires dans une solution d' H_2SO_4 1N à 25°C .

D'après ces courbes, il y a un accroissement continu des densités de courant au fur et à mesure de l'augmentation des potentiels. Et du côté anodique, il y a la dissolution continue des quatre alliages, aux basses surtensions anodiques qui est illustrée par l'accroissement continu des densités de courant au fur et à mesure de l'augmentation des potentiels.

Selon les résultats obtenus de la figure III.1, il a été trouvé que :

$$E_{\text{cor}} (3\text{Ti}) < E_{\text{cor}} (1\text{Ti}) < E_{\text{cor}}(2\text{Ti}) < E_{\text{cor}} (4\text{Ti}).$$

$$i_{\text{cor}} (3\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (1\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (4\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (2\text{Ti}).$$

Donc, la densité de courant de corrosion du 3Ti est inférieure à celles rapportées dans la littérature pour différentes nuances d'acier ordinaires dans H_2SO_4 1N à 25°C .

D'après l'analyse des classements établis pour les densités de courant de corrosion et les potentiels de corrosion, ils ont conclu les points suivants:

- Bien que l'alliage (3Ti) ait le potentiel de corrosion le plus cathodique, il présente la plus faible vitesse de dissolution.
- L'alliage (4Ti) possède le potentiel de corrosion le plus anodique, en revanche sa densité de courant de corrosion n'est pas la plus basse.

Un fait intéressant est apparu, l'alliage (1Ti) ayant le plus faible taux en titane et la plus forte teneur en carbone, présente un plus faible courant de dissolution, comparativement aux alliages à plus forte teneur en titane (2Ti et 4Ti) et plus faible composition en carbone. Contrairement à la littérature qui rapporte que pour améliorer par exemple la résistance à la corrosion d'un acier, il est recommandé d'en diminuer la composition en carbone [40, 41], nous constatons que pour les trois fontes étudiées (1Ti, 2Ti et 4Ti), celle qui a le plus fort taux en carbone résiste mieux à la corrosion.

La figure III.2, relatifs aux courbes de polarisation linéaire tracées pour ces quatre alliages, montrent que la densité de courant varie linéairement avec le potentiel, excepté dans le cas du 3Ti pour lequel on observe une courbe.

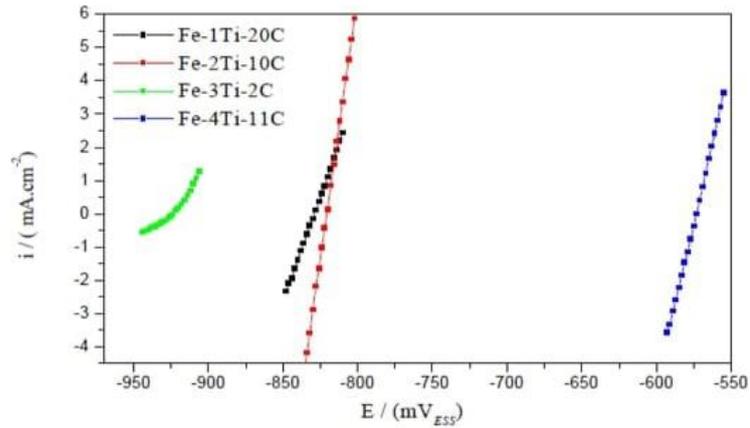


Figure III.2 : Courbes de polarisation linéaire des quatre alliages immergés dans une solution d' H_2SO_4 1N à 25°C.

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de résistance de polarisation linéaire, pour les quatre alliages ternaires dans H_2SO_4 1N à 25°C.

Alliages	E_{corr} mV /ECS	R_p $\Omega .cm^2$	i_{corr} mA.cm ⁻²
Fe-1Ti-20C	-829	8.18	2.79
Fe-2Ti-10C	-821	3.18	9.35
Fe-3Ti-2C	-924	26.35	0.58
Fe-4Ti-11C	-573	5.17	4.55

Les résultats obtenus par cette méthode, sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de Tafel. (Les mêmes évolutions d' E_{corr} , et i_{corr} sont observées). L'alliage 3Ti possède la plus petite densité de corrosion ainsi que la plus petite constante B, ceci traduit un ralentissement du processus de dissolution de ce matériau comparativement aux trois autres alliages.

Le comportement électrochimique des quatre alliages, a également été étudié par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), dans H_2SO_4 1N au potentiel libre, après 30mn d'immersion (figure III.3).

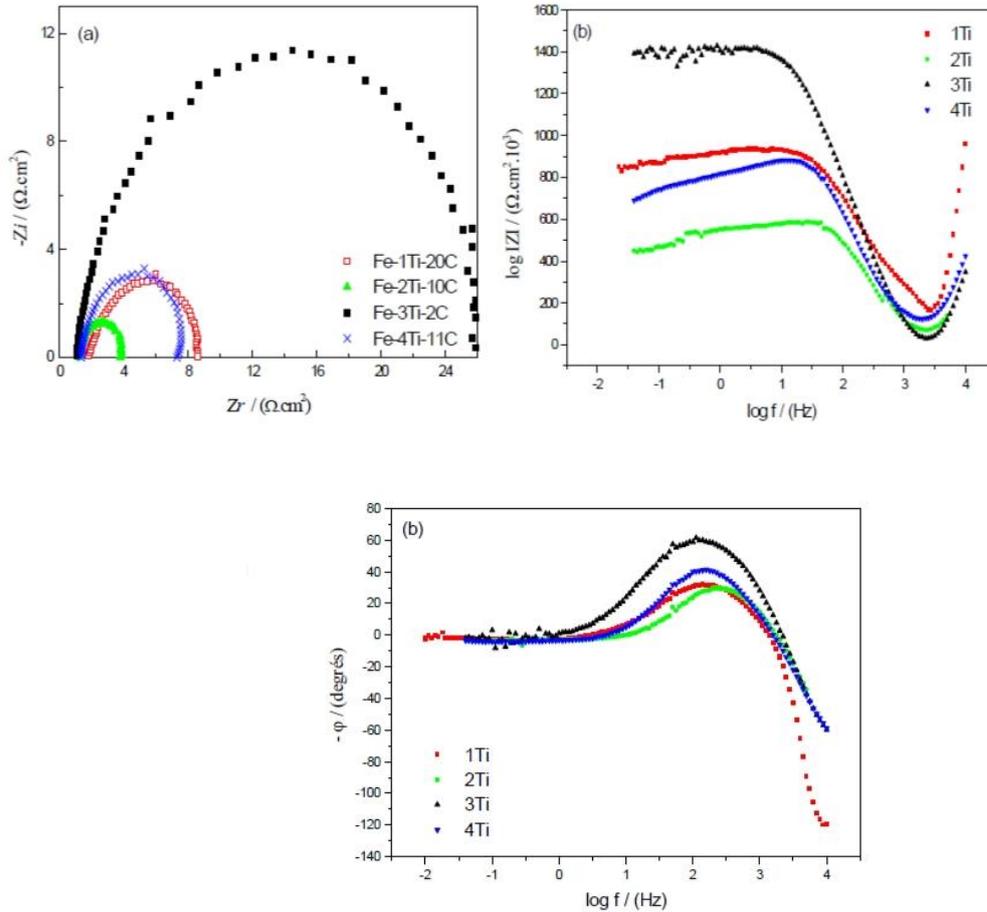


Figure III.3 : Diagrammes de : (a) de Nyquist et (b) Bode relatifs aux quatre alliages immergés dans H_2SO_4 1N aéré à 25°C .

D'après cette figure, on remarque que le diagramme de Nyquist, relatif à chaque échantillon, est constitué d'une seule boucle capacitive attribuée à un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [29, 42].

Les valeurs de résistance de transfert de charges (R_t) déduites par la SIE sont comparables aux valeurs de résistance de polarisation (R_p) déterminées par la méthode de Stern et Geary. Ceci confirme le mécanisme de transfert de charges pour le processus de corrosion.

Les densités de courant de corrosion i_{cor} , présentent la même évolution quel que soit la technique électrochimique utilisée :

$$i_{\text{cor}} (3\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (1\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (4\text{Ti}) < i_{\text{cor}} (2\text{Ti}).$$

L'alliage 3Ti, présente la résistance de transfert de charge la plus importante ainsi que la plus petite capacité de double, traduisant de ce fait la performance de ce matériau, comparativement aux trois autres alliages.

Basant sur les résultats obtenus dans cette étude, l'alliage (3Ti) manifeste la meilleure résistance à la corrosion dans H_2SO_4 1N naturellement aéré à 25°C alors que le (2Ti) est le moins résistant dans les conditions considérées.

III.1.b. Effet de température [25, 35, 45 et 55 °C] :

Les effets de température sur la corrosion acide, plus souvent en milieu chlorhydrique et sulfurique, ont fait l'objet d'un grand nombre d'investigations [43-45]. L'effet de température sur la résistance à la corrosion des quatre alliages 1Ti, 2Ti, 3Ti et 4Ti dans H₂SO₄ 1N naturellement aéré à 25°C, 35°C, 45°C et 55°C, a été examiné au moyen des trois méthodes électrochimiques citées ci-dessus.

Il a été trouvé que la vitesse de corrosion du 3Ti accuse une très faible variation en fonction de la température, à l'inverse de l'alliage 2Ti dont la densité de courant de corrosion est la plus affectée par l'élévation en température. Ainsi, il a été conclu que, quel que soit la température et la technique utilisée, les valeurs de i_{corr} des matériaux étudiés sont classées comme suit :

$$i_{cor}(\text{Fe-3Ti-2C}) < i_{cor}(\text{Fe-1Ti-20C}) < i_{cor}(\text{Fe-4Ti-11C}) < i_{cor}(\text{Fe-2Ti-10C})$$

III.1.c. Conclusion :

Après l'étude de chaque alliage avec des différentes méthodes voici quelques notes principales obtenues [36]:

- la résistance à la corrosion de ces ternaires, n'est pas une fonction linéaire de la composition en titane ni de celle en carbone.
- Les deux alliages 2Ti, 4Ti présentant la même microstructure et sensiblement la même teneur en carbone, L'alliage le plus riche en titane, manifeste une meilleure tenue à la corrosion.
- l'alliage 1Ti (le moins riche en titane et à plus forte teneur en carbone), est plus performant que les deux alliages 2Ti et 4Ti. Cette microstructure particulière, est à cause de son comportement électrochimique intéressant.
- L'alliage 3Ti est apparu comme ayant la meilleure tenue à la corrosion. il présente uniquement une matrice ferritique, et des carbures de titane uniformément répartis dans la matrice.

III.2. Etude métallurgique et électrochimique de l'acier au carbone X52 et inoxydable Duplex dans un milieu réel: [46]

Afin de limiter l'action corrosive des milieux agressifs, des inhibiteurs appropriés sont alors injectés dans les bains de décapage pour ralentir sinon empêcher la dissolution des métaux. Dans cette optique, une large gamme d'inhibiteurs organiques a été testée, pour inhiber la corrosion du fer et de ses alliages en milieu acide et autres [46-49].

Nous citons un travail d'un mémoire de fin d'étude [46] qui a été porté sur l'influence d'un inhibiteur organique commercialisé à base d'amine sur le comportement électrochimique à la

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

corrosion de deux alliages base fer, le Duplex et X52 utilisés dans l'industrie pétrolière ;dans un milieu de forage connu pour être un milieu très agressif.

Les deux matériaux étudiés contiennent principalement du fer et d'autres éléments d'alliage [50] :

- L'acier au carbone X52 présente une teneur importante en carbone (0,14 %), il est caractérisé par une bonne propriété inclusion aire, sa teneur ensoufre étant faible (0.0055%).
- l'acier Duplex présente une teneur en carbone de (0,23 %) et un taux de soufre de (0,022 %).

La solution étudiée est une eau de forage de la région GTFT « Groupement Sonatrach Tin fouyé Tabankort » de pH proche de la neutralité possédant les caractéristiques présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : les caractéristiques de l'eau de forage.

Cnductivité (mS/cm)	pH	TH (°F)	TAC (°F)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)
2.87	7.12	168	12	1200	236	20.37	384

Les résultats emportés par l'observation au microscope optique, révèlent pour l'échantillon X52 une microstructure appelée « ferrito-perlitique », qui est constituée de la ferrite et la perlite. Pour le Duplex, sa micrographie optique présente une structure biphasée (austénitique et ferritique) beaucoup plus homogène que celle de l'acier X52.

Les observations par microscope électronique à balayage MEB (figure III.4) ont confirmé la présence d'une couche protectrice formée sur la surface des deux aciers en présence de l'inhibiteur.

Le comportement électrochimique de l'acier X52 et le Duplex par la méthode de résistance de polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique, a été étudié, dans la solution d'eau de forage, pour une température de 25°C en absence et en présence de l'inhibiteur organique.

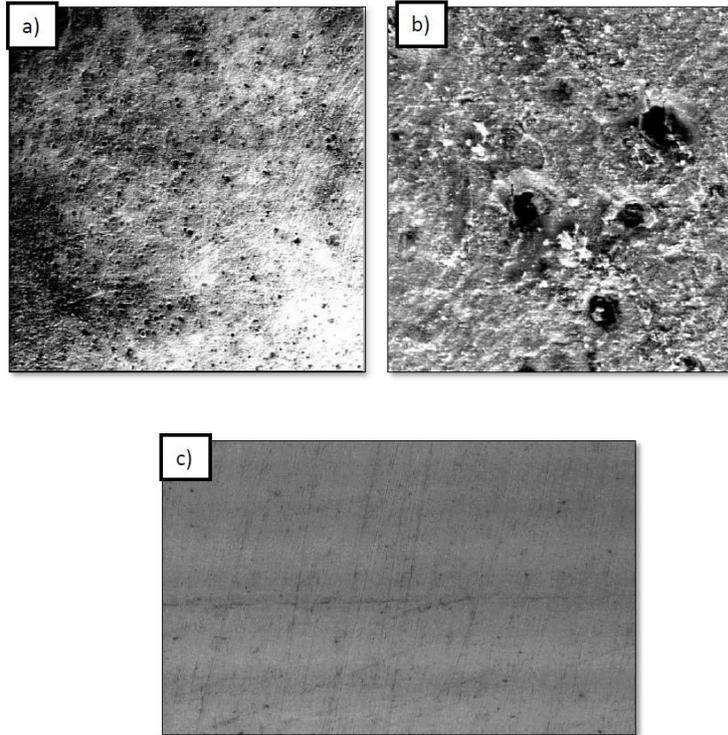


Figure III.4 : Micrographies MEB de l'acier DUPLEX : a) Échantillon immergé dans une solution corrosive (grossissement 100) ; b) échantillon immergé dans une solution corrosive (grossissement 1000) ; c) échantillon immergé dans une solution traitée par inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist relatifs à ces deux alliages, en absence et en présence de l'inhibiteur (figure III.5), présentent une boucle capacitive et une droite.

La boucle qui apparaît à hautes fréquences correspond au processus de transfert de charge. Ce dernier peut se produire à travers la couche passive ou de produits de corrosion formés, ou directement à l'interface métal / électrolyte au bas de la porosité de la couche de produits de corrosion. Ces boucles présentent un certain aplatissement qui est caractéristique des surfaces d'électrode qui présente une certaine rugosité (écart par rapport au comportement idéal).

Tandis que la droite qui fait un angle de 45° avec l'axe des réels, nommée la droite de Warburg, est attribuée au processus de diffusion. Ceci correspond à un processus de réduction du proton qui se fait selon un mécanisme mixte de transfert de charge et diffusion.

Les valeurs de résistance de transfert de charge (R_t) obtenues par la SIE évoluent dans le même sens que celles de résistance de polarisation (R_p) déterminées par la méthode de résistance de polarisation linéaire. Une augmentation de R_t et R_p , a été enregistrée pour les deux aciers, en fonction de l'ajout de l'inhibiteur en milieu corrosif. Ce qui convient à une diminution de la dissolution métallique.

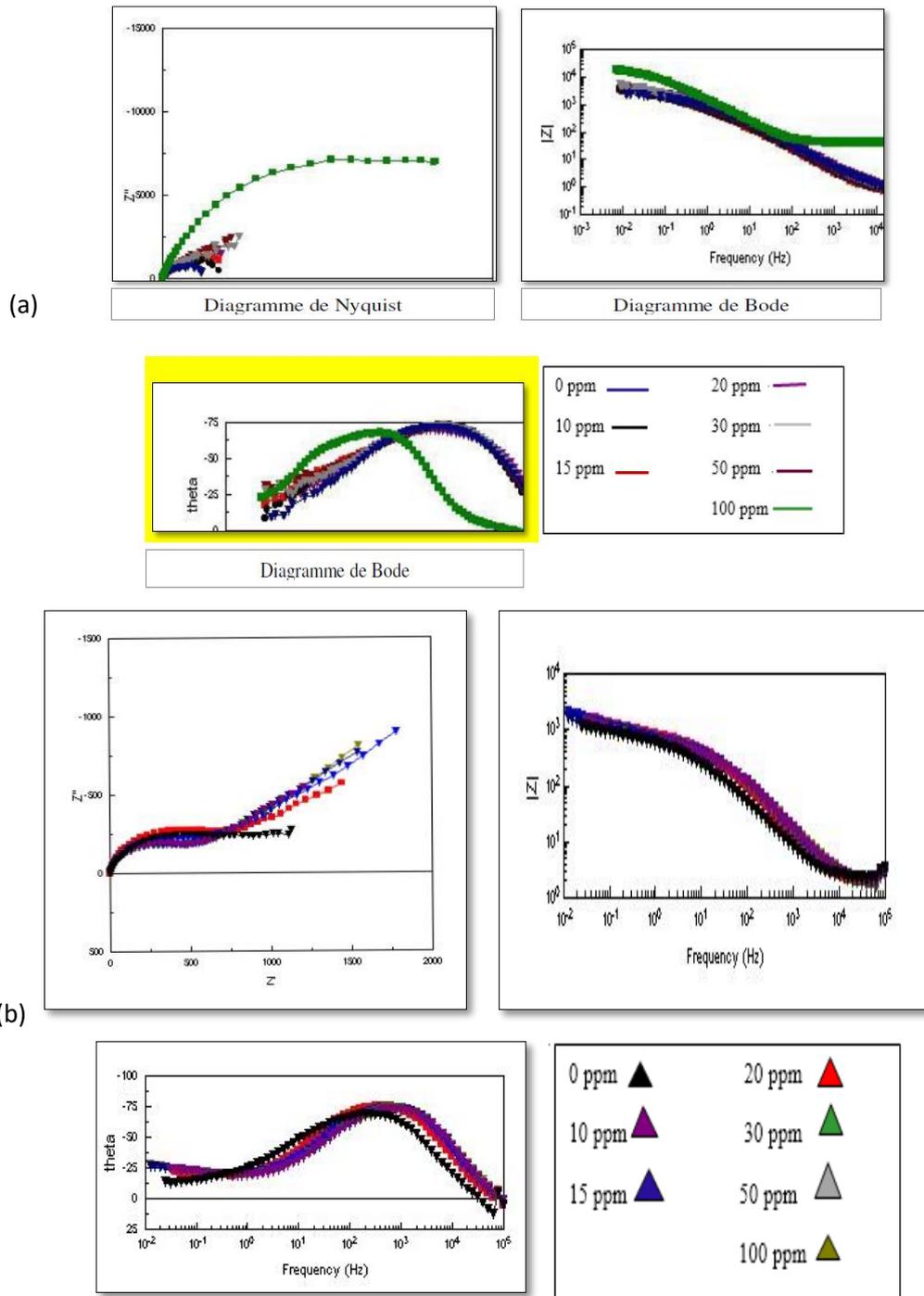


Figure III.5 : Diagrammes d'impédance : (a) de l'acier duplex dans une solution d'eau de forage en présence de l'inhibiteur ; (b) de l'acier X52 dans une solution d'eau de forage en présence de l'inhibiteur.

Le Duplex, présente une résistance de transfert de charge et de polarisation les plus importantes, traduisant ainsi la performance de ce matériau, comparativement à l'acier X52.

Les deux méthodes résistance de polarisation linéaire et SIE convergent vers le même résultat: une efficacité de 93.31 % a été enregistrée en présence de l'inhibiteur de corrosion pour le Duplex. Ce dernier, présente une résistance meilleure à la corrosion par rapport à l'acier X52, ceci est dû à la présence du chrome qui lui confère une certaine immunité.

III.3. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion [51] :

Il est connu que les aciers utilisés pour la fabrication des tubings de forage de pétrole tendent à se dégrader lorsqu'ils sont soumis à des milieux corrosifs, y compris l'acier N80 (un acier au carbone de nuance).

Tableau III.3 : La composition chimique de l'acier N80 (en % massique).

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
N80	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	0.006	0.017	0.011	0.019

Afin de développer des méthodes de protection efficaces contre cette dégradation une étude du comportement électrochimique de l'acier N80 dans différents milieux agressifs est nécessaire.

Nous citons un travail de mémoire de fin d'étude [51] qui a été porté sur ce sujet dont l'étude a été réalisée dans différents milieux (NaCl, HCl et H₂SO₄).

Pour notre mémoire, nous allons prendre que le milieu HCl. Les mesures ont été réalisées par une technique électrochimique : Courbes de polarisation potentiodynamique et l'analyse de la surface par microscope optique.

III.3.a. L'étude en absence de l'inhibiteur de corrosion :

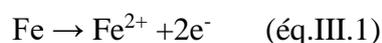
La figure III.6 présente les courbes de polarisation potentiodynamique enregistrées pour l'acier N80, en absence de l'inhibiteur, dans un milieu acide HCl à différentes concentrations.

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (figure III.6.b):

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène et de l'hydrogène contrôle le processus cathodique,
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

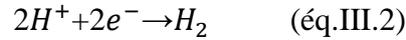
Au potentiel de corrosion, les réactions anodiques et cathodiques sont sous le contrôle du transfert électronique tafélien. Toutefois, le domaine d'activation anodique peut être scindé, pour toutes les concentrations enregistrées en HCl, en deux parties :

Un premier domaine actif situé entre E_{corr} et E_b (potentiel de transpassivité), qui correspond à la dissolution de l'acier suivant la réaction :

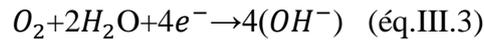


Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

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



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



La cinétique des réactions suit généralement l'équation de Butler-Volmer. L'attaque de l'acier par HCl mène à la formation du chlorure ferreux selon la réaction chimique :

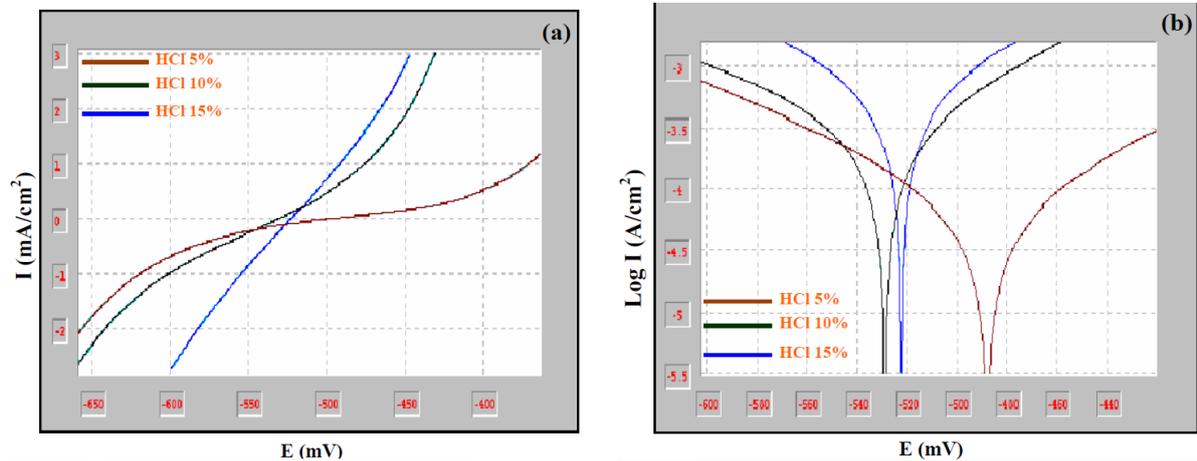
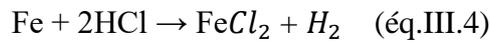


Figure III.6: Courbes de polarisation de l'acier N80 dans HCl pour différentes Concentrations. (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Le domaine actif dans l'acide chlorhydrique est petit se situant entre :

- -488.9 et -412.24 mV pour la concentration 5% en HCl,
- -529.9 et -505.6 mV pour la concentration 10% en HCl,
- -523 mV et -510.6 mV pour la concentration 15% en HCl.

Le type de corrosion est une corrosion uniforme avec une vitesse de : $I_{\text{corr}} = 0.0463 \text{ mA/cm}^2$ (HCl 5%), $I_{\text{corr}} = 0.196 \text{ mA/cm}^2$ (HCl 10%) et $I_{\text{corr}} = 0.435 \text{ mA/cm}^2$ (HCl 15%).

Un deuxième domaine transpassif : pour des potentiels supérieurs ou égaux à E_b , le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de l'acier, l'état de surface de l'acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres est due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres (figure III.7).

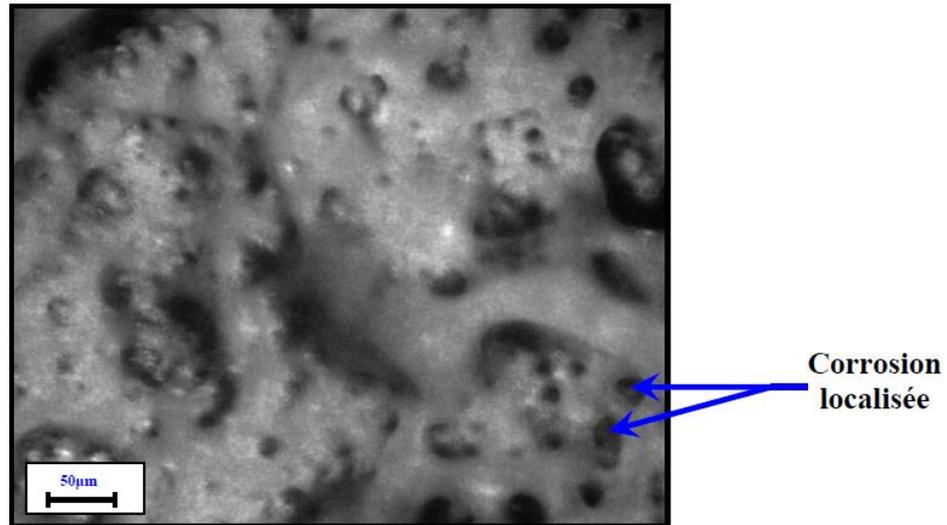


Figure III.7: L'état de surface de l'acier N80 dans HCl 5% après 120 heures d'immersion.

À partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé ni aux bas potentiels ni aux potentiels élevés, c'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace.

Alors la passivité de l'acier N80 n'est pas efficace dans le milieu HCl. Ce résultat confirme que les ions Cl sont responsables de l'absence d'une passivité efficace de l'acier N80. Ce grand inconvénient nous exige à étudier l'influence des ions Cl en détail.

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation potentiodynamique, relatif à l'acier N80 en milieu HCl, sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Résultats de la polarisation de l'acier N80.

Échantillon	$E_{corr}(i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	i_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	ϵ_{corr} (mm/an)
E1 (HCl) 5%	-488.9	324.9	0.0463	83.7	-86.6	0.017
E2 (HCl) 10%	-529.9	73.21	0.196	76.1	-95.2	0.074
E3 (HCl) 15%	-523	33.97	0.435	83.9	-86.3	0.164

D'après les résultats donnés dans le tableau ci-dessus, on peut remarquer que :

- Les pentes de Tafel anodique et cathodique (B_a et B_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration en HCl, mais cette modification est très faible, ce qui indique que le mécanisme de dissolution de l'acier N80 ne change pas avec l'augmentation de la concentration d'acide.
- La valeur de la densité de courant de corrosion I_{corr} augmente avec la concentration en HCl, ce qui indique que la vitesse de corrosion augmente avec la concentration d'acide.

- La valeur de la résistance de polarisation R_p diminue avec la concentration en HCl.
- La valeur du potentiel de corrosion E_{corr} est déplacée vers des potentiels plus négatifs avec l'augmentation de la concentration en HCl.

III.3.b. L'étude en présence de l'inhibiteur de corrosion :

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

Tableau III.5 : les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion.

Nom commercial	Description et composition chimique	Propriétés physiques et chimiques
CHIMEC	1,2,3 Triméthylbenzène (1-5 %) Solvant aromatique (40-50 %) Amines Aliphatiques (30-40 %)	Liquide à 20°C Couleur Ambre brune Odeur caractéristique Point de congélation (< -20°C) Point d'ébullition (180°C) Masse volumique à 20°C (0.93 ± 0.02) g/cm ³ Viscosité < 100 cp à 20°C

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion a été évaluée par la technique de polarisation, dans le milieu HCl 5%. Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (B_a et B_c) et l'efficacité d'inhibition $EI(\%)$ pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques, taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour Différentes concentrations en inhibiteur dans HCl 5%.

Concentration	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm^2)	i_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	ϵ_{corr} (mm/an)	EI (%)
blanc	-488.9	324.9	0.0463	83.7	-86.6	0.017	/
150 ppm	-496	638.20	0.0226	92.1	-119.4	0.009	51.18
300 ppm	-508	725.8	0.014	89.9	-111.7	0.005	69.76

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

A la lumière des résultats donnés dans le tableau ci-dessous, les conclusions suivantes ont été faites :

-Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. La même chose pour les taux de corrosion.

-L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de E_{corr} et l'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur dans la solution (HCl 5%).

- L'ajout de l'inhibiteur fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique Bc. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction des protons n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur.

- Le potentiel tend vers des valeurs plus négatives (inhibiteur a un comportement cathodique), Donc l'inhibiteur est un inhibiteur cathodique dans le milieu HCl 5%.

III.4. Etude physicochimique de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique :

Le dernier travail [52] que nous allons présenter dans notre mémoire, porte sur l'étude physicochimique de l'inhibition à la corrosion d'un acier extra doux noté **S9Mn28K** dans un milieu acide sulfurique 0,5 mol/L par l'utilisation d'un composé organique **Dicyclohexyldisulfide** noté **DCHDS**. Pour réaliser ce travail, les méthodes suivantes ont été appliquées : les mesures de perte de poids, l'impédance électrochimique et les courbes de polarisation.

Le carbone extra doux noté (S9Mn28K) est largement utilisé dans plusieurs secteurs de l'industrie à savoir : tôle pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièce de forage, outils pour usinage ordinaire. Sa composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.7: Composition chimique de l'acier S9Mn28K.

Elément	C	Si	Mn	S	P	Fe
(%) Massique	0,09-0,14	0,05	0,09-0,13	0,1-0,24	0,1-0,2	Le reste

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

La formulation inhibitrice est constituée de **Dicyclohexyldisulfide (DCHDS)** sous forme cristaux blancs de masse molaire $M = 230,3 \text{g/mol}$. La structure moléculaire illustrée ci-dessous, elle possède deux atomes de soufre.

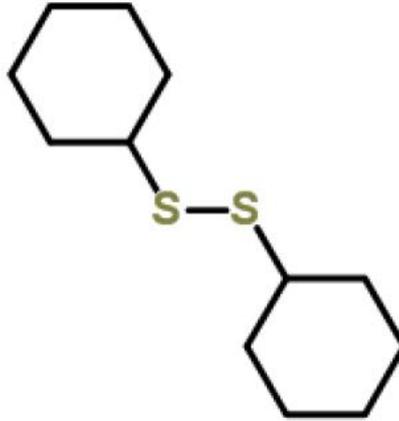


Figure III.8 : La formule développée de DCHDS.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de perte de masse, la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du composé DCHDS en milieu H_2SO_4 0.5M à différentes températures.

Tableau III.8 : Influence de la concentration du composé DCHDS sur l'efficacité inhibitrice à T= 20,30 et 40°C.

Température (°C)	C (M)	Perte de poids (mg/cm ²)	V _{corr} (mg/cm ² .min).10 ⁻³	θ	EI%
20	0	1,5335	5,1118	-	-
	5. 10 ⁻⁵	0,2357	0,7856	0,8463	84,63
	1. 10 ⁻⁴	0,1765	0,5882	0,8849	88,49
	5. 10 ⁻⁴	0,0968	0,3226	0,9369	93,69
	1. 10 ⁻³	0,0319	0,1065	0,9792	97,92
30	0	2,2022	7,3406	-	-
	5. 10 ⁻⁵	0,4688	1,5625	0,7871	78,71
	1. 10 ⁻⁴	0,4140	1,3800	0,8120	81,20
	5. 10 ⁻⁴	0,3081	1,0271	0,8601	86,01
	1. 10 ⁻³	0,1684	0,5612	0,9236	92,36
40	0	1,6245	5,4152	-	-
	5. 10 ⁻⁵	0,6250	2,0833	0,6153	61,53
	1. 10 ⁻⁴	0,4777	1,5924	0,7059	70,59
	5. 10 ⁻⁴	0,3361	1,1204	0,7931	79,31
	1. 10 ⁻³	0,1563	0,5208	0,9038	90,38

Tel que EI% présente l'efficacité inhibitrice déterminée par la relation suivante :

$$EI \% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} * 100 \quad (\text{éq.III.5})$$

Ou V_{corr} et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur exprimé en $mg/cm^2.min$.

D'après les résultats donnés dans le tableau (III.8), on remarque que :

- La vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de DCHDS.

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

- V_{corr} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur DCHDS. Toutefois, l'efficacité inhibitrice EI (%) prend sa valeur maximale à une température minime.
- L'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et diminue le taux de recouvrement (θ) de la surface métallique.

L'effet du temps d'immersion dans un intervalle de 3 à 6 heures a été examiné par la méthode de perte de masse. Les résultats obtenus (figure III.9) montrent que l'efficacité de l'inhibition varie de 86.45% à 97.92% pour une concentration optimale (1.10^{-3} M). En plus, l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 360min, ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

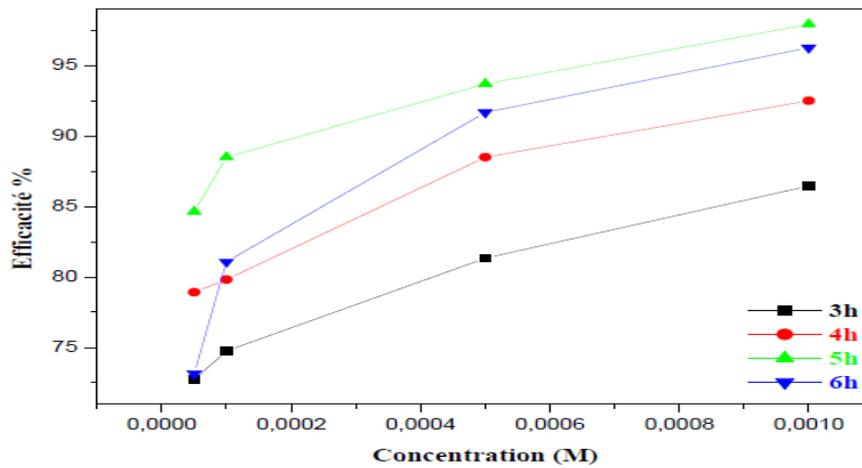


Figure III.9: Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la concentration et du temps d'immersion à 20°C.

Pour l'étude électrochimique, on commence à présenter les résultats (tableau III.9) relatifs aux courbes de polarisation potentiodynamique (figure III.10), tracées en absence et en présence du composé DCHDS à des concentrations variant de 5.10^{-5} M à 10^{-3} M, en milieu H_2SO_4 0.5M, à 20°C.

Tableau III.9 : Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H_2SO_4 0,5M contenant les différentes concentrations en inhibiteurs DCHDS.

T (°C)	C (M)	$-E_{corr}$ (mv)	R_p ($\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	β_a (mv)	$-\beta_c$ (mv)	EI (%)
20	0	505,8	22,69	0,4201	89,1	72,2	-
	5.10^{-5}	488,4	226,37	0,08	79,1	111,6	80,96
	1.10^{-4}	486,7	363,79	0,0632	102,3	109,6	84,96
	5.10^{-4}	491,2	375,95	0,0367	91,8	97,9	91,26
	1.10^{-3}	500	528,11	0,0293	125,8	112,5	93,03

L'efficacité inhibitrice du composé DCHDS a été déterminée à partir de la relation :

$$EI \% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} * 100 \quad (\text{éq.III.6})$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodique de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

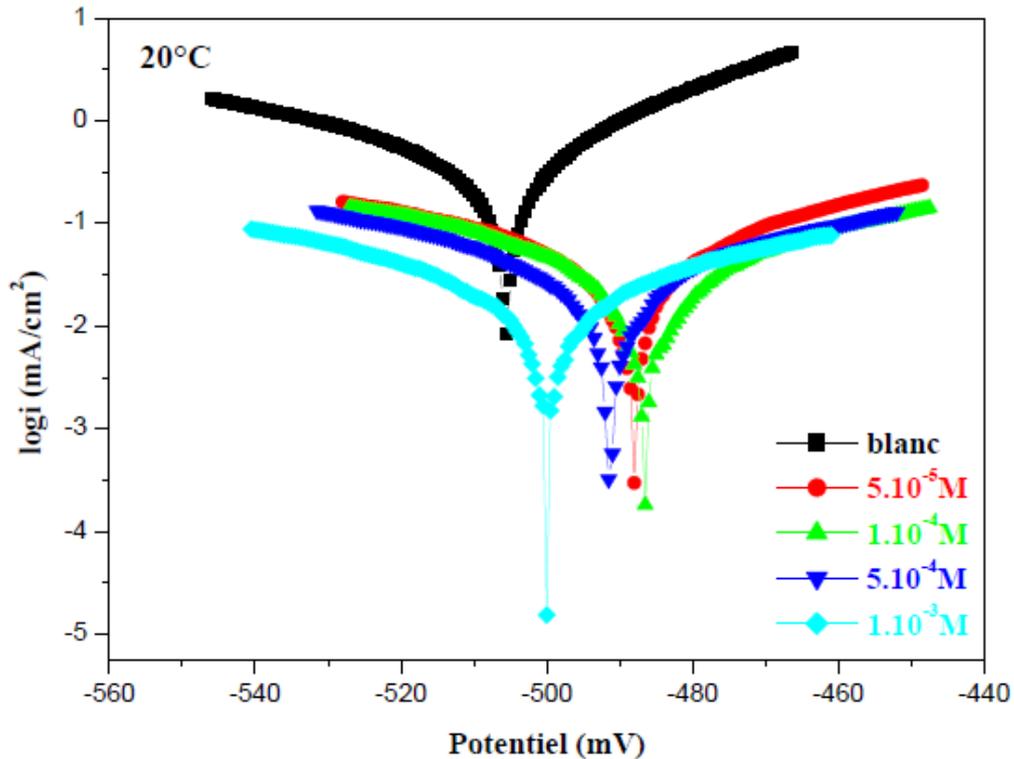


Figure III.10 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier S9Mn28K en milieu H_2SO_4 0.5M à différente concentration de l'inhibiteur (DCHDS).

Les remarques suivantes peuvent être retenues :

- La densité de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration en DCHDS. Cette diminution est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées du composé DCHDS.
- L'addition du composé DCHDS modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiée, d'où, le composé DCHDS peut être classé comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide [53,54].
- L'efficacité inhibitrice (EI) augmente avec la concentration de l'inhibiteur.

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

En ce qui concerne les résultats relatifs aux diagrammes d'impédance de Nyquist (figure III.11) de l'acier en milieu acide sulfurique 0,5M, en présence et en absence de différentes concentrations du composé DCHDS, sont rassemblés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs DCHDS.

T (°C)	C (M)	R _s (Ω.cm ²)	R _{tc} (Ω.cm ²)	C _{dl} (mF.cm ⁻²)	EI (%)
20	0	1,408	19,1	2,332	-
	5. 10 ⁻⁵	1,747	66,82	0,7525	71,42
	1. 10 ⁻⁴	1,733	117,5	0,6064	83,74
	5. 10 ⁻⁴	1,948	200,3	0,3558	90,46
	1. 10 ⁻³	3,226	239,4	0,3323	92,02

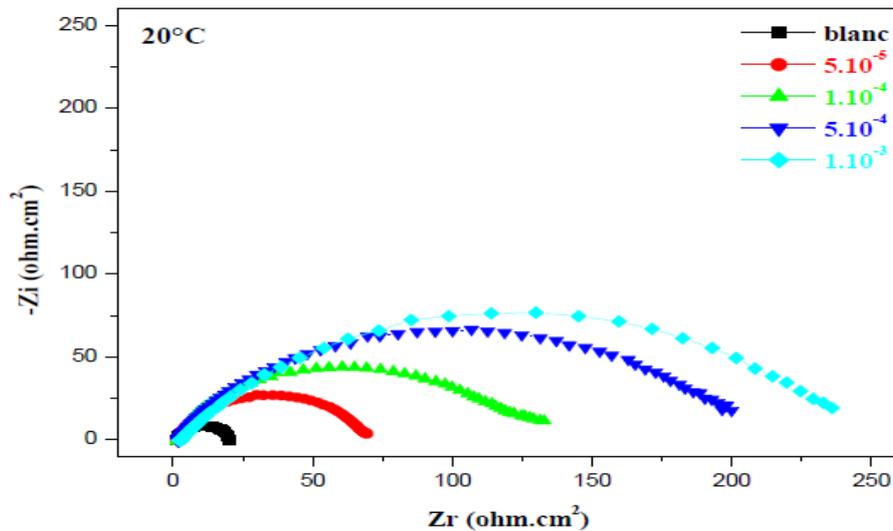


Figure III.11 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en présence de l'inhibiteur DCHDS à différentes concentrations à 20°C.

Nous constatons, pour toutes les concentrations utilisées en DCHDS, la présence d'une seule boucle capacitive relative au transfert de charge. Le diamètre de ces boucles, déphasées par rapport à l'axe des réels, augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Ce qui est relatif à une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier en présence de cet inhibiteur.

Chapitre III : Corrosion des alliages à base de fer en milieu acide

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier S9Mn28K est déterminée par la relation suivant :

$$EI_{R_{tc}} (\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inh}} * 100 \quad (\text{éq.III.7})$$

Où R_{tc}^{inh} et R_{tc}^0 sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier S9Mn28K sans et avec l'ajout de l'inhibiteur.

D'après le tableau ci-dessus, nous pouvons faire les aperçus suivants :

- La résistance de transfert de charges augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier/milieu acide.
- L'efficacité inhibitrice de ce composé évolue de la même façon que (R_{tc}) et atteint la valeur de **92.02%**.
- La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode, conduisant à une protection contre la corrosion, apportée par les molécules absorbées sur la surface de l'électrode par les interactions entre les paires électroniques de l'hétéroatomes du soufre avec la surface de l'acier.
- Les valeurs de EI(%) déterminée par les trois méthodes ; à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la S.I.E, en fonction de la concentration du composé DCHDS en milieu H_2SO_4 0.5M sont en bon accord.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, plusieurs techniques électrochimiques physiques ont été mis en œuvre afin d'étudier la résistance à la corrosion des alliages base fer en milieu acide qui s'avère être un milieu très agressif pour les matériaux métalliques.

- ❖ Le premier travail exposé dans notre mémoire relatif à l'étude du comportement électrochimique à la corrosion des quatre alliages synthétiques : Fe-1Ti-20C, Fe-2Ti-10C, Fe-3Ti-2C et Fe-4Ti-11C montre les points suivants :

En général, la résistance à la corrosion de ces ternaires, n'est pas une fonction linéaire de la composition en titane ni de celle en carbone. Cependant, cette linéarité est vérifiée dans le cas des deux alliages 2Ti et le 4Ti ; car ces derniers présentent la même microstructure.

L'alliage 3Ti, est apparu comme ayant la meilleure tenue à la corrosion, dans H₂SO₄ 1N naturellement aéré à 25°C, comparativement à l'alliage 2Ti qui est le moins résistant dans les conditions considérées. Ce fait peut être dû à la présence des carbures de titane qui sont uniformément répartis dans la matrice ferritique. En effet, une bonne distribution uniforme des TiC aussi bien que l'absence de la phase perlitique semblent favoriser la résistance à la corrosion de cet échantillon dans le milieu acide sulfurique.

- ❖ L'influence de l'ajout d'inhibiteur, organique à base d'amine, sur les réactions électrochimiques partielles de corrosion des deux aciers : au carbone X52 et inoxydable, dans un milieu de forage a été présenté comme deuxième travail.

Le matériau duplex présente une résistance meilleure à la corrosion, en absence et en présence de l'inhibiteur, par rapport à l'acier X52. Ceci est dû à la présence du chrome qui lui confère une certaine immunité.

- ❖ Le troisième travail exposé dans ce mémoire, est préconisé à l'étude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, en milieu HCl à différentes concentrations. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire que :

La vitesse de corrosion de l'acier N80 augmente avec la concentration du réactif (HCl), de ce fait l'acier devient moins résistant. Aussi, la présence des chlorures dans la solution électrolytique, à des concentrations variables, s'accompagne d'une difficulté de repassivation. Celle-ci se manifeste par l'apparition de piqûres à la surface de notre acier.

L'inhibiteur utilisé est un inhibiteur cathodique et son efficacité inhibitrice dans le milieu acide augmente avec la concentration en inhibiteur. Plus la concentration est élevée plus la protection est efficace. La manière de diminuer la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal.

- ❖ Le dernier travail est dévolu à l'étude des performances anti corrosives de l'inhibiteur Dicyclohexyle Disulfide lors de la protection de l'acier au carbone en milieu acide

Conclusion Générale

sulfurique. Les techniques utilisées (gravimétrie, polarisation potentiodynamique et les impédances électrochimiques) ont abouti aux résultats suivants :

L'effet inhibiteur du DCHDS augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température.

D'après l'étude gravimétrique, dans le milieu H_2SO_4 , l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur de 97,92% en présence de 1.10^{-3} M.

Les résultats électrochimiques indiquent que le produit DCHDS agit comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide sulfurique.

Enfin, il ressort de tous les travaux cités dans notre mémoire que pour proposer une solution à un problème de corrosion électrochimique, cela revient à:

- élucider les mécanismes des réactions interfaciales, nécessitant de ce fait une bonne connaissance des protagonistes constituant l'interface métal-solution,
- connaître au mieux, le milieu aqueux environnant et choisir l'inhibiteur de corrosion le plus approprié qui soit de préférence un inhibiteur organique,
- définir les caractéristiques microstructurales du matériau considéré que ce soit un alliage industriel au synthétisé,
- proposer les conditions optimales d'utilisation d'un alliage donné dans un milieu donné.

Références bibliographiques

- [1] NACE Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4 (1965) 79-80.
- [2] P.Bommersbach, 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 (2005).
- [3] I.L.Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Edit. mc graw-hill,(1981).
- [4] 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 milieux neutre et alcalin, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [5] T.Suzuki, H.Nishihara, K.Aramaki, The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5M Na_2SO_4 solution, *Corrosion Science*, 38 (1996) 1223-1234.
- [6] M.R.Alexander, G.Beamson, C.J.Blomfield, *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121 (2001) 19-32.
- [7] Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
- [8] E.Schaschl, *Méthodes for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, Edit. Houston, USA, 28,41
- [9] J.G.N.Thomas, 5th European symposium on corrosion Inhibitors, Ann. University Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [10] C.Fiaud, C.Lemaitre et N.Ebere , inhibiteurs de corrosion, In G.Beranger et H.Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)* Edit. Hermès Science Publication, Paris, (2002) 245
- [11] P.Lorbeer et W.J.Lorenz, *Electrochemical Acta*, (1980) 375.
- [12] F.H.Karman, I.Felhosi, E.Kalman, I.Cserny et L.Kover, *Electrochemical Acta*. (1998) 69.
- [13] CHRISTIAN FIAUD, protection des tuyauteries contre la corrosion , *CORR660*, 2006.
- [14] J.O.Bockris, D.M.drazic and A.R.Despic, *Electrochimica Acta*, 4 (1961) 325.
- [15] D.londolte, *Corrosion et Chimie de Surface des Matériau*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 12 (1993).

Références bibliographiques

- [16] M.Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique IM, thèse de doctorat (2013).
- [17] R.Rosset, P.Sok, G.Poindessous, M.Benamor, K.Wahla, Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie. *Electrochemistry and photochemistry*, (1998) 751-759.
- [18] M.A.Brett, A.R.I.Gomez, J.PS.Martins, The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions. *Corrosion Science*, 36 (1994) 915-925.
- [19] K.Benchekroun, F.Dalard, J.J.Rameau, A.El.Ghazali, *New J.Chem*, 26 (2002) 153-159.
- [20] S.Kertit, B.Hammouti, *Appl.Sur.Scie*, 93 (1996) 59-66.
- [21] F.Touhami, A.Aouniti, Y.Abed, B.Hammouti, S.Kertit, A.Ramdani, E.Elzacemi, *Corros.Scie.*, 42 (2000) 929-940.
- [22] A.Chetouni, K.Medjahed, K.E.Benabadji, B.Hammouti, S.Kertit, A.Mansri, *Prog.InOrg.Coat*, 46 (2003) 312-316.
- [23] C.Jeyprabha, S.Sathiyarayanan, G.Venkatachari, *Applied Surface Science*, 246 (2005)108.
- [24] K.F.Khaled, N.Hackerman, *Mat.Chem and Phys*, 82 (2003) 949-960.
- [25] G.Moretti, F.Guidi, G.Grion, *Corros. Scie*, 46 (2004) 387-403.
- [26] G.Moretti, G.Quartarone, A.Tassan, A.Zingales, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1971-1980.
- [27] F.Bentiss, M.Lagreneee, M.Traisnel, J.C.Hornez, *Corrosion*, 55 (1999) 968-976.
- [28] S.Bilgiç, M.Sahin, *Mat.Chem And Phys*, 70 (2001) 290-295.
- [29] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva, M.Christov, *Corros. Scie.*, 45 (2003) 33-58.
- [30] A.S.Algaber, E.M.El-Nemma, M.M.Saleh, *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 26-32.
- [31] M.A.Migahed, E.M.S.Azzam, A.M.Al-Sabagh, *Mat.Chem And Phys*, 85 (2004) 273-279.
- [32] L.Tang, X.Li, L.Li, Q.Qu, G.Mu, G.Liu, *Mat.Chem And Phys*, 94 (2005) 353-359.

Références bibliographiques

- [33] M.Bouklah, B.Hammouti, M.Benkaddour and T.Benhedda, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 1095-1101.
- [34] S.Sathiyarayanan, C.Jeyaprabha, S.Muralidharan, G.Venkatachari, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8107–8112.
- [35] M.M.Saleh, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2006) 83–89.
- [36] F.Kellou, Résistance à la corrosion d'une série d'alliages Fe-xTi-yC en milieu acide. Corrélation microstructure-comportement électrochimique, Thèse de doctorat (2008).
- [37] L.Antropov, *Electrochimie Théorique*, Edition MIR-MOSCOU, 1979
- [38] L.Elkadi, B.Mernani, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 703.
- [39] H.Uhlig, *Corrosion et Protection*, Dunod Paris, 1970.
- [40] H.J.Cleary, N.D.Greene, *Corros.Scie.*, 9 (1969) 3-13.
- [41] A.Hadji, A.Lemmoui, L.M.Romanov, L.Y.Kozlov, *Ann.Chim.Sci.Mat.*, 25 (2000) 307-316.
- [42] M.Duprat, F.Dabosi, F.Moran, S.Rocher, *Corrosion*, 37 (1981) 262.
- [43] N.P.Zhuk, *Course on Corrosion and Metal Protection*, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [44] R.Hariharaputhran, A.Subramanian, A.A.Antony, P.M.Sankar, A.Gopalan, T.Vasudevan, I.S.Vencatakrishma, *Br.Corros.J.*, 33 (1998) 214
- [45] Q.J.Slaiman, H.M.Al-Saaty, *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, (1990) 149.
- [46] K.Chaibi, M.Ouzara, Etude métallurgique et électrochimique de l'acier au carbone X52 et inoxydable Duplex dans un milieu réel, Mémoire de master (2019).
- [47] A.S.Algaber, E.M.El-Nemma, M.M.Saleh, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 26–32.
- [48] K.F.Khaled, N.Hackerman, *Mat.Chem and Phys*, 82 (2003) 949-960.
- [49] C.Jeyaprabha, S.Sathiyarayanan, G.Venkatachari, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 108.
- [50] G.Moretti, F.Guidi, G.Grion, *Corros.Scie.*, 46 (2004) 387-403.

Références bibliographiques

- [51] M.Nebbar, Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, Mémoire de master (2010)
- [52] N.Saigaa, Etude physicochimique de l'inhibition de corrosion d'un acier de carbone en milieu acide sulfurique, Mémoire de master (2016)
- [53] S.Murlidharan, K.L.N.Phni, S.Ravichandran et S.V.K.Iyer, J.Electrochem, Soc, 142 (1995) 1478.
- [54] R.L. Every, O.L. Riggs, Mat. Prot, 3 (1964) 46.