

REPUBLIQUE ALGERIENNE POPULAIRE ET DEMOCRATIQUE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira de Béjaïa

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

Foul Houssam Eddine

Hadj Amer Idir

Thème

Influence de la présence des impuretés des chlorures sur la qualité d'acier d'une canalisation hydraulique (évaluation de la protection anti corrosion)

Soutenu le 01/ 07 /2017 devant le jury composé de :

Président : Mr.Hammiche

M.A.A

U.A.M. B

Examineur : Mme Malek

M.C.B

U.A.M. B

Promoteur : Mme Souici

M.C.B

U.A.M. B

Année Universitaire : 2016-2017

REMERCIEMENTS

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à rendre grâce à Dieu « Allah » le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre promotrice Mm SOUICI Zahia, pour nous avoir honorés par son encadrement, ses orientations, ses précieux conseils et ses encouragements qui nous ont permis de mener ce travail.

Nous remercions les membres de jury, Mr A. Hammiche et Mme N.Malek d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire de fin d'études.

Nous tenons à remercier tous le personnel du laboratoire de recherche de l'Unité Appliquée en sidérurgie Métallurgie 'URASM', notamment le directeur Dr.T. CHOUCHANE qui nous a bien initiés au phénomène électrochimique de corrosion et de nous avoir accepté au niveau de l'unité sans oublier la responsable du laboratoire de corrosion Mlle S. CHETOUH pour son aide inestimable.

Nous sommes reconnaissants envers Mr C. MAATALAH pour sa contribution et son aide au niveau du complexe SIDER.

Nos familles qui nous ont été d'un grand apport en nous conseillant à chaque fois que nous avons besoin d'elles pour la confection et la réalisation de ce modeste mémoire.

DEDICACES

Dédicaces

~~إهداء~~

إلى أَلِف ، باءٌ و ياءٌ ... إلى أَلِف ، ميمٌ و ياءٌ ... إلى ظلام الليل الذي لولاه لما شاهدت نجمي في السماء ... إلى كلِّ تلك الحروف حتَّى النقطة التي خُتِمَ بها هذا الإهداء

Je dédie ce modeste travail :

‘A la mémoire de ma grand-mère’

*A ma chère Mère et mon cher Père, que je remercie énormément pour
leurs aides et leurs patiences*

*A ma tante Leila, mes sœurs et frères qui nous souhaitent un avenir
prospère*

*A ma famille sans exception, mes oncles , mes tantes, mes cousins et
cousines*

A mes enseignants

*A mes amis, ABDELMOUMEN, NASSIM, ABDEREZAK, IDIR,
KAMEL, KENZA, SARA, RAMY, ALA, AHMED, FOUAD,
AMAR, AHMED, YANIS, TAREK, DIDIN, MONDER, FAHIMA,
SARAH, MARWA, YASMINE, MARAME, et à tous ces meilleurs que
j’ai connu le long de mon cursus à l’université et ma vie*

‘.’

F. HOUSSAM EDDINE

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes très chères parents **HADJ AMER Nacer et **DJOUADI Nouara** qui m'ont encouragés pour réaliser ce travail ainsi que pour leur soutien durant toute la période de mes étude, allant du primaire au CEM passent au lycée jusqu'au supérieur;*
À mon chère frère **Amin et ma chère sœur **Anissa** .*

**À la mémoire de ma grand-mère*
** À tous les membres de ma famille ;*
À mes amis de l'enfance : **Abdelkader, Abdou et Houssam, Nabil , Raid, djalal .*

À mes copains de chambre: **Nacer, Massi et louniss ;*
*Ainsi à mes amies que ceux l'université : **Abdelah , Mouhamed, Rahmoun , Kamel et Aymen , Momen ,Zaki ,Bilal***
À Tous ceux que j'ai oubliés de près ou loin.

H.A. IDIR

Listes des symboles et abréviations

pH : potentiel d'hydrogène

ddp : différence de potentiel

°C : degré Celsius

E : Potentiel relatif de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence

E^0 : Potentiel standard

R : Constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : Température absolue (°K)

n : nombre d'électrons transférés

F : constant de Faraday égale à 96500 C.mol^{-1}

a_{Ox}^{α} : Activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en mol.L^{-1}

a_{Red}^{β} : Activité des espèces réduites (produits), exprimée en mol.L^{-1} ;

E_{eq} : Potentiel d'équilibre, exprimée en V

η : Surtension d'une électrode simple, exprimée en V

ζ : Surtension d'une électrode mixte, exprimée en V

E_{corr} : Le potentiel de début de la corrosion, exprimée en V;

Red : Réducteur

Ox : Oxydant

ET ou WE : électrode de travail

ER : l'électrode de référence ;

CE : le contre électrode (ou électrode auxiliaire);

ECS : Electrode au calomel saturé ;

ENH : Electrode normal d'hydrogène;

I : Intensité de courant, exprimée en A;

Ia: Intensité de courant anodique .

Ic: Intensité de courant cathodique.

I0: Intensité de courant d'échange à l'équilibre;

R_P : Résistance de polarisation, exprimée en ohm.cm²

η_c: Surtension cathodique;

η_a : Surtension anodique;

Ba : Coefficient de Tafel anodique, exprimée en mV

Bc: Coefficient de Tafel cathodique, exprimée en mV

I_{corr}: intensité de courant de corrosion,

i_{corr}: Densité de courant de corrosion, exprimée en (mA.cm⁻²)

E_{corr} : Potentiel de corrosion, exprimée en mV

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.....	13
Tableau I.2: Indique les valeurs du potentiel normal d'électrode pour quelques métaux usuels, exprimées en prenant pour référence (point zéro) le potentiel de l'électrode normale à hydrogène	18

CHAPITRE II

Tableau II.1: Composition chimique du bain de zinc à galvanisation (Selon Usine Sider ...	37
Tableau II.2: Composition chimique de l'acier ordinaire (selon URASM)	38
Tableau II.3: caractéristique physique-chimique	39
Tableau II.4: paramètres d'entrée pour mesure de l'OCP	44
Tableau II.5 : paramètres d'entrer pour traçage des courbes Tafel	45
Tableau II.6 : paramètres d'entrée de résistance de polarisation.....	46

CHAPITRE III

Tableau III.1: Valeurs extraites des courbes de potentiels stables	49
Tableau III.2: Paramètres cinétique par méthode « Tafel »	50
Tableau III.3: Valeurs extraites des courbes de potentiels de la figure III.4.....	52
Tableau III.4: Paramètres cinétique par méthode Tafel de la figure III.5	54
Tableau III.5: Valeurs de l'efficacité du revêtement.....	55
Tableau III.6: Valeurs extraites des courbes de potentiels de la figure III.7.....	57
Tableau III.7: Paramètres cinétique par méthodes Tafel de la figure III.8	59
Tableau III.8 : Valeurs d'efficacité du revêtement de Zinc	60

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Pile électrochimique	4
Figure I.2: Corrosion sèche	5
Figure I.3: Exemple d'une bactérie responsable de la corrosion bactérienne.	6
Figure I.4: Corrosion uniforme	7
Figure I.5: Corrosion localisée.....	7
Figure I.6: Représentation schématique de la piqure de l'acier	8
Figure I.7: Corrosion par piqure	8
Figure I.8: Mécanisme de l'attaque de la corrosion caverneuse	8
Figure I.9: Corrosion caverneuse sur une pièce métallique	9
Figure I.10: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux	9
Figure I.11: Mécanisme d'attaque de la corrosion galvanique.....	9
Figure I.12: Métallographie de corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métalliques	10
Figure I.13: Représentation schématique de la corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	10
Figure I.14: Schéma de la corrosion sélective	10
Figure I.15: Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-Zinc)	10
Figure I.16: Corrosion sous contrainte résultante d'un essai de traction.	11
Figure I.17: Observation microscopique d'une corrosion sous contrainte	11
Figure I.18: Aspect visuel sur une pièce métallique de la corrosion érosion.....	11
Figure I.19: Mécanisme d'attaque de corrosion érosion.....	12
Figure I.20: Corrosion par frottement	12
Figure I.21: Electrode de référence à hydrogène	16
Figure I.22: Electrode de référence au calomel saturé	17
Figure I.23: Potentiel des métaux par rapport une électrode de référence au calomel saturé	18
Figure I.24: Diagramme de Pourbaix simplifié potentiel-pH de fer	20
Figure I.25: Courbes de polarisation.....	23
Figure I.26: Evolution de densité de courant en fonction du potentiel	24
Figure I.27: Densité de courants anodiques et cathodiques d'une réaction d'électrode	25

Figure I.28: Représentation schématique d'un système de corrosion.....	26
Figure I.29: Variation du potentiel en fonction du temps	27
Figure I.30: Passivation	30
Figure I.31: Revêtement anodique cas de Fer-Zinc	31
Figure I.32: Revêtement cathodique cas du nickel sur Fer	32
Figure I.33: Protection cathodique : a : anode sacrificielle ; b : en utilisant le redresseur (courant imposé)	35
Figure I.34: Principe de protection anodique d'un métal passivable : déplacement de potentiel dans le domaine passif correspondant à $E_p < E < E_b$	36

Chapitre II

Figure II.1: procédure de découpage de l'acier	40
Figure II.2 : schéma d'un échantillon enrobé	40
Figure II.3 : Enrobage.....	40
Figure II.4: Polissage des échantillons	41
Figure II.5 : Electrode de KCl	41
Figure II.6 : Electrode de platine	42
Figure II.7 : Electrode de travail (échantillon)	42
Figure II.8 : schéma Montage électrochimique	42
Figure II.9 : interface du logiciel mesurant le potentiel en fonction du temps	43
Figure II.10: interface du logiciel mesurant le potentiel en fonction de logarithme de l'intensité de courant	44
Figure II.11 : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution..	45
Figure II.12: courbe de polarisation linéaire pour mesure de R_p	46
Figure II.13 : Photo prise du microscope optique.....	46

Chapitre III

Figure III.1: Courbes évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion -acier nu-	48
Figure III.2: Courbes de polarisations -Tafel- , -acier nu-.....	49

Figure III.3: Métallographie optique (x10) de substrats d'aciers immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité ; D : immerger dans l'eau de ville	51
Figure III.4: Courbes évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion- acier revêtu par peinture-	52
Figure III.5: Courbe de polarisation "Tafel" -acier revêtu par peinture-	53
Figure III.6: Métallographie optique (x10) des substrats d'aciers revêtus en peinture immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité; D : immerger dans l'eau de ville	56
Figure III.7: Suivi du potentiel à circuit ouvert -acier galvanisé-	57
Figure III.8: Courbes de polarisation Tafel –acier galvanisé-	58
Figure III.9: Métallographie optique (x10) de substrats d'aciers revêtus en peinture immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité; D : immerger dans l'eau de ville	60

Table des matières

Table des matières

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur la corrosion des métaux

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition de la corrosion	3
I.2.1. Corrosion humide ou électrochimique	3
I.2.2. Corrosion sèche ou chimique.....	5
I.2.3. Corrosion bactérienne (corrosion biochimique).....	5
I.3. Aspect économique de la corrosion	6
- Les effets directs et indirect de la corrosion	6
I.4. Les différentes formes de corrosion	7
I.4.1. Caractérisation suivant l'aspect morphologique.....	7
I.5. Les facteurs de la corrosion	13
I.5.1. PH	13
I.5.2. Température	13
I.5.3. Le métal.....	13
I.6. Thermodynamique électrochimique	15
I.6.1. Potentiel normal d'électrode	15
I.6.2. Électrode de référence	16
I.6.2.1. Electrode à hydrogène.....	16
I.6.2.2. Electrode au calomel	17
I.6.3. Potentiel d'équilibre (E)	19
I.6.4. Diagrammes de Pourbaix : équilibres potentiels pH	20

I.7. Cinétique électrochimique	21
I.7.1. Electrode simple	21
I.7.2. Electrode mixte :	21
I.7.3. Phénomène de Polarisation :	21
I.7.4. Coefficients et droites de Tafel.....	23
I.7.5. Potentiel de corrosion :	25
I.7.6. Résistance de polarisation	28
I.7.7. Vitesse de corrosion	28
I.7.8. Passivité.....	29
I.8. Protection Anticorrosion.....	31
I.8.1. Les revêtements métalliques	31
I.8.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles)	31
I.8.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles).....	31
I.8.1.3. Quelques techniques de revêtement métallique.....	32
I.8.2. Revêtements non métalliques	34
I.8.2.1. Peintures	34
I.8.2.2. Matières plastiques.....	34
I.8.3. Protection par inhibiteurs	34
I.8.4 Protection électrochimique.....	35
I.8.4.1. Protection cathodique	35
I.8.4.2. Protection anodique	36
I.9. CONCLUSION	36

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

Introduction	37
II.1. Matériaux et électrolytes	37
II.1.1. Matériaux	37
II.1.2. Les électrolytes.....	38
II.2. Préparation des échantillons	40
II.2.1. Découpage	40
II.2.2. Enrobage	40
II.2.3. Polissage.....	41
II.3. Essais électrochimiques	41
II.3.1. Montage et appareillage électrochimique	41
II.3.2. Conditions d'essais	43
II.3.3. Métallographie optique	46
II.4. Conclusion.....	47

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Introduction	48
III.1. Étude électrochimique.....	48
III.1.1. Comportement de l'acier ordinaire non revêtu dans les trois milieux	48
III.1.1.1. Evolution du potentiel en fonction du temps	48
III.1.1.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)	49
III.1.1.3. Observations microscopiques	51
III.1.2. Comportement de l'acier ordinaire revêtu dans les trois milieux.....	52
III.1.2.1 Evolution du potentiel en fonction du temps	52
III.1.2.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)	53

III.1.2.3. Observations microscopiques.....	56
III.1.3. Comportement de l'acier galvanisé dans les trois milieux	57
III.1.3.1. Evolution du potentiel en fonction de temps.....	57
III.1.3.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)	58
III.1.3.3. Observations microscopiques.....	60
Conclusion.....	61

Conclusion générale

Bibliographie

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il ya ceux qui présente le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs métaux bien que la plupart du temps il s'agisse en fait d'alliage. [1]

Les métaux et les alliages sont largement utilisés dans diverses applications de l'industrie, à la fois dans des milieux aqueux et non aqueux. [2]

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine. [3]

La corrosion des aciers dans la grande majorité des cas, est un processus électrochimique qui fait intervenir le métal et son environnement, et qui peut être décrit d'une façon simplifiée par deux réactions électrochimiques, une réaction anodique qui est la dissolution (oxydation) de l'acier, et une réaction cathodique qui est la réduction d'une espèce dissoute (ions ou gaz). [4]

Elle dépend d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relations plus en moins complexes les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température)

La connaissance des conditions environnantes n'est pas suffisante pour prévenir l'évolution du processus de corrosion. Des techniques de détection et d'observation ont été mises au point pour évaluer le niveau de corrosion d'un acier dans une structure. On peut classer ces techniques en deux types : les techniques électrochimiques comme la mesure du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation et l'impédance électrochimique, et les techniques chimiques comme l'analyse de concentration en chlorure et du front de carbonatation. [5]

Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas, la prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion des installations métalliques [6]

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface, si la couche de revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. [6]

Du fait, le rôle d'un revêtement est de limiter l'influence de ces éléments en créant une barrière physique.

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire URASM, a pour but d'étudier le comportement électrochimique de l'acier dans divers milieux, ce dernier est destiné aux installations hydrauliques et canalisations.

La démarche adoptée pour mener à bien ce travail, se résume en deux parties une étude bibliographique en premier chapitre sur le phénomène de corrosion afin d'éclaircir cette perception suivie d'une partie expérimentale qui se résume en une étude électrochimique pour la détermination des paramètres de corrosion de l'acier dans les trois milieux d'étude et l'efficacité des revêtements appliqués, cette partie est partagée en deux chapitres , un chapitre sur les matériaux et les techniques expérimentales et l'autre où on va discuter et interpréter les résultats obtenus dans ce dernier.

Nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur la corrosion des métaux

I.1. Introduction

Le problème de la corrosion ne se limite pas seulement à l'industrie, mais aussi aux problèmes de sécurité et de protection environnementale. D'après la chambre syndicale française de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, 5 tonnes d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent de par le monde...). Le coût de la corrosion, qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial.

Afin de mieux comprendre le phénomène de corrosion, nous exposons dans ce chapitre, une synthèse bibliographique englobant les différentes notions intervenant dans le domaine (définition, types, formes), ainsi que la conception de l'électrochimie en évoquant, les mécanismes menant à la réaction électrochimique, l'étude thermodynamique et cinétique du phénomène. On termine le chapitre par les techniques de protection contre la corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement qui entraîne des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. [5]

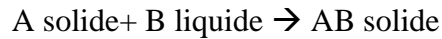
C'est une dégradation chimique ou électro chimique du matériau métallique par l'environnement qui est en général un milieu agressif. Le matériau dans ce cas, subit une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant menant à une destruction du matériau par le changement de ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. [6]

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion :

I.2.1. Corrosion humide ou électrochimique

Ce genre de corrosion se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micro-piles [7]. Un courant

électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique, on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice. [7]

La corrosion humide fonctionne tant qu'une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher :

- **Une anode** : partie où s'oxyde le métal et se dissout sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux, suivant la réaction : $Mn = M^{n+} + ne^{-}$
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^{+} , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^{-} par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...), suivant la réaction : $M^{n+} + ne^{-} = M$
- **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même,
- **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même. [8;9]

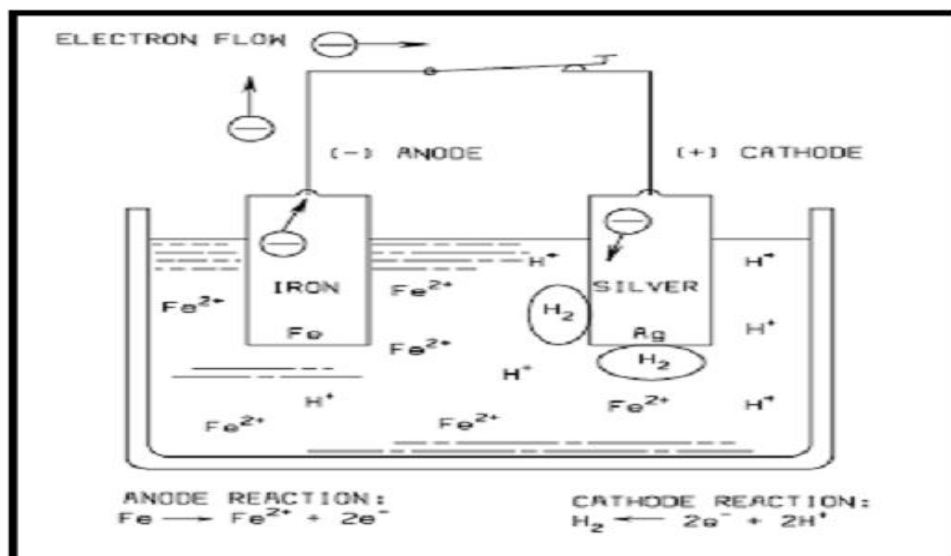


Figure I.1 : Pile électrochimique [7]

I.2.2. Corrosion sèche ou chimique

Elle est due à l'action de l'oxygène de l'air en présence d'eau. Le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux, présent dans l'air et dans les gaz d'échappement accélèrent les réactions. La couche d'oxyde n'étant pas protectrice, le processus de corrosion continue tant qu'il y a présence d'oxygène et d'humidité. [10]

La corrosion sèche se produit toujours dans une atmosphère "agressive non conductrice d'électricité". Ce milieu peut être constitué d'oxygène, d'air sec, de gaz sulfureux, de vapeurs nitreuses, etc... Au contact de l'oxygène, le cuivre se recouvre d'une couche d'oxyde. Cette couche perméable sous une faible épaisseur, devient de plus en plus étanche au fur et à mesure que la couche augmente au cours du temps d'exposition. La corrosion ralentit et finit par s'arrêter. Dans l'atmosphère urbaine, le cuivre se couvre d'une coloration verte $\text{CuSO}_4, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et au bord de mer à chlorure basique il se forme les oxydes de type $\text{CuCl}_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. [11]

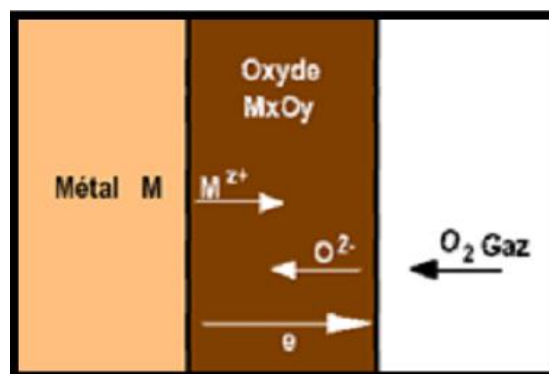


Figure I.2: Corrosion sèche [11]

I.2.3. Corrosion bactérienne (corrosion biochimique)

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal. [12]

Le développement de ce type de corrosion dépend :

- Du pH
- De la température
- De la teneur en oxygène dissous. [13]

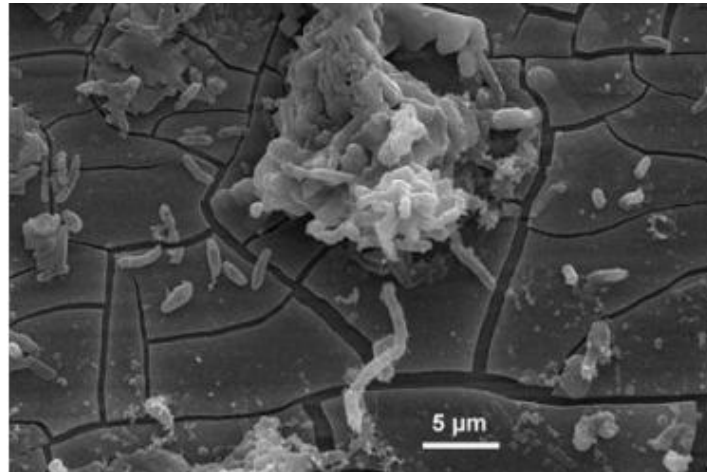


Figure I.3: Exemple d'une bactérie responsable de la corrosion bactérienne. [12]

I.3. Aspect économique de la corrosion

La corrosion et la réparation des dommages dus à la corrosion représentent un problème de plusieurs milliards de dollars, les estimations les plus récentes font état d'un coût de la corrosion métallique aux États-Unis avoisinant les 423 milliards de dollars par an (52 milliards de dollars au Canada), soit environ 3% du PIB de chaque nation. Toutefois, le coût de la corrosion est beaucoup plus conséquent que le simple coût financier : elle peut également être à l'origine du gaspillage des ressources naturelles, de pannes dangereuses et de bien d'autres coûts indirects. La corrosion est un phénomène naturel qui n'a jamais été complètement éradiqué, toutefois il est absolument faux de dire que rien ne peut être fait. L'utilisation de systèmes de protection contre la corrosion adéquate dès le début d'un projet. [14]

I.3.1. Les effets directs et indirect de la corrosion

Les effets directs et indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Augmentation des coefficients de sécurité.
- Contamination du produit par les produits de corrosion.
- Arrêt de production. [13]

I.4. Les différentes formes de corrosion

I.4.1. Caractérisation suivant l'aspect morphologique

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée d'un point de vue aspect morphologique, en deux classes : corrosion généralisé et corrosion localise appeler encore zonale. [15]

I.4.1.1. La corrosion générale ou corrosion uniforme

C'est la forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Le métal devient plus mince et éventuellement se détruit. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus ou moins régulièrement sur la totalité de la surface du métal [16].

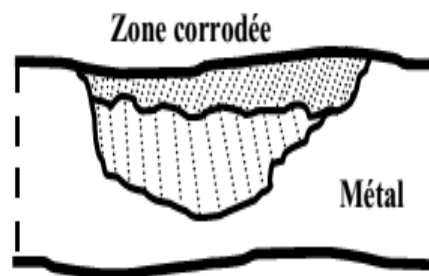


Figure I.4: Corrosion uniforme [15]

I.4.1.2. La corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux, On regroupe sous ce terme des formes de corrosion dans laquelle les pertes de métal n'affectent que certaines zones spécifiques du matériau, elles affectent surtout les matériaux passivable, on distingue plusieurs types, à savoir [17] :

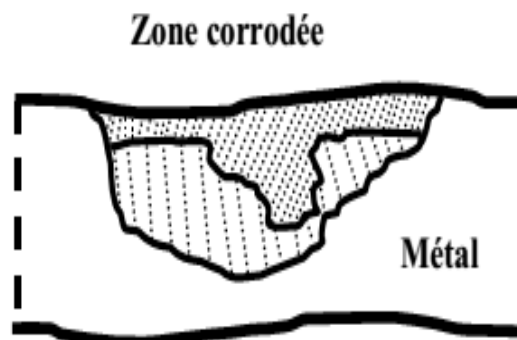


Figure I.5: Corrosion localisée [15]

a. La corrosion par pique

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piques se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion. [18]

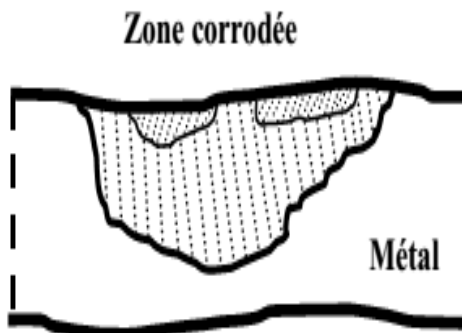


Figure I.7: Corrosion par pique [15]

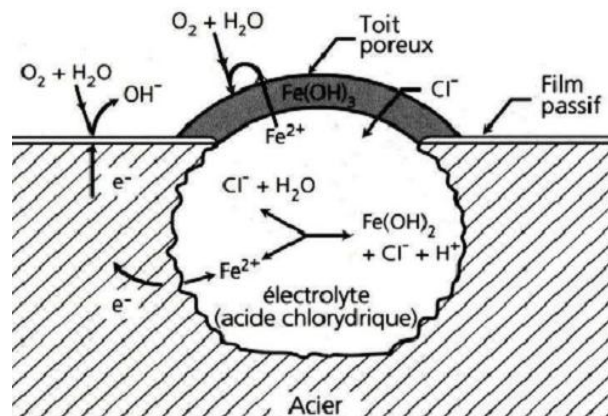


Figure I.6: Représentation schématique de la pique de l'acier [18]

b. La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasse

Il s'agit de formes de corrosion se développant dans des zones confinées, par exemple sous des joints d'étanchéité, dans des interstices entre plaques sous des dépôts, ou le milieu corrosif peut évoluer du fait d'une limitation des échanges avec l'environnement.

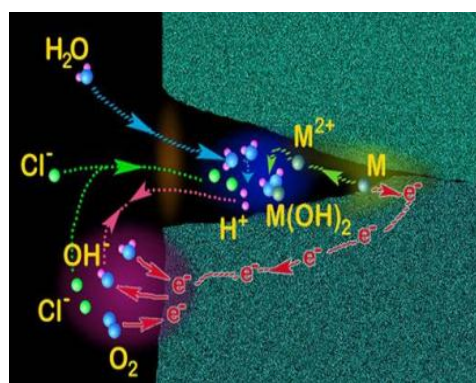


Figure I.8: Mécanisme de l'attaque de la corrosion caverneuse [15]

Le développement de la corrosion caverneuse est généralement précédé d'une période d'incubation plus ou moins longue au cours de laquelle aucun symptôme ne permet de prévoir l'amorçage d'une corrosion rapide. [18]



Figure I.9: Corrosion caverneuse sur une pièce métallique [15]

c. La corrosion galvanique ou corrosion bimétallique

Elle est due à un contact entre deux métaux de nature différente exposés au même milieu, cette situation est appelée couplage galvanique, la corrosion d'un matériau peut ainsi se trouver accélérée par le contact avec un autre matériau plus noble dont la corrosion se trouve au contraire ralentie, cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. [17]

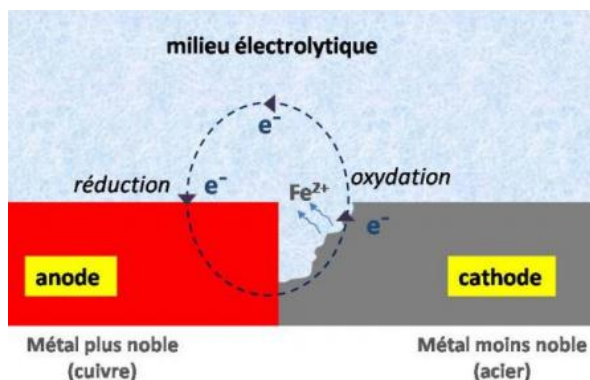


Figure I.11: Mécanisme d'attaque de la corrosion galvanique [15]



Figure I.10: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux [15]

d. La corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (la charge à la rupture et l'allongement décroissent sensiblement). La corrosion intergranulaire est due à la présence d'impuretés dans le joint et l'enrichissement ou l'épuisement local de l'un des constituants dans la zone proche du joint. [19]

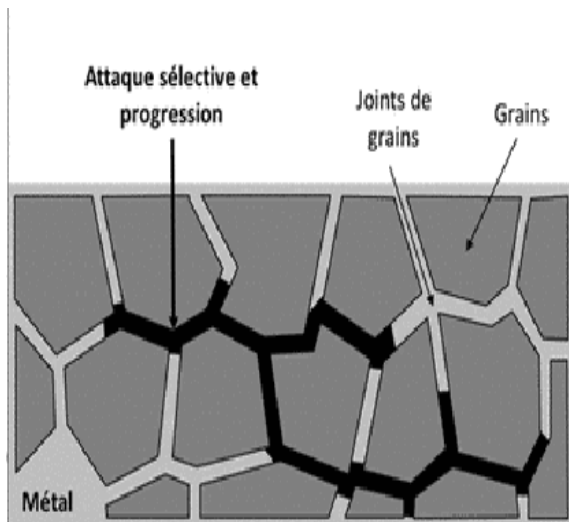


Figure I.13: Représentation schématisée de la corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [19]

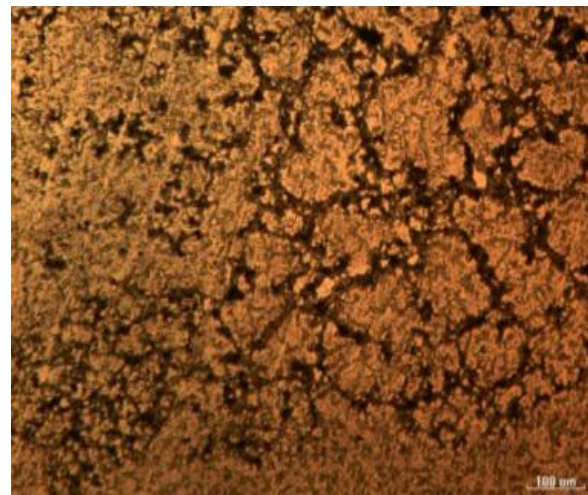


Figure I.12: Métallographie de corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métalliques [19]

e. La corrosion et dissolution sélective

Il s'agit d'une forme de corrosion dans laquelle un ou plusieurs éléments d'alliage se dissolvent de façon préférentielle, il en résulte la formation de couches poreuses constituées des éléments d'alliage non dissous, cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble dépasse un seuil. [17]

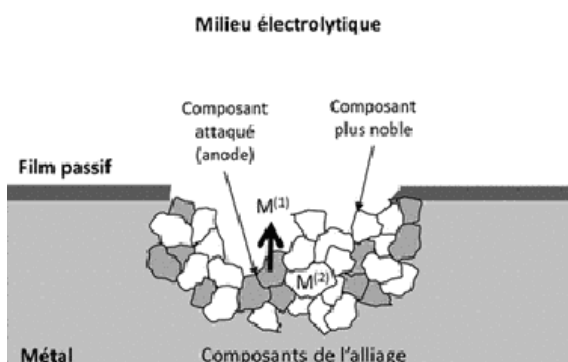


Figure I.15: Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-Zinc) [15]

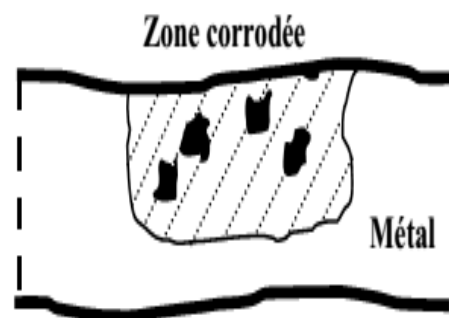


Figure I.14: Schéma de la corrosion sélective [15]

f. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes. [18]

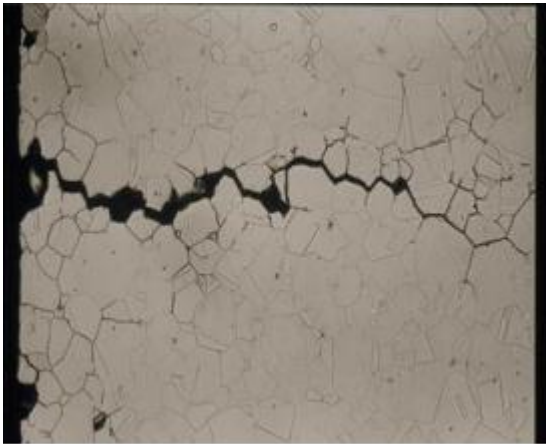


Figure I.17: Observation microscopique d'une corrosion sous contrainte [15]



Figure I.16: Corrosion sous contrainte résultante d'un essai de traction. [15]

g. Corrosion-érosion

C'est une corrosion électrochimique aggravée par une érosion mécanique due à un écoulement rapide d'un fluide. La plupart des alliages cuivreux sont sensibles à l'érosion corrosion dès que la vitesse du fluide atteint quelques m/s, ce qui constitue une limitation à leur utilisation à la réalisation de chargeurs. [20]



Figure I.18: Aspect visuel sur une pièce métallique de la corrosion érosion [15]

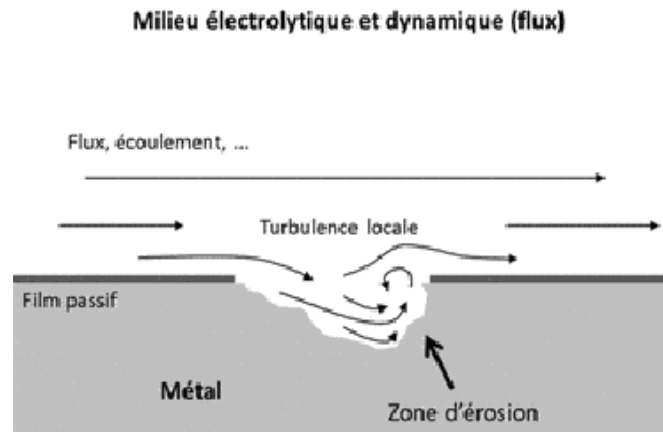


Figure I.19: Mécanisme d'attaque de corrosion érosion [15]

h. La corrosion –frottement, corrosion-cavitation :

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs. Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément :

- L'existence d'une pression de contact entre les deux métaux.
- L'existence d'un glissement entre les deux surfaces.
- La présence de vibrations.
- La présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont : l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue. [19]

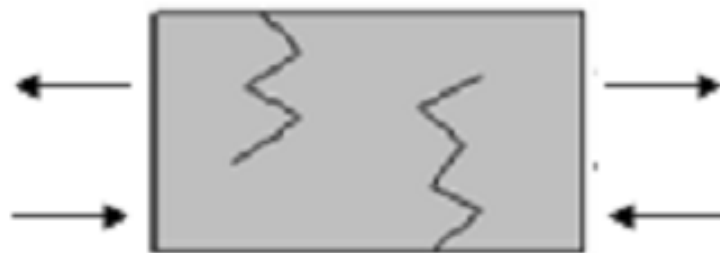


Figure I.20: Corrosion par frottement [15]

I.5. Les facteurs de la corrosion

On peut classer les facteurs qui influent ou favorisent la corrosion selon l'action du milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant:

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion [7]

Facteur du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
Concentration du réactif. Teneur en oxygène. Ph du milieu. Température. Pression.	Composition de l'alliage. Procédé d'élaborations. Impuretés. Traitement thermique. Traitement mécanique.	Etat de surface. Formes de pièces. Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage.	Vieillessement. Tensions mécaniques. Modification des revêtements protecteurs.

La corrosion d'un métal dans un milieu électrolytique est guidée par certains paramètres, essentiellement, le pH, la température et nature du métal.

I.5.1. PH

L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand leur pH s'écarte de la neutralité partiellement du côté acide. Le pH dépend de sa teneur en gaz dissous tels que le CO₂ ou le H₂S. [21]

I.5.2. Température

L'augmentation de la température accélère en général les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. On peut admettre que le taux de corrosion est multiplié par 2 ou par 3 par 30°C d'augmentation dans l'eau. [21]

I.5.3. Le métal

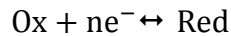
Le métal peut aussi être à l'origine de certains cas de corrosion électrochimique par sa nature qui doit résister au milieu corrosif. Les chances de corrosion sont accrues en présence d'hétérogénéité dans le métal, Cette dernière peut provenir :

- De précipitations préférentielles (surtout dans le cas d'alliages).
- D'inclusions ou d'impuretés.
- De différences de concentration en élément d'addition.
- D'écrouissages locaux ;
- De différence états de la surface métallique, de défauts de fabrication, de fissurations.
- De différences notables de température sur une faible portion du métal.
- De tensions internes dues à l'écrouissage.
- De la structure et de la forme de l'installation. [21]

I.6. Thermodynamique électrochimique

I.6.1. Potentiel normal d'électrode

Le phénomène de base des réactions électrochimiques est un échange d'électrons entre ions. La notion d'oxydation a été généralisée et interprétée aujourd'hui comme une perte d'électrons et la réduction, comme un gain d'électrons :



Avec :

Ox : forme oxydée,

Red : forme réduite.

Ainsi, lorsqu'un métal (par exemple Fe) est mis en contact avec une solution liquide conductrice, c'est-à-dire susceptible de se dissocier spontanément en ions, il se trouve porté à un potentiel correspondant à l'équilibre de dissolution :



Ce potentiel de dissolution dépend :

- De la nature du métal, de son état métallurgique, de son état de surface ;
- De la nature de la solution, et en particulier de la concentration du soluté ;
- De la température.

Si l'on prend la précaution d'utiliser une solution d'un sel du métal à une concentration et une température définies, la valeur obtenue est caractéristique du métal. Si la solution à une concentration normale (activité des ions Fe^{++} , par exemple, égale à 1), le potentiel est appelé potentiel normal d'électrode. [19]

Il n'est pas possible de mesurer directement ce potentiel car cette mesure implique l'utilisation d'une sonde métallique donc un potentiel inconnu. Il est donc mesuré en valeur relative par rapport à une référence constituée en général par une électrode au calomel saturé ECS ou Hydrogène (origine arbitraire : 0V = potentiel de l'électrode à hydrogène). Ces potentiels sont donc souvent indiqués E_{ECS} ou E_{H} (en volts) [1].

I.6.2. Électrode de référence

I.6.2.1. Electrode à hydrogène

C'est la référence absolue mais elle reste peu commode d'emploi. L'ENH est choisie comme référence universelle. En voici le schéma de constitution

A chaque électrode, les demi-équations redox électroniques sont :



Et

Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normale à 25° C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression d'une atmosphère. Dans la pratique, en chimie, personne ne s'encombre de la référence à 0,0 V ainsi constituée, on prend une électrode de référence plus commode, au calomel, qui intègre en outre son propre point ionique. [22]

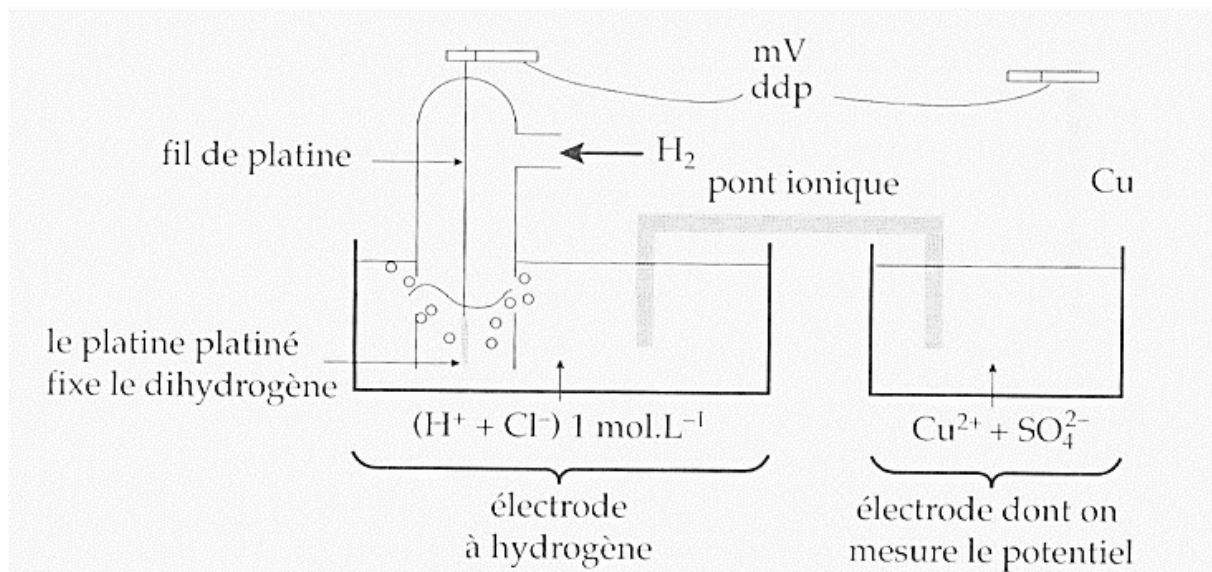
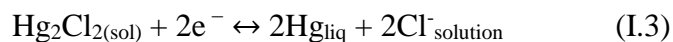


Figure I.21: Electrode de référence à hydrogène [22]

I.6.2.2. Electrode au calomel

La formule du calomel est Hg_2Cl_2 car l'ion mercure Hg^+ n'existe que sous forme dimère Hg_2^{2+} . C'est un solide blanc peu soluble dans l'eau, qui réagit selon l'équation :



À 25°C, si la solution de KCl est effectivement saturée (238 g.L⁻¹ à 20°C), on obtient le potentiel de 0,2412 V.

L'utilisation d'une solution saturée (= présence de cristaux dans le tube) permet de garder constante la concentration $[\text{Cl}^-]$.

Remarque : il peut se poser des problèmes pour des solutions contenant les ions Ag^+ , qui peut traverser le verre fritté pour venir précipiter les chlorures en AgCl . On remplace alors le calomel par Hg_2SO_4 (sulfate mercurieux) ou on protège l'électrode au calomel à l'aide d'une allonge ionique. [22]

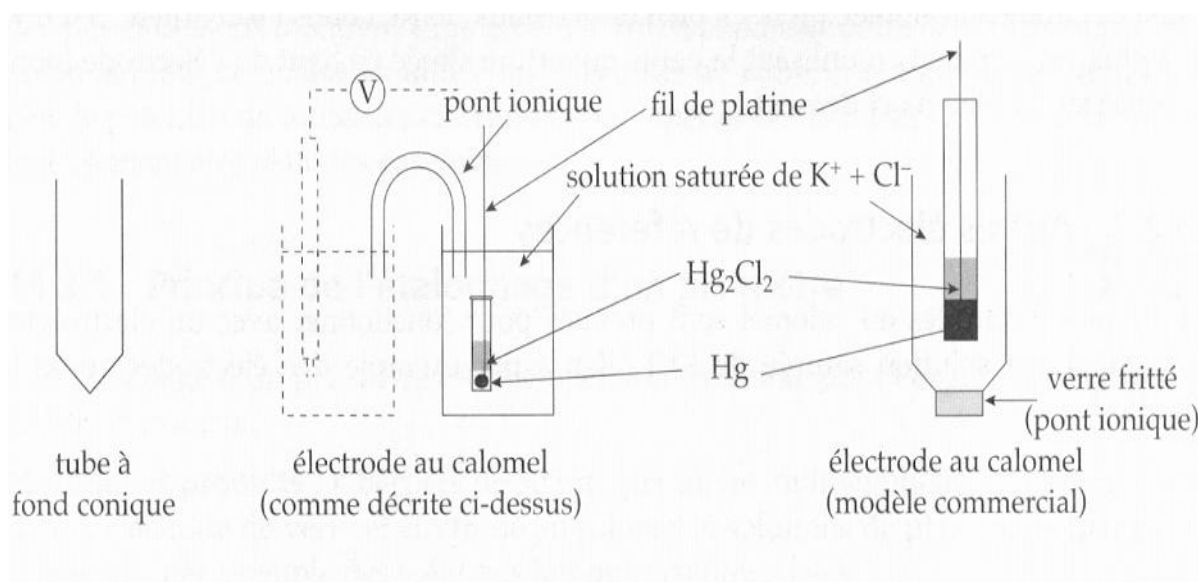


Figure I.22: Electrode de référence au calomel saturé [22]

Les potentiels de quelques métaux par rapport à l'électrode d'hydrogène et au ECS sont respectivement cités dans le tableau et la figure au-dessous :

Tableau I.2: Indique les valeurs du potentiel normal d'électrode pour quelques métaux usuels, exprimées en prenant pour référence (point zéro) le potentiel de l'électrode normale à hydrogène [19]

Équilibres	Eo à 25° C (Volts)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,5
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,188
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,799
$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,796
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,136
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,20
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,257
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,440
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,74
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,66

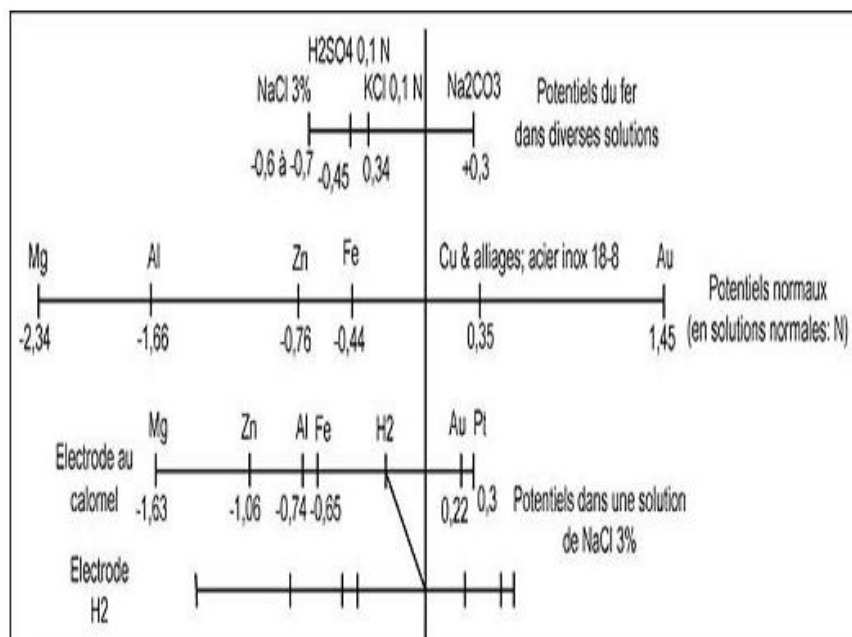


Figure I.23: Potentiel des métaux par rapport une électrode de référence au calomel saturé [11]

I.6.3. Potentiel d'équilibre (E)

Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel entre le métal et la solution à l'équilibre. [23]

Les valeurs données dans le tableau (I.2) sont valables pour une concentration normale et une température de 25°C. Connaissant le potentiel normal E^0 , le potentiel d'équilibre peut être calculé pour une concentration et une température quelconques à l'aide de la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (I.4)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T(K) : température absolue

N : valence du métal

F : constante de Faraday ($96\,500 \text{ C/équivalent-gramme}$)

$a_{M^{n+}}$: activité des ions du métal

a_M : activité de M à l'état métallique (égale à 1 si M est un métal pur).

Rappelons que l'activité d'une substance dissoute est pratiquement égale à sa molarité (concentration en molécule-gramme du soluté pour 1 000 g d'eau) pour des solutions étendues. Si la température est différente de 25°C, le potentiel normal E_0 variera ainsi que le terme en T de la formule de Nernst. En utilisant les logarithmes décimaux, L'équation (I.4) s'écrit (à 25 °C). [19]

$$E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (I.5)$$

I.6.4. Diagrammes de Pourbaix : équilibres potentiels pH

Le potentiel d'équilibre (réversible) de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes potentiel-pH aussi appelés diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel d'équilibre calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH. Ces diagrammes permettent de prévoir les espèces thermodynamiquement stables en fonction du potentiel et du pH. [24]

Pour un métal donné, ce diagramme est tracé en tenant compte des différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles. Pour illustrer ce tracé, le diagramme de Pourbaix simplifié du fer est donné en exemple (Figure I.24) (pour une température de 25°C et une concentration des espèces dissoutes de 10^{-6} mol/L). [24]

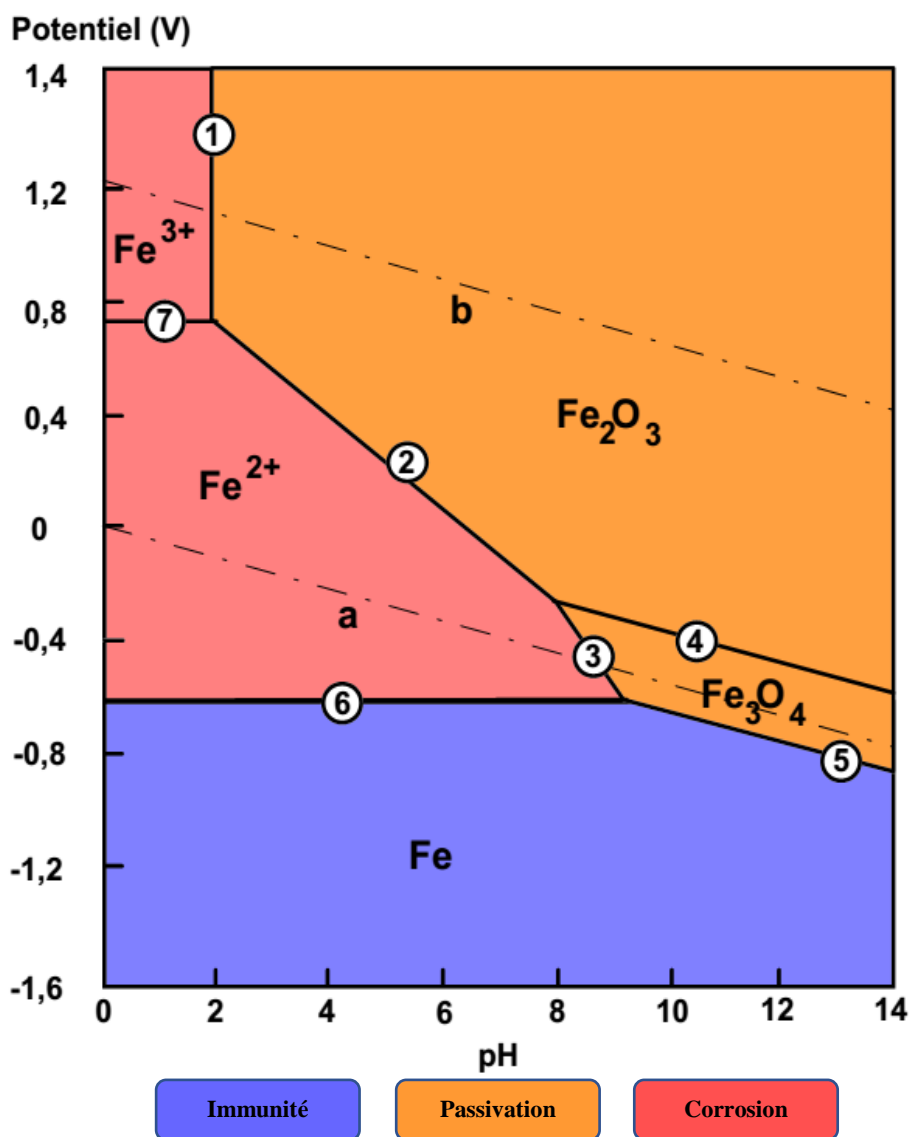


Figure I.24: Diagramme de Pourbaix simplifié potentiel-pH de fer [24]

I.7. Cinétique électrochimique

I.7.1. Electrode simple

C'est le cas d'un système métal-électrolyte à l'interface duquel une seule réaction d'électrode déroule. Dans un tel système le potentiel pris par l'électrode, à l'abandon dans la solution, est le potentiel d'équilibre thermodynamique (E_{eq}) du couple redox mis en jeu.

On définit le surtension η d'une électrode simple comme, la différence entre le potentiel E pris par une cette électrode et son potentiel à l'équilibre E_{eq} et écrit :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (I.6)$$

La surtension anodique est positive ($\eta_a > 0$), la surtension cathodique négative ($\eta_c < 0$).

I.7.2. Electrode mixte :

On appelle électrode mixte un système métal-électrolyte à l'interface duquel plusieurs réactions d'électrode se déroulent. L'électrode mixte est l'électrode le plus courant, la différence entre le potentiel E pris par une électrode mixte et son potentiel de corrosion est appelée polarisation :

$$\zeta = E - E_{corr} \quad (I.7)$$

Avec E_{corr} : le potentiel de début de la corrosion. [25]

I.7.3. Phénomène de Polarisation :

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit atteint, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (**E_{corr}**) ce potentiel diffère du potentiel d'équilibre, on dit qu'il y a polarisation. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. [11]

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose en réalité de différentes réactions élémentaires (transfert de charges, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode, etc.). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

a. La polarisation d'activation (ou transfert de charge)

Qui peut s'exprimer par la relation de Butler-Volmer. Elle donne la relation entre la cinétique de courant et le potentiel appliqué :

$$i = i_0 \exp\left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \quad (\text{I.8})$$

Où :

n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

F : le faraday (charge d'une mole d'électrons) =

α : le coefficient de transfert énergétique ($0 < \alpha < 1$).

η : la surtension entre le potentiel appliqué à l'électrode et le potentiel à l'équilibre.

R : la constante des gaz parfaits. [11]

b. La polarisation de diffusion (ou transfert de matière/concentration)

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est freinée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode. [11]

c. La polarisation de résistance

Elle est due au fait que l'électrolyte possède une résistance qui n'est jamais nulle. Il faut donc introduire dans l'expression de la surtension totale un terme qui correspond à la chute de potentiel à l'interface à cause de la solution, et égal à ($R_{\text{électrolyte}}$) multiplié par (i), où $R_{\text{électrolyte}}$ est la résistance de la solution et i le courant débité par la pile électrochimique. [11]

Cette résistance non nulle est due à la formation d'un filin à la surface de l'électrode. Ce filin peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène absorbé par exemple). Le filin formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant et par conséquent l'intensité du courant de corrosion plus faible [7]. En fin de compte, la polarisation globale est la contribution des trois termes précédents : [11]

$$\eta = |\eta_A| + |\eta_D| + R_t * i$$

Lorsque la cathode se polarise plus fortement que l'anode (figure I.25a), la corrosion est dite contrôlée cathodiquement ; dans le cas contraire (figure I.25b), on parle d'un contrôle anodique.

Si R_t est la résistance totale de la pile (constituée en grande partie par la résistance de l'électrolyte), le courant qui s'établira et les potentiels seront tels que [19]:

$$e_c - e_a = R_t I$$

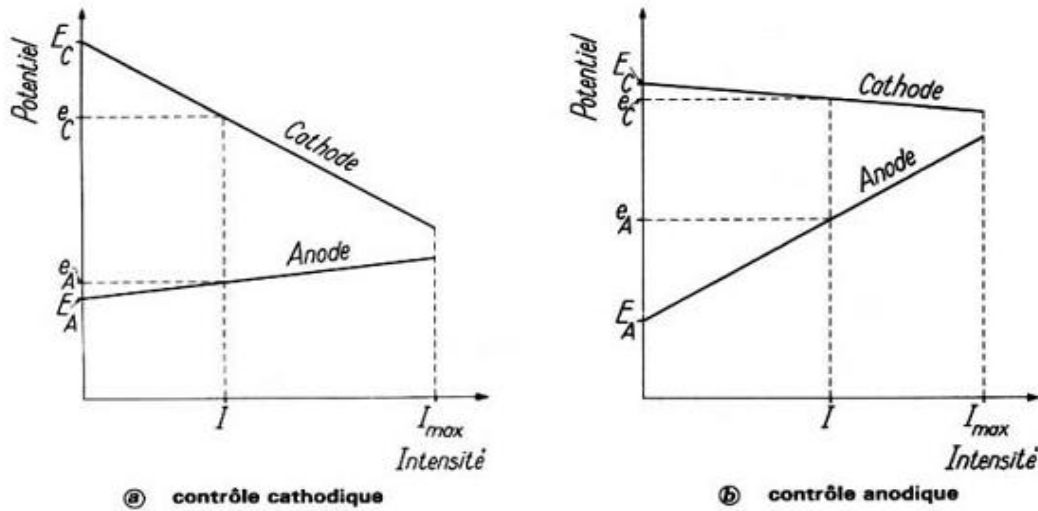


Figure I.25: Courbes de polarisation [19]

E_a , E_c : potentiel d'équilibre de l'anode et de la cathode.

e_a ; e_c : potentiel de l'anode et de la cathode pendant la corrosion.

I : intensité de courant de corrosion.

I_{max} : intensité maximale de courant (en court-circuit)

I.7.4. Coefficients et droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodiques et cathodiques de la relation (Butler-Volmer) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la figure I.26.

Pour une surtension η_a anodique, nous avons :

$$i = i_a = i_0 \exp(\alpha nF \eta_a/RT) \quad (I.9)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i = i_c = i_0 \exp(-(1-\alpha) nF \eta_c/RT) \quad (I.10)$$

Dans les relations I.9 et I.10, on peut, définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement par :

$$\beta_a = RT/\alpha nF \quad (I.11)$$

Et

$$\beta_c = RT/(1-\alpha)nF \quad (I.12)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln (i_a/i_0) \quad (I.13)$$

Et

$$\eta_c = -\beta_c \ln (i_c/i_0) \quad (I.14)$$

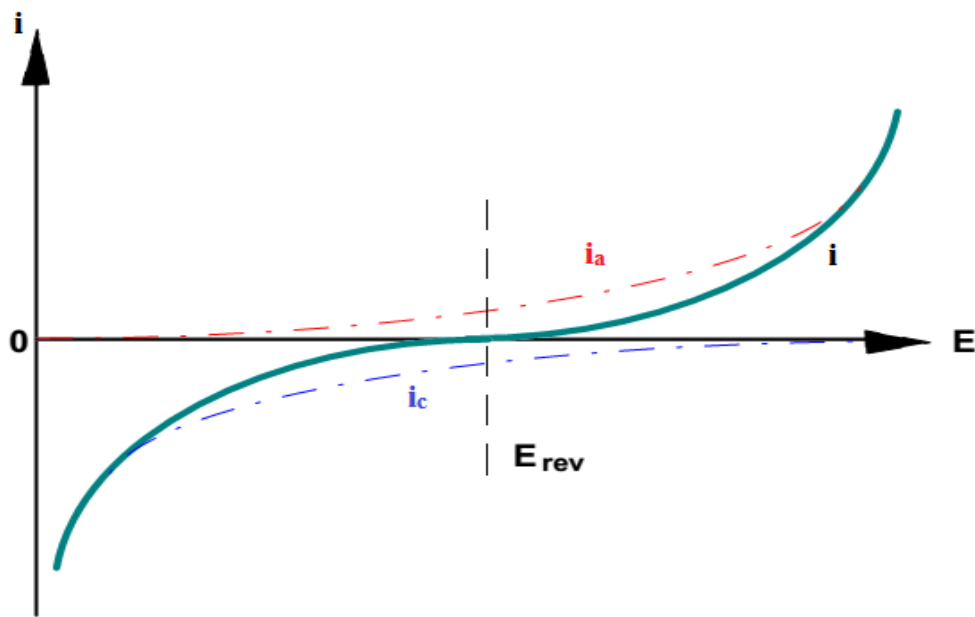


Figure I.26: Evolution de densité de courant en fonction du potentiel [24]

Soit encore pour la branche anodique :

$$\text{Log}_{10} (i_a) = \eta_a / (2,3 \beta_a) + \text{Log}_{10} (i_0) \quad (I.15)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\text{Log}_{10} (i_c) = -\eta_c / (2,3 \beta_c) + \text{Log}_{10} (i_0) \quad (I.16)$$

L'équation de Butler-Volmer de la densité de courant globale peut alors s'écrire sous la forme :

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp(\eta_a/\beta_a) - i_0 \exp(\eta_c/\beta_c) \quad (I.17)$$

Les relations I.15 Et I.16 sont les droites de Tafel anodique et cathodiques qui décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation $\text{Log}_{10} (i)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a , β_c .

L'intersection des droites de Tafel qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ et à des surtension η_a et η_c nulles (au potentiel réversible) permet, en effet, sur une représentation du type de celle de la figure I.27, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. L'inverse de la pente de ces droites donne les coefficients de Tafel β_a et β_c . [24]

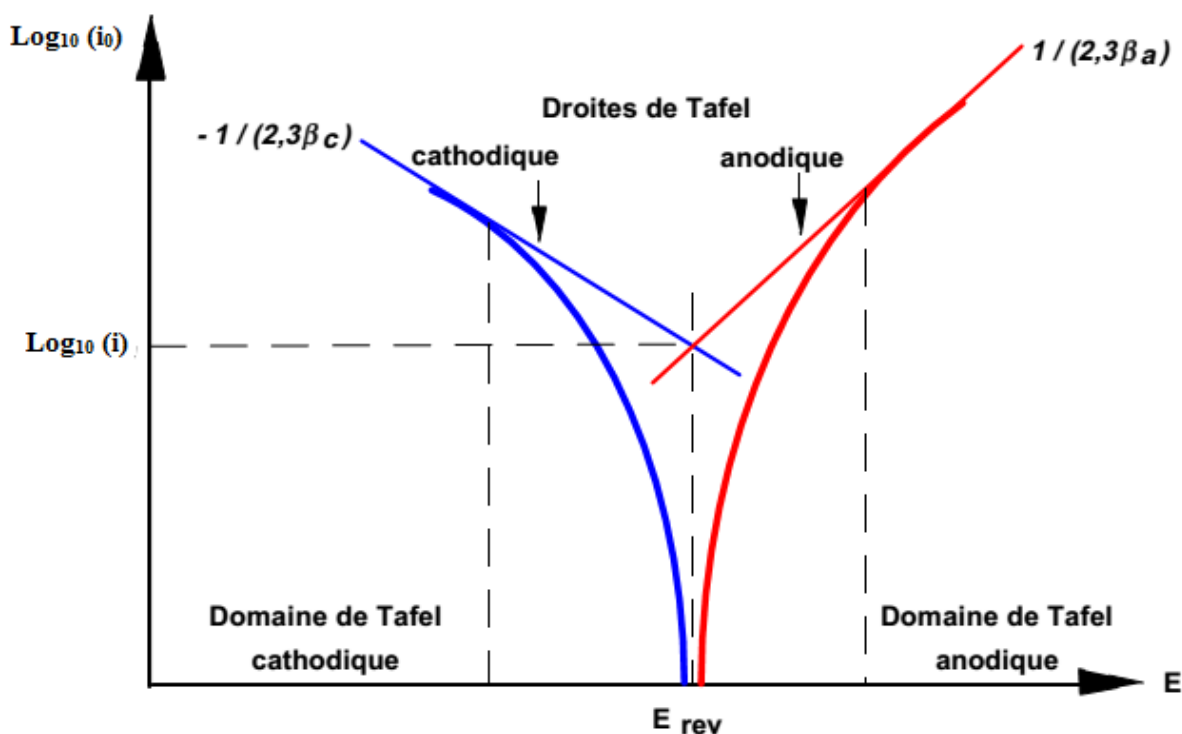


Figure I.27: Densité de courants anodiques et cathodiques d'une réaction d'électrode [22]

I.7.5. Potentiel de corrosion :

Un système de corrosion est en fait constitué en général de deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), comme illustré à la figure I.28, ci-dessous.

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre i_0 et du potentiel réversible d'électrode (équilibre) E_{rev} , on parlera dans ce cas de densité de corrosion i_{corr} et de potentiel de corrosion E_{corr} qui sera tel qu'en absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodiques de dissolution et cathodiques de réduction. La courbe obtenue prend le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (en trait pleins sur la figure) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant.

De même que pour un système à une électrode, l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine Tafel correspondant. [24]

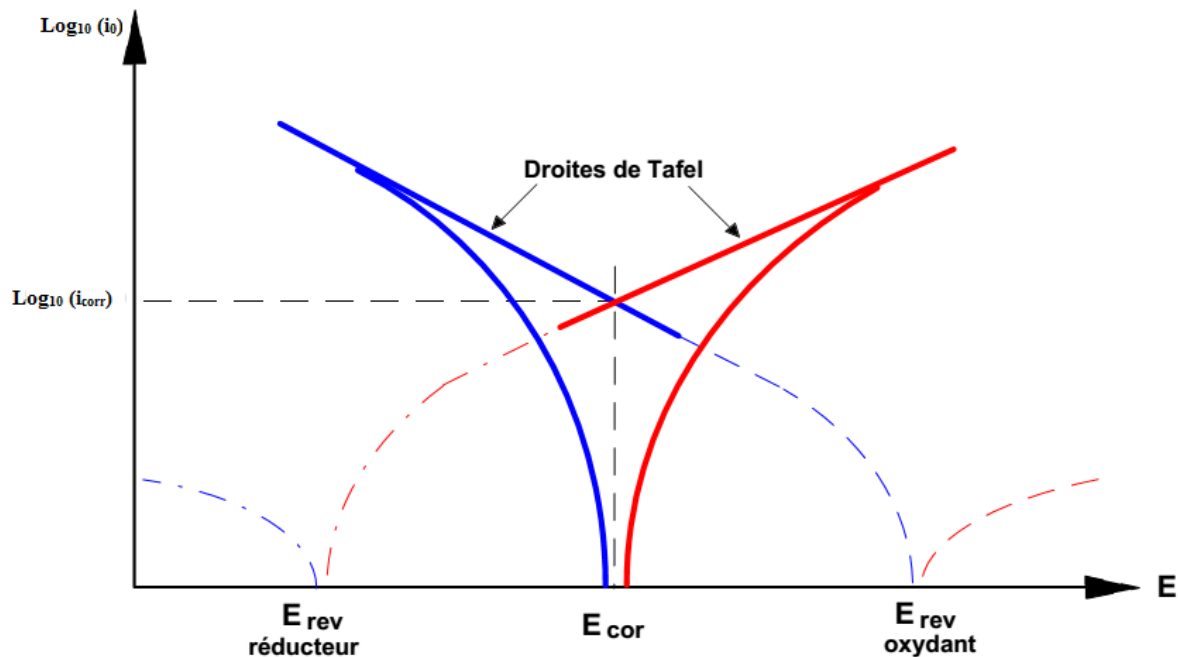


Figure I.28: Représentation schématique d'un système de corrosion [22]

a. Variation de potentiel de corrosion en fonctions du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects.

- **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré.
- **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.
- **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15% ou 20%.

- **Courbe d** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercuriels présente une courbe potentiel-temps de ce type. [7]

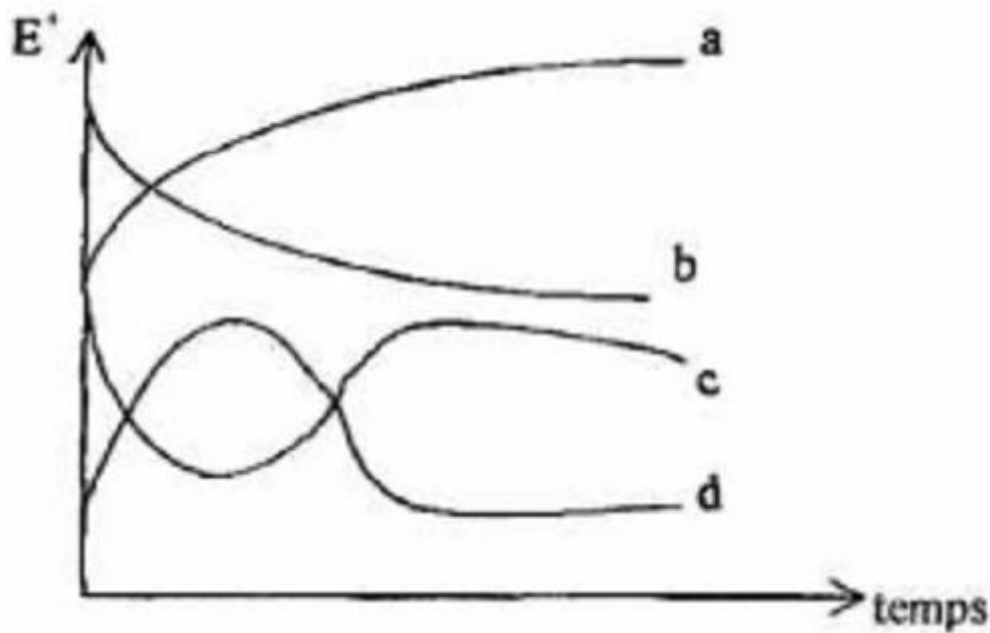


Figure I.29: Variation du potentiel en fonction du temps [7]

b. Equation de Butler-Volmer appliqué à un système de corrosion

En prenant comme exemple le système (oxydant est un métal M / réducteur l'hydrogène (électrode mixte)). En appliquant l'équation de Butler-Volmer, la densité des courant partiels :

$$i = i_M + i_H = i_{a,M} + i_{c,M} + i_{a,H} + i_{c,H} \quad (I.18)$$

$$i_M = i_{a,M} + i_{c,M} = i_{0,M} \exp(\eta_M / \beta_{a,M}) - i_{0,M} \exp(\eta_M / \beta_{c,M}) \quad (I.19)$$

$$i_H = i_{a,H} + i_{c,H} = i_{0,H} \exp(\eta_H / \beta_{a,H}) - i_{0,H} \exp(\eta_H / \beta_{c,H}) \quad (I.20)$$

Dans ces équations les surtension η_M et η_H sont définies par :

$$\eta_M = E - E_{rev,M} \quad (I.21)$$

$$\eta_H = E - E_{rev,H} \quad (I.22)$$

Au potentiel de corrosion ($E = E_{cor}$), la densité de courant i est nulle et la contribution de $i_{c,M}$ et $i_{a,H}$ s'avère généralement négligeable :

$$i = i_{a,H} + i_{c,H} = 0$$

La densité de courant anodique et cathodique sont égales et elles valent ce qui est appelé la densité de courant de corrosion i_{corr} . [21]

$$i_{\text{corr}} = i_{a,M(\text{corr})} = -i_{c,H(\text{corr})} \quad (\text{I.23})$$

I.7.6. Résistance de polarisation

Une méthode électrochimique envisageable pour évaluer la vitesse de corrosion de la résistance de polarisation R_p . Sa détermination est possible uniquement lorsque le processus global électrochimique est purement tafélien. Elle correspond à la dérivée en potentiel de l'expression du courant faradique total I au potentiel de corrosion libre. On obtient en dérivant la relation :

$$R_p = \frac{dI}{dE} = I_{\text{corr}} \left[\frac{1}{\beta_a} \exp\left\{\frac{(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a}\right\} + \frac{1}{\beta_c} \exp\left\{-\frac{(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c}\right\} \right] \quad (\text{I.24})$$

Au potentiel de corrosion, $(E-E_{\text{corr}}) = 0$ et donc :

$$R_p = I_{\text{corr}} \left[\frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_a \beta_c} \right] \quad (\text{I.25})$$

On peut écrire cette même expression en utilisant les pentes de Tafel b_a et b_c , puis exprimer I_{corr} en fonction de R_p , ce qui donne :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} = \frac{b_a b_c}{\text{Log}(b_a + b_c)} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{I.26})$$

Avec :

I_{corr} : le courant de corrosion (A)

R_p : la résistance de polarisation (Ω)

b_a, b_c : la valeur absolue des pentes anodique et cathodique de Tafel (en V/décade)

B : le coefficient de proportionnalité (V). [26]

I.7.7. Vitesse de corrosion

On distingue 3 principales façons d'exprimer la vitesse de corrosion :

- Perte de masse Δm : $\text{mg.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (masse/surface*Temps).
- Perte d'épaisseur : mm.an^{-1} (épaisseur/temps).
- Densité de courant i : mA.cm^{-2} (courant/surface).

La loi de Faraday permet ensuite d'obtenir la vitesse de corrosion résultante V_{corr} :

$$V = \frac{M.i_{\text{corr}}}{n.F.\rho.S.} \quad (\text{I.27})$$

i_{corr} : la densité de courant de corrosion (A/cm^2) : Rappelons que $i_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/A$, où A est la surface de l'électrode.

M : la masse molaire (g/mol) (56 pour le fer)

F : la constante de Faraday (96485 C/mol)

n : le nombre d'électrons (2 pour le fer)

ρ : la masse volumique (g/cm^3) (7,87 pour l'acier)

S : Surface de l'acier en contact avec l'électrolyte.

V_{corr} : la vitesse de corrosion en m/s . [26]

La valeur de i_{corr} s'obtient, après tracé de la courbe de polarisation $I = f(E)$, par extrapolation des branches anodique et cathodique linéaires, à la tension $E = E_{\text{cor}}$ (elle correspond à $i = 0$). La vitesse de corrosion est ensuite calculée à partir de la relation. Notons que cette vitesse est représentative d'une dégradation uniforme du matériau.

I.7.8. Passivité

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion.

Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit imperméable, insoluble et non fragile.

La figure I.30, représente la courbe anodique typique d'un métal passivable. Le domaine E_A à E_F correspond à la polarisation de l'anode. Entre E_F et E_R , la couche formée protège le métal : l'augmentation de tension ne provoque pas de variation d'intensité.

Si le potentiel augmente au-delà de E_R , il se produit un claquage électrique de la couche isolante et l'intensité croît de nouveau.

On voit l'intérêt que présente le phénomène de passivité, puisqu'il permet, par contrôle anodique (dans la zone comprise entre E_F et E_R), de réduire considérablement la corrosion. Cependant, il est nécessaire de s'assurer que cette protection est stable et qu'une détérioration de la couche protectrice sera rapidement réparée.

Pour s'en assurer, on compare la courbe anodique de passivation avec la courbe de polarisation cathodique :

- Si la courbe de polarisation cathodique (courbe III) coupe la courbe de passivation dans la partie verticale (en *S*), toute détérioration accidentelle sera réparée et la passivité sera stable ;
- Par contre, si la courbe de polarisation (courbe I) coupe la branche inférieure de la courbe anodique (en *P*), le potentiel correspondant sera inférieur au potentiel de Flade et il n'y aura pas passivation ;
- Un cas intermédiaire peut se présenter où la courbe cathodique (courbe II) coupe en deux points *Q* et *R* la courbe de polarisation : une dépassivation accidentelle ne pourra être réparée et deviendra permanente.

La bonne tenue des aciers inoxydables, des aciers au chrome et de la plupart des métaux autres que les aciers au carbone vis-à-vis des milieux corrosifs est due à ce phénomène de passivité. Souvent, l'existence d'une corrosion importante est provoquée par une attaque chimique de la couche de passivation (par exemple par les ions chlore dans le cas des aciers inoxydables) ou par sa rupture sous des effets mécaniques (déformation plastique du métal, par exemple) et par l'impossibilité d'une reconstitution. [19]

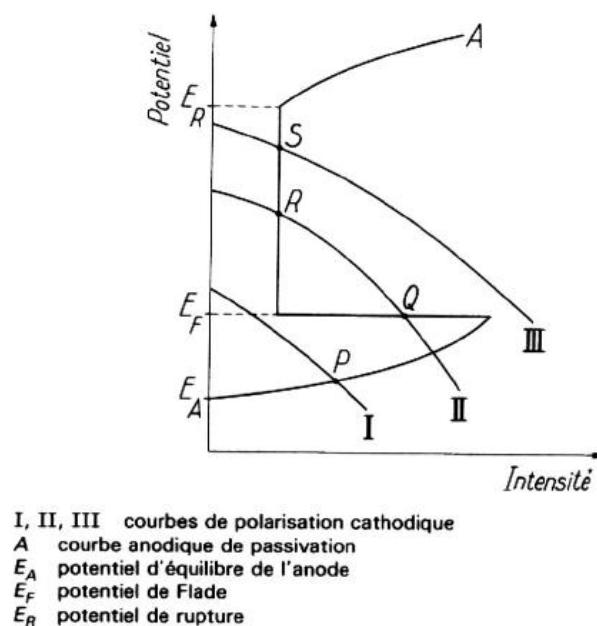


Figure I.30: Passivation [19]

I.8. Protection Anticorrosion

Afin de préserver les métaux contre l'effet dévastateur de la corrosion, les chercheurs et les spécialistes du domaine ont développé différentes méthodes et techniques afin de lutter et de protéger ces métaux.

Le choix d'une technique spécifique de protection dépend en générale du milieu et nature du métal à protéger, ici on va citer certaines, qui sont utilisées plus couramment.

I.8.1. Les revêtements métalliques

Ils sont destinés couramment à protéger l'acier, surtout contre la corrosion atmosphérique. Mais aussi la protection d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, à titre d'exemple les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques. [27]

I.8.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles)

Le potentiel du métal protecteur est moins noble que le potentiel du métal à protéger. Tel que le revêtement d'acier par le zinc (la galvanisation). Si le revêtement se corrode, il y a formation d'une pile locale, le produit de corrosion revêtement protège cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, l'épaisseur est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm . [28]

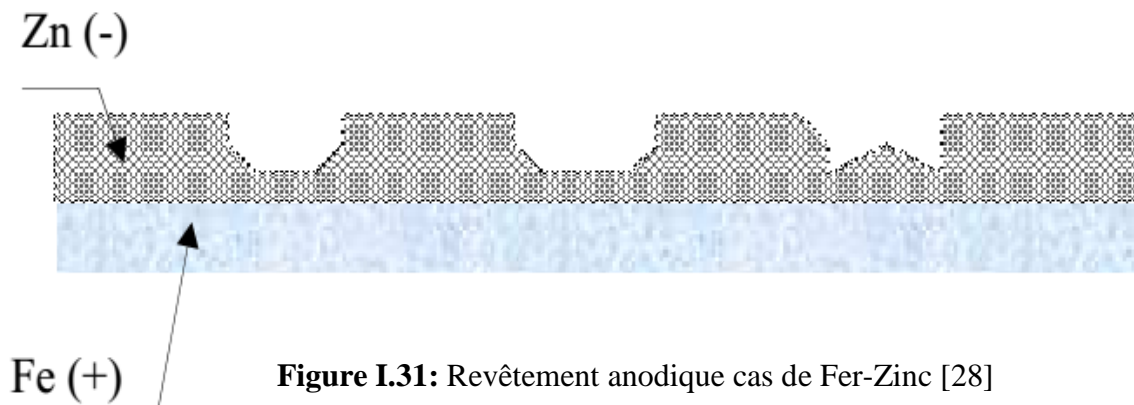


Figure I.31: Revêtement anodique cas de Fer-Zinc [28]

I.8.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles)

Le potentiel du métal protecteur est plus noble que le potentiel du métal à protéger. C'est le cas d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. Si le revêtement possède des défauts structuraux, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une attaque rapide du métal de base. Dans ce cas, le revêtement doit être parfaitement continu sans défaut. [28]

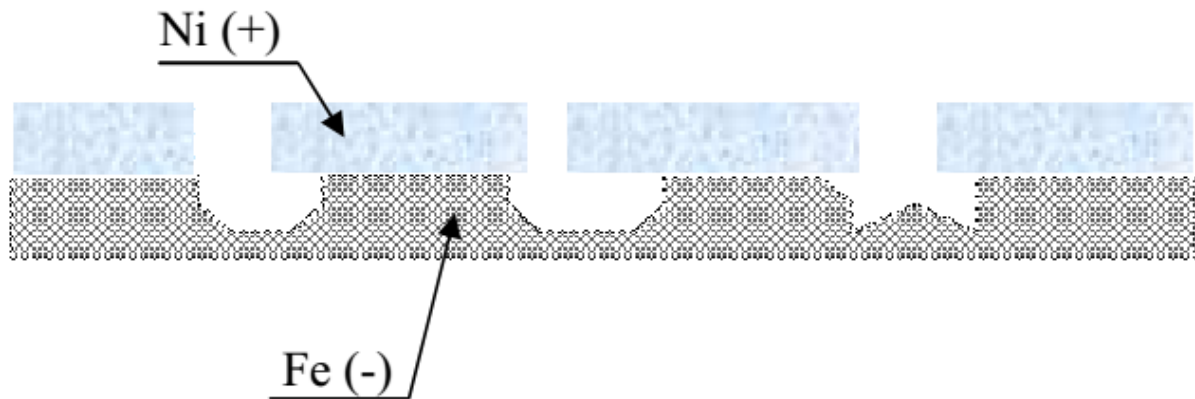


Figure I.32: Revêtement cathodique cas du nickel sur Fer [28]

I.8.1.3. Quelques techniques de revêtement métallique

Le revêtement métallique est appliqué par immersion, galvanoplastie, pulvérisation, cimentation et diffusion. Le choix d'un procédé de revêtement pour une application spécifique dépend de plusieurs facteurs, y compris la résistance à la corrosion requise, la durée de vie prévue du matériau revêtu, le nombre de pièces produites, le taux de production requis et les considérations environnementales. [29]

- **Le trempage à chaud (galvanisation à chaud)**

S'effectue en immergeant le métal sur lequel le revêtement doit être appliqué, à titre d'exemple l'acier, dans un bain de métal fondu qui constitue le revêtement, le plus souvent le zinc, mais aussi les alliages aluminium et aluminium-zinc. Le trempage à chaud peut être soit un processus continu, comme dans la tôle d'acier galvanisée, soit un procédé discontinu - par exemple, la galvanisation de pièces fabriquées, des écrous, des boulons et des attaches. [29]

- **L'électrodéposition**

Le substrat ou le métal de base constitue la cathode dans un électrolyte aqueux à partir duquel le revêtement est déposé. L'électro-galvanisation est l'électrodéposition du zinc sur le fer ou l'acier. La feuille revêtue de zinc galvanisée est largement utilisée pour les panneaux de carrosserie d'automobiles exposés en raison de son épaisseur uniforme de revêtement et de ses caractéristiques de surface par rapport au revêtement en zinc à chaud. Les revêtements varient en épaisseur de 4 à 14 μ m. [29]

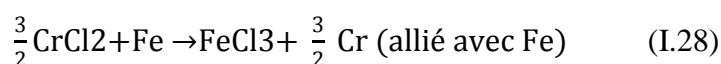
- **La Pulvérisation thermique (Métallisation) :**

Se fait à l'aide d'un pistolet qui fusionne simultanément et propulse de petites gouttelettes de métal sur la surface à revêtir. Il existe plusieurs types de pulvérisations thermiques, influés par des facteurs étant la température de la flamme, la vitesse des particules qui sont pulvérisées sur le substrat pour former le revêtement et la nature du matériau qui doit former Revêtement (c.-à-d., Poudre, tige, fil ou liquide). Le matériau qui consiste à former le revêtement est appelé « matière première ». "Dans tous les cas, la charge d'alimentation est rapidement chauffée et propulsée vers le substrat où, lors de l'impact, elle se consolide en formant un revêtement adhérent. Dans la pulvérisation en poudre, la poudre est fondue et transportée par la flamme sur la pièce. Dans la pulvérisation par fil, la flamme fond le fil et un courant d'air propulse le matériau fondu sur la pièce. Dans la pulvérisation au plasma, un plasma à une température d'environ 12 000 ° C est formé, et le flux de plasma porte la charge en poudre de la pièce. Les revêtements pulvérisés thermiquement ont tendance à être poreux, cette porosité puisse être contrôlée en optimisant les facteurs du procédé. Ces revêtements peuvent être appliqués sur des structures déjà fabriquées. Parfois, les pores sont remplis d'une résine thermoplastique afin d'augmenter la protection contre la corrosion. [29]

- **La cémentation (dépôt en phase gazeuse) :**

Consiste à faire basculer le travail dans un mélange de poudre métallique et d'un flux à des températures élevées, ce qui permet au métal de se diffuser dans le métal de base. Les revêtements en aluminium et en zinc peuvent être préparés de cette façon. Les revêtements à la diffusion du chrome, du nickel, du titane, de l'aluminium, etc., peuvent également être préparés en immergeant des pièces métalliques, dans une atmosphère inerte, dans un bain de calcium fondu contenant une partie du revêtement métallique en solution.

Les revêtements sont également parfois produits par une réaction de phase gazeuse. Par exemple, CrCl_2 , lorsqu'il est volatilisé et passé sur de l'acier à environ 1000 ° C (1800 ° F), entraîne la formation d'une surface en alliage de chrome et de fer contenant jusqu'à 30% de Cr en accord avec la réaction.



Des alliages de surface semblables de silicium - fer contenant jusqu'à 19% de Si peuvent être préparés par réaction de fer avec du SiCl_4 à 800 - 900 ° C (1475-1650 ° F). [29]

- **L'implantation ionique**

Est un procédé de production de revêtements en alliage de surface en bombardant le métal avec des ions sous vide. De tels revêtements, par exemple Ti, B, Cr, ont des applications spécialisées pour l'usure et la résistance à l'oxydation à haute température. [29]

I.8.2. Revêtements non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telle que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure. [7]

I.8.2.1. Peintures

Une ancienne technique de protection, elle est pareil au revêtement métallique. Elle consiste à un matériau liquide (liant, solvant, pigments, charges minérales) qu'on l'applique sur une surface métallique donnant à cette dernière une durabilité et des propriétés isolantes. [30]

I.8.2.2. Matières plastiques

Présentant beaucoup d'avantages par rapport aux peintures. Le revêtement plastiques s'adapte bien à la protection contre corrosion (épaisseur 100-500 μm , isolateur). L'opération consiste à un préchauffage du matériau à revêtir puis une pulvérisation par les grains de matière plastiques ou plongé dans le lit fluidisé de la poudre. [7]

Ces matières peuvent être des thermoplastes (PVC, ...), des caoutchoucs (naturels ou synthétiques), ou des thermodurcissables (époxydes, polyesters)

I.8.3. Protection par inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des substances qu'on l'utilise afin de ralentir ou stopper le contact métal/électrolyte (cause de corrosion) sans modifier le milieu. Ces inhibiteurs vont donc protéger le métal soit par création d'un film autour de ce dernier soit par adsorption sur sa surface. [20]

Les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action d'où on trouve des inhibiteurs anodiques ou passivant (agissant sur la réaction anodique), inhibiteurs cathodiques (agissant sur la réaction cathodiques), inhibiteurs mixtes (agissant sur les deux réactions). Leur utilisation est majoritairement possible dans tous les cas de corrosion sauf les grands circuits et volumes trop important du milieu corrosif, ils sont utilisés dans l'industrie pétrolière (stockage), traitement des eaux (chaudière, circuit, ...). [31]

I.8.4 Protection électrochimique

Afin d'éliminer le phénomène de corrosion électrochimique, du au passage des courants anodiques dans les piles locales, il est nécessaire de d'appliquer au métal un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction anodique est nulle ou très faible. [7]

D'où on trouve : protection cathodique et protection anodique.

I.8.4.1. Protection cathodique

Le métal est soumis à un potentiel bas, suffisamment pour que la vitesse de la réaction de corrosion sera négligée. Elle est surtout utilisée pour protéger les plateformes de forage pétrolière de mer, les bateaux et les conduites enterrées, deux méthodes sont envisagées dans cette protection (figure I.41) :

- **Par anodes sacrificielle**

Formation d'une pile électrochimique avec la structure à protéger (la cathode). Donc le potentiel réversible de l'anode sacrificielle doit être inférieur à celui du métal que l'on veut préserver.

- **Par courant imposé**

Se fait à l'aide d'un redresseur qui offre la possibilité de pouvoir régler la tension (ou courant) en fonction des besoins afin de contrôler et protéger de grandes surfaces. Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées on utilise des anodes Fer-silicium ou en graphite et des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles pour protéger les structures des bateaux et réacteurs chimiques. [23]

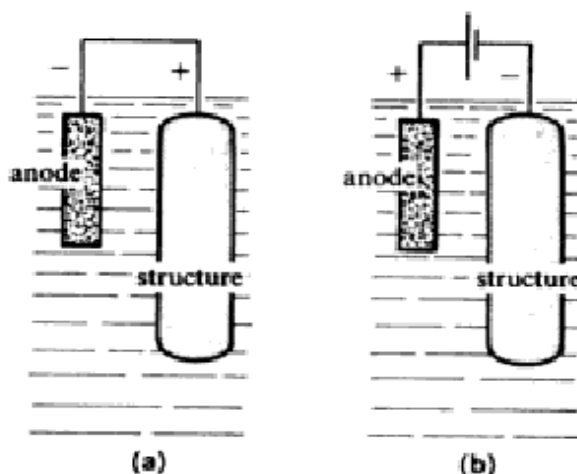


Figure I.33: Protection cathodique : a : anode sacrificielle ; b : en utilisant le redresseur (courant imposé) [23]

I.8.4.2. Protection anodique

Applicable aux métaux passivable, c'est-à-dire leur potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_{pp} qui est normalement très faibles. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevées, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation (figure I.34). [23]

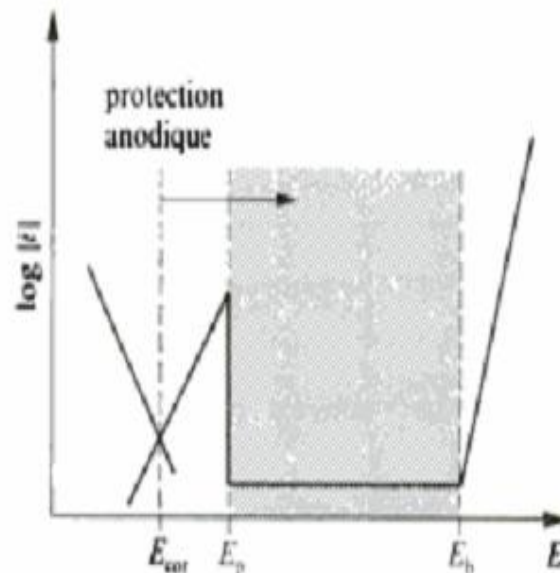


Figure I.34: Principe de protection anodique
d'un métal passivable : déplacement de
potentiel dans le domaine passif correspondant
à $E_p < E < E_b$ [23]

I.9. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre on a présenté des notions théoriques sur la corrosion d'une manière générale et la corrosion électrochimique particulièrement, mais ça ne suffit pas pour comprendre ce phénomène alors une étude expérimentale doit être faite afin de compléter la recherche. Les deux chapitres qui suivent vont faire face à cet objet.

CHAPITRE II

Matériaux et techniques
expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Le phénomène de corrosion étant complexe, nécessite l'utilisation des différentes méthodes expérimentales afin de l'étudier. Pour cela ce chapitre est destiné à la présentation des matériaux et procédures expérimentales utilisés afin d'étudier le comportement électrochimique de cette perception sur le substrat des différents aciers.

La démarche optée dans ce travail, consiste à réaliser quelques essais électrochimiques sur nos échantillons par immersion de ces derniers dans trois différents milieux, et mesurer à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat les différents paramètres électrochimiques cités dans le chapitre précédent.

La méthode électrochimique présente une sensibilité et une précision particulière par rapport à autre méthodes, c'est la plus adoptée pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

II.1. Matériaux et électrolytes

II.1.1. Matériaux

Notre échantillon de base est un acier ordinaire d'une ventouse métallique destiné aux installations hydrauliques. Il provient de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie Métallurgie (URASM). L'acier est revêtu de l'intérieur soit par une peinture ou bien il est galvanisé.

La composition de l'acier est illustrée dans le tableau ci-dessous (Tab II.1). Ce dernier est utilisé dans notre étude sur trois formes, une forme non revêtue (acier nu), une forme revêtue (revêtement organique par peinture résine époxy agréé alimentaire) conforme à la réglementation française-brochure 1227 éditée par les JO, et la dernière sous forme galvanisée dans un bain de zinc.

Tableau II.1: Composition chimique du bain de zinc à galvanisation (Selon Usine Sider

Composition du bain	Teneur en élément chimique en % massique					
	Zn	Al	Fe	Cu	Cd	+Eléments trace
	99,95	0,0137	0,01	0,011	0,0102	+

Tableau II.2: Composition chimique de l'acier ordinaire (selon URASM)

Code échantillon	Teneur en élément chimique en % massique									
	C	Si	Mn	P	S	V	Cu	Ni	Al	Fe
VT	3,58	2,115	0,146	0,021	0,009	0,008	0,019	0,027	0,008	94,067

II.1.2. Les électrolytes

Les milieux d'études utilisés sont trois eaux,

- Une solution d'eau à 0,5g/L de NaCl.
- Une eau du robinet de ville.
- Une eau du robinet d'une industrie.

Nous avons effectué une caractérisation pour ses trois milieux en mesurant : leur pH, la conductivité et la présence des ions chlorures.

▪ Mesure du pH

La mesure du pH permet de connaître le niveau d'acidité d'une eau, c'est à dire la concentration d'ions H_3O^+ présent en solution. Par définition, le pH est égal au cologarithme de l'activité des protons. $pH = \log (H_3O^+)$.

La mesure du pH d'une solution est réalisée par l'intermédiaire d'un montage potentiométrique à deux électrodes. Une électrode de verre indicatrice de l'activité des ions H_3O^+ et une électrode de référence (possède un potentiel fixe comme le KCl à titre d'exemple). La différence de potentiel mesurée est liée à l'activité des ions H_3O^+ par la relation :

$$E = E^0 + 2,3RT/F \log (H_3O^+) = E^0 - k(T) \cdot pH. [32]$$

▪ Dosage des chlorures

Le dosage de l'ion chlorure par argentimétrie est classiquement utilisé (principe de la méthode de Knudsen pour déterminer la salinité des eaux de mer). Cette concentration est de l'ordre de quelques $mg.l^{-1}$ dans les eaux naturelles de surface alors qu'elle est de l'ordre de $20g.l^{-1}$ dans les eaux marines. [32]

▪ Mesure de la conductivité électrique

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique, due à la présence des ions mobiles dans le milieu.

On détermine la conductivité directement, en mesurant, à l'aide d'un instrument approprié, le courant conduit par les ions présents dans l'eau. L'appareil utilisé s'appelle un conductimètre ou conductivimètre.

Un conductimètre est un appareil permettant de mesurer la conductivité d'une solution. Il est constitué de deux parties : un boîtier électronique qui affiche la valeur de la conductivité et d'une cellule qui mesure cette valeur. La mesure de la conductivité se fait en courant alternatif pour éviter la polarisation des électrodes. L'appareil mesure la tension aux bornes d'une cellule plongeant dans la solution à étudier et l'intensité du courant qui y circule. Les cellules sont en général formées de deux plaques conductrices parallèles de section S , séparées par une distance l . Le rapport $S/l, K$, est appelé constante de cellule et dépend de la cellule. Il permet de passer de la conductance G à la conductivité σ . [32]

Le tableau II.3 résume les caractéristiques des trois eaux utilisées.

NB : - les mesures du pH et la conductivité sont réalisées par nous au sein de notre université, laboratoire GP- génie chimique.

- Le dosage des chlorures est réalisé au laboratoire génie chimique Université d'Annaba

Tableau II.3: caractéristique physique-chimique

	pH	Conductivité mS/cm	Chlorures mg/L
Milieu 1 (Eau distillée 0,5g/L NaCl)	7,49	1,1	50
Milieu 2 (Eau de ville)	7,23	0,7	44,12
Milieu 3 (Eau traité)	8,80	0,4	37,1

II.2. Préparation des échantillons

II.2.1. Découpage

Le découpage des pièces est fait à l'aide d'un appareil équipé d'une scie à métaux tournante comme suit :

Les pièces revêtues par peinture, sont découpées sous formes de petits cubes de 1 cm² de surface des façades (6 échantillons à découper). Ensuite on les attache avec des fils conducteurs en cuivre.

Les pièces galvanisées, sont découpées sous formes de pastille de forme cylindrique de 1 cm de diamètre (3 pièces).

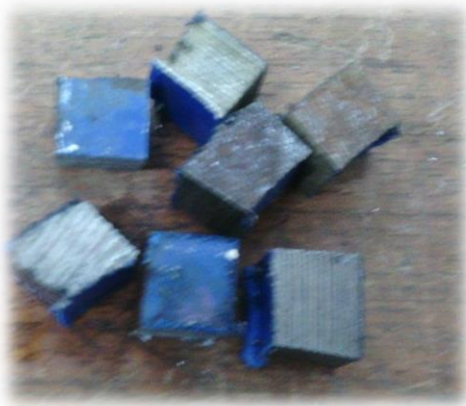


Figure II.1: procédure de découpage de l'acier

II.2.2. Enrobage

Dans des petits moules, les échantillons sont disposés sur la face revêtue par peinture qui sera en contact avec le milieu. L'enrobage est assuré par une résine Mécarpex KM-U mélangé d'un liquide de méthacrylate de méthyle puis nous versons le mélange dans les moules contenant les échantillons (Figure II.3 ; II.2) , ensuite nous laissons la résine se tenir un certain temps. Les pièces galvanisées ne seront pas enrobées car nous allons les utiliser directement dans une cellule qui a un support des pastilles.

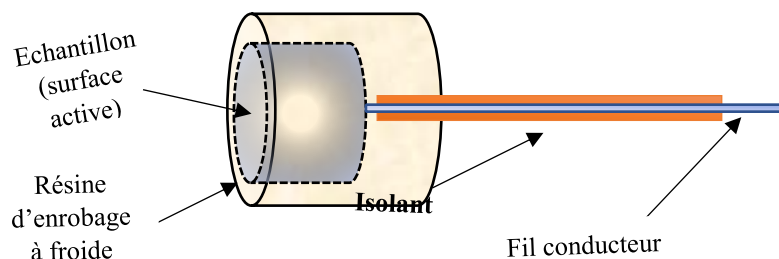


Figure II.2 : schéma d'un échantillon enrobé



Figure II.3 : Enrobage

II.2.3. Polissage

Après le séchage de la résine, 3 échantillons sont gardés avec le revêtement de peinture les 3 autres seront poli avec une polisseuse afin d'éliminer le revêtement et préparer la surface nue. Les papiers utilisés sont classés par gravure de grains (80, 320, 420, 800, 1000, 1200) collés sur le disque de cette polisseuse (nombre de grains par unité de surface (cm)). Après cette opération, nous avons appliqué un finissage à l'aide d'une pate diamanté sur un drap très lisse jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

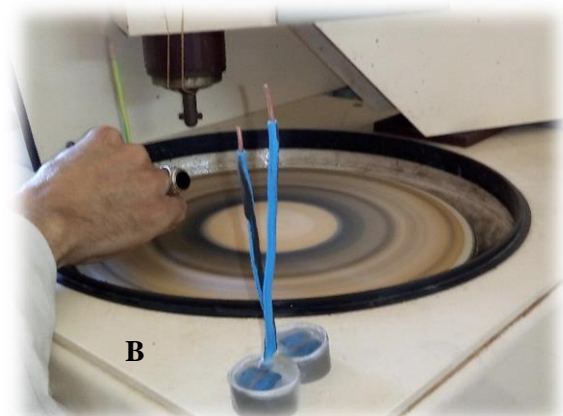


Figure II.4: Polissage des échantillons

II.3. Essais électrochimiques

II.3.1. Montage et appareillage électrochimique

L'étude des phénomènes électrochimiques de la corrosion est effectuée dans une cellule à trois électrodes et dans les conditions standards de pression et température.

Cellule électrochimique à trois électrodes :

- **Electrode de référence** : électrode au calomel saturé en KCl (ECS), permet la mesure de potentiel de l'électrode de travail

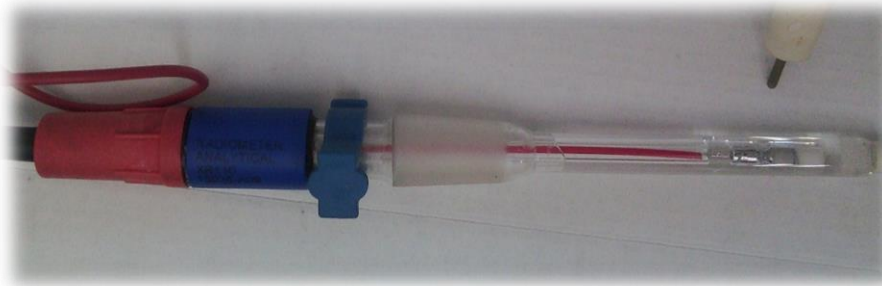


Figure II.5 : Electrode de KCl

- **La contre électrode ou électrode auxiliaire** : constitué d'une grille de platine inerte par rapport au milieu, permet de quantifier et contrôler l'intensité du courant passant dans la cellule électrochimique



Figure II.6 : Electrode de platine

- **Electrode de travail** : la référence et l'auxiliaire sont disposé d'une façon parallèle à cette électrode.



Figure II.7 : Electrode de travail (échantillon)

La cellule est reliée (les électrodes) à un Potentiostat-Galvanostat (EG&G 273A) piloté par un micro-ordinateur qui collecte et traite les données. Le potentiostat applique une perturbation en courant (en potentiel) et calcule la réponse en potentiel (en courant).

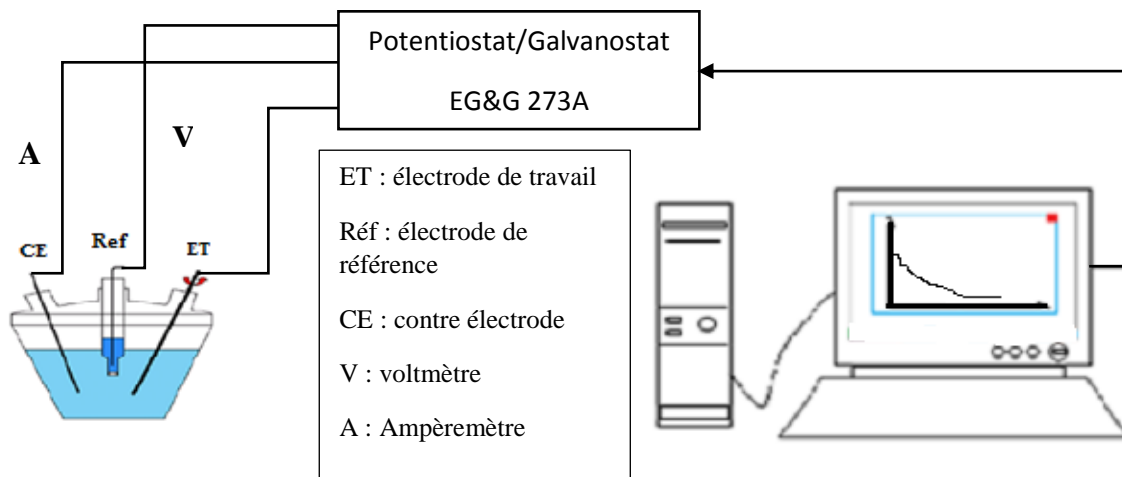


Figure II.8 : schéma Montage électrochimique

II.3.2. Conditions d'essais

Chaque échantillon est immergé dans les 3 différents milieux cités précédemment, la surface de contact du métal avec l'électrolyte varie d'un échantillon à un autre de 1 à 1,3 cm², tous les essais sont réalisés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé

○ Traçage des courbes potentiel/Temps (potentiel à circuit ouvert OCP)

Cette technique consiste à mesurer le potentiel des échantillons immergés dans une électrolyte en fonction du temps, elle apporte des informations sur la nature du comportement du couple (surface métal/électrolyte), d'autre part la connaissance et la détermination du temps d'établissement d'un état stationnaire (stabilité du potentiel).

La ddp est dû à la répartition non homogène sur la surface de ce métal des charges électriques lorsqu'il est immergé dans un milieu corrosif. Le tableau ci-dessous résume les paramètres d'entrée pour une mesure de l'OCP [33]

Tableau II.4: paramètres d'entrée pour mesure de l'OCP

Méthodes utilisées	Paramètres fixes	Valeurs
Mesure OCP	Courant imposé (mA)	I=0
	Densité de l'acier (g/mL)	7,8
	Temps d'immersion (s)	7200

	Poids équivalent (g)	26
--	----------------------	----

○ **Le traçage des courbes de polarisations et l'extrapolation des courbes Tafel**

La polarisation potentiodynamique consiste à créer un déséquilibre en potentiel de l'état stationnaire de l'interface métal/solution, et en enregistrant la caractéristique $\log(i) = f(E)$ qui renseigne sur le comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif.

La polarisation η qu'on applique est la cause de la réaction électrochimique au niveau métal/solution. Dans le tableau II.4, nous reportons les paramètres d'entrée pour le tracer des courbes de Tafel.

Les courbes semi-logarithmiques montrent l'existence des deux branches linéaires (droites de Tafel anodique et cathodique citées dans le chapitre précédent) figure II.11. Les coefficients de Tafel b_a et b_c représentés par les pentes des deux droites, ainsi que la densité du courant de corrosion indique le mécanisme et la vitesse de corrosion du métal à l'état stationnaire. [34]

Tableau II.5 : paramètres d'entrée pour le traçage des courbes Tafel

Méthodes utilisées	Paramètres fixes	Valeurs
Tafel	Potentiel initial (V)	0,25
	Potentiel final (V)	0,25
	Vitesse de balayage (mV/s)	12
	Densité d'acier (g/ml)	7,8

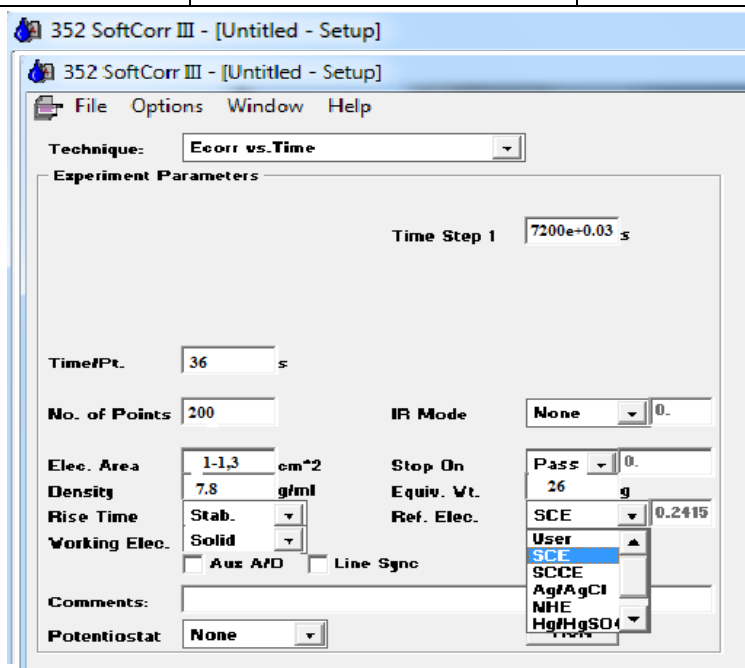


Figure II.9 : interface du logiciel mesurant le potentiel en fonction du temps

	Poids équivalent (g)	26
--	----------------------	----

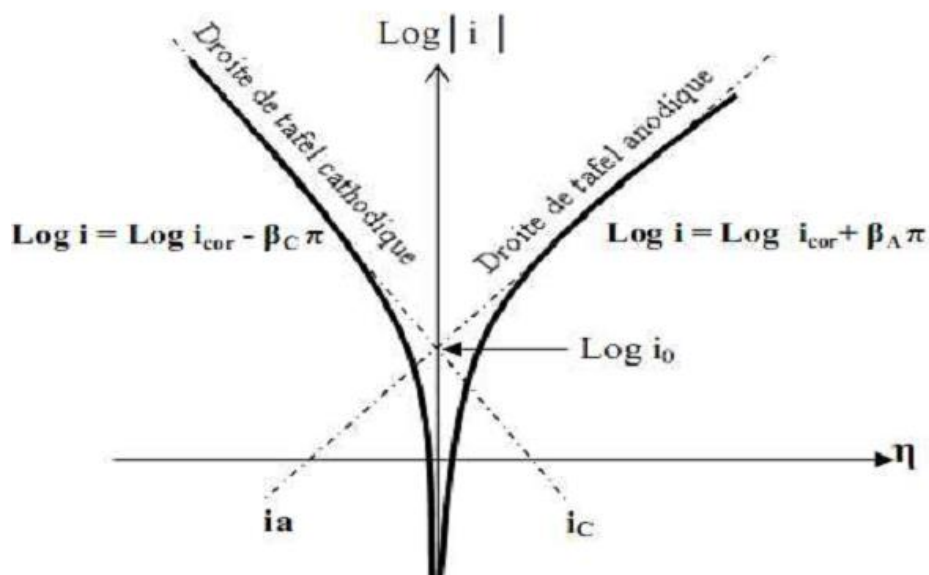


Figure II.11 : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution. [34]

Resistance de polarisation linéaire (méthode de Stern et Geary) :

La résistance de polarisation permet de poursuivre le progrès de la vitesse de corrosion en se référant au temps d'immersion. Cette technique cause peu de trouble à l'interface métal/solution, elle est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation $i=f(E)$, $\Delta E/\Delta i$ au voisinage de E_{corr} . Le tableau II.5 illustre les paramètres pour obtenir la résistance de polarisation linéaire. [35]

Tableau II.6 : paramètres d'entrée de résistance de polarisation

Méthodes utilisées	Paramètres fixes	Valeurs
Rp	Potentiel initial (V)	- 0,25
	Potentiel final (V)	- 0,25
	Vitesse de balayage (mV/S)	10
	Densité d'acier (g/mL)	7,8
	Poids équivalent (g)	26

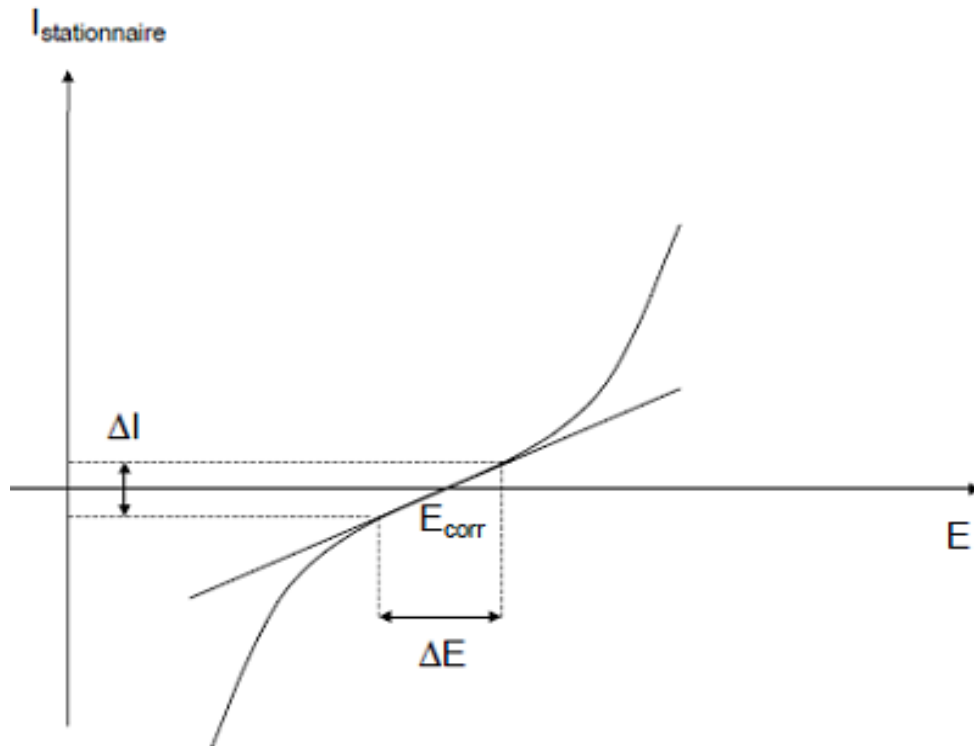


Figure II.12: courbe de polarisation linéaire pour mesure de R_p [35]

II.3.3. Métallographie optique

Observation métallographique de la surface des échantillons est réalisée à l'aide d'un microscope optique (NIKON ECLIPSE LV150N) qui peut atteindre un grandissement de $\times 1000$, munis d'une caméra NIKON DS-Fi2 qui permet de numériser les photos, lié à un micro-ordinateur. Les différentes micrographies seront traitées à l'aide d'un logiciel NIS analyser-viewer.



Figure II.13 : Photo prise du microscope optique

II.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les échantillons utilisés lors de notre étude et leur préparation ainsi que les électrolytes utilisés pour étudier le phénomène de corrosion sur nos échantillons. Plusieurs essais électrochimiques sont effectués, les résultats obtenus seront traités et interpréter dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre est destiné à présenter les résultats de l'étude électrochimique relative au comportement corrosif des aciers (revêtu, non revêtu, galvanisé) en contact de plusieurs milieux. L'objectif principal est de déterminer les paramètres indiquant le taux de corrosion telle que la vitesse et le courant de corrosion, et la résistance de polarisation.

III.1. Étude électrochimique

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de ± 250 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 12 mV/min.

III.1.1. Comportement de l'acier ordinaire non revêtu dans les trois milieux

III.1.1.1. Evolution du potentiel en fonction du temps

Le suivi du Potentiel en Circuit Ouvert (OCP) permet l'étude des modifications à l'interface acier/milieu. La figure III.1 représente l'évolution du potentiel libre de l'acier ordinaire non revêtu après deux heures d'immersion dans les trois milieux.

Notant que cet essai peut prendre plusieurs heures jusqu'à stabilisation du potentiel en

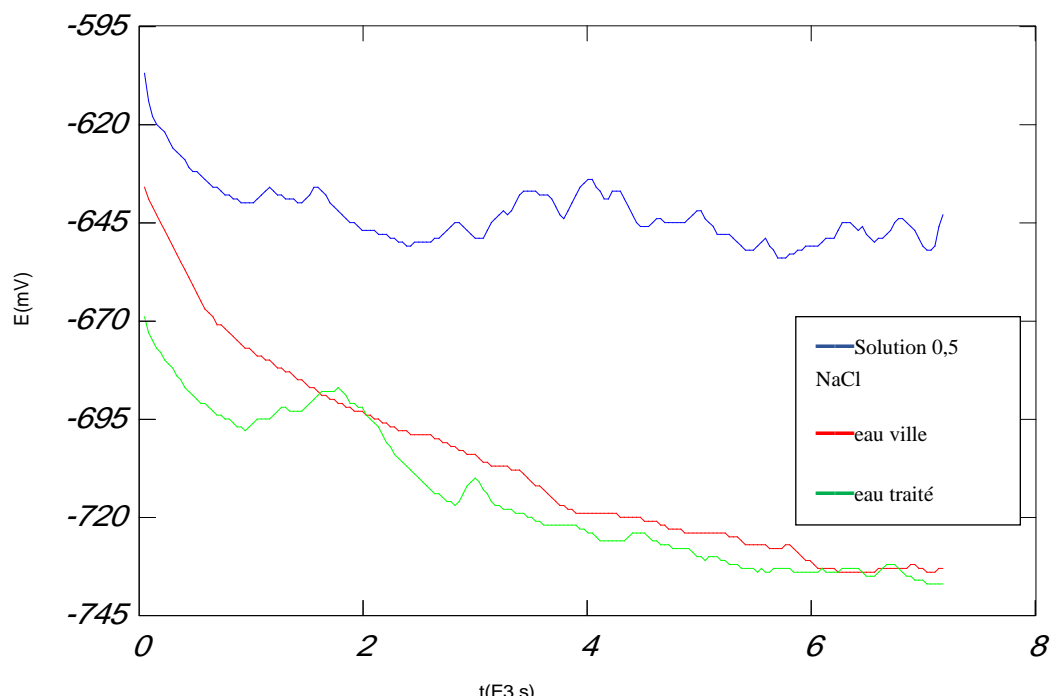


Figure III.1: Courbes évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion - acier nu-

fonction du temps.

Les valeurs des potentiels mesurés précédemment sont présentés dans tableau suivant :

Tableau III.1: Valeurs extraites des courbes de potentiels stables

Milieu	Valeur de OCP (mV)
Solution 0,5 g/L NaCl	-643
Eau de ville	-733
Eau industrielle	-737

D'après les courbes Figure III.1 et les résultats du tableau III.1 on remarque que quel que soit le milieu, les potentiels de départ sont plus nobles et diminuent avec le temps, pour se stabiliser selon les valeurs indiquées précédemment, cela peut être associé à une dissolution continue du métal dans les milieux (le métal subit une attaque).

III.1.1.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation : La densité de courant de

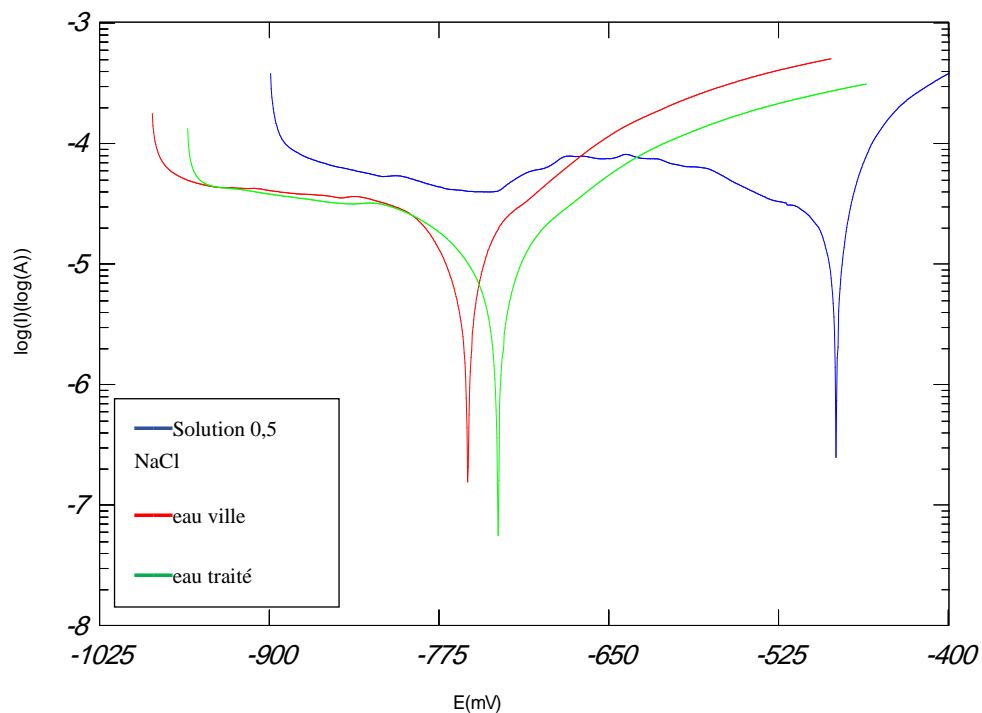


Figure III.2: Courbes de polarisations -Tafel- , -acier nu-

corrosion (i_{corr}) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe cathodique ou anodique au potentiel de corrosion, le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel anodique et cathodique B_a et B_c en milieux sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Paramètres cinétique par méthode « Tafel »

Milieux	- E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA)	R_p ($K\Omega$)	V_{corr} (mm/an)	B_a (mV/Dec)	B_c (mV/Dec)
Solution 0,5 g/L NaCl	483,9	76,15	1,091	0,8296	$^{-3}91,28.10$	$30,59.10^{18}$
Eau de ville	754,8	77,23	0,718	0,8414	$268,4.10^{-3}$	$27,50.10^{27}$
Eau industrielle	732,6	67,75	1,867	0,5272	$319,8.10^{-3}$	142.10^{27}

• Discussion

L'aspect général des courbes obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

Les résultats montrent que l'accroissement de l'intensité de courant provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion, d'autre part la résistance de polarisation diminue, implique que le taux et réaction de corrosion se diffèrent dans les trois milieux. Cet effet est dû généralement à la présence des ions chlorures (différentes concentrations, différent pH).

La plus grande intensité est enregistrée dans le milieu (Eau de ville) $77,23 \mu\text{A}$ donc le phénomène de corrosion est plus accéléré et plus observable dans ce milieu.

Les observations microscopiques suivantes confirment les résultats précédents

III.1.1.3. Observations microscopiques

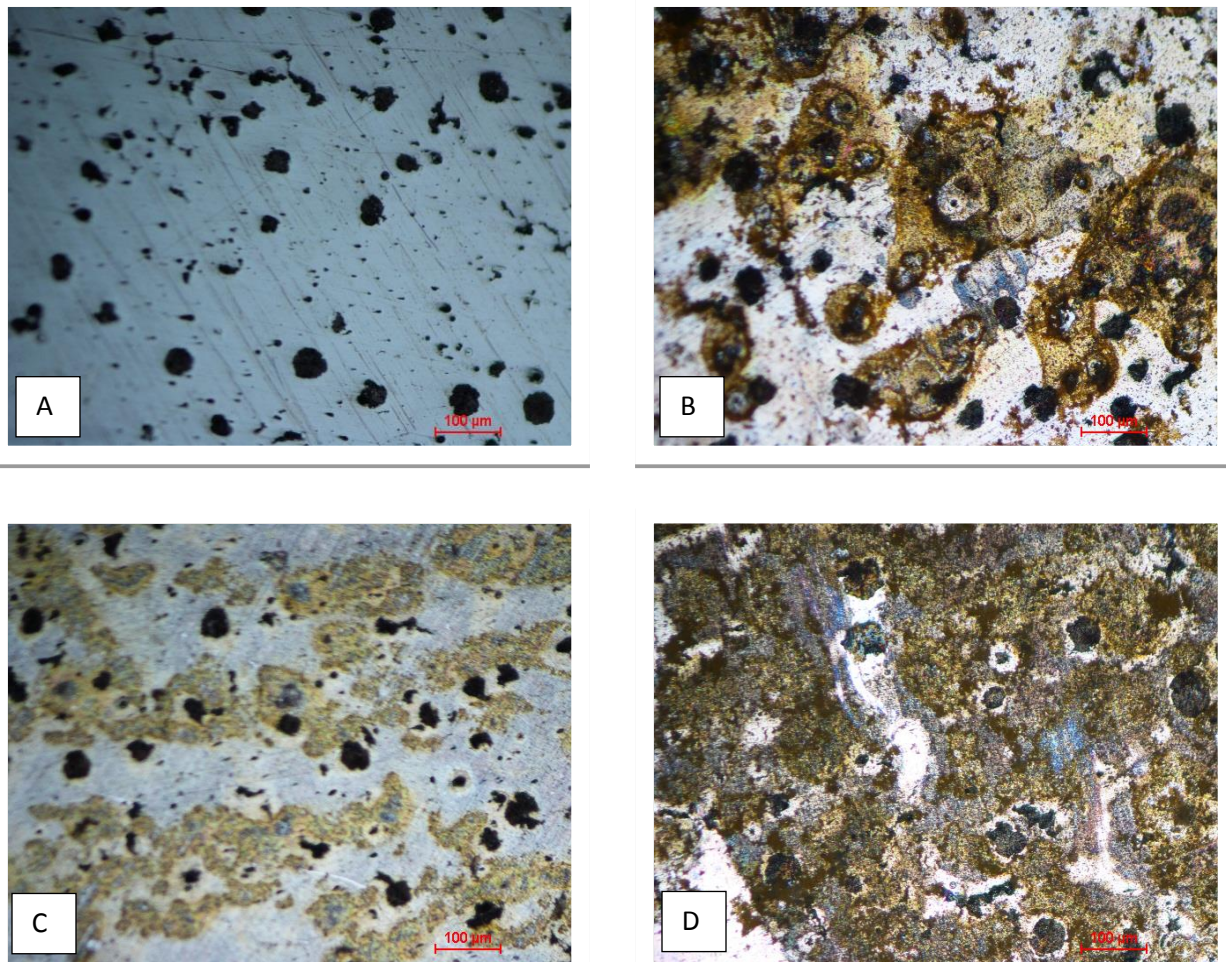


Figure III.3: Métallographie optique (x10) de substrats d'aciers immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité ; D : immerger dans l'eau de ville

- **Discussion**

On remarque la formation de la rouille sur tous les substrats immergés. Cette dernière est plus importante dans les parties immergées dans l'eau de ville et dans la solution aqueuse à base de NaCl (figure III 3).

En plus de la présence de la rouille, on a remarqué la présence de piqures sur les surfaces des parties immergées dans les deux dernières solutions.

III.1.2. Comportement de l'acier ordinaire revêtu par peinture dans les trois milieux

III.1.2.1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps

D'après la figure III.4 la première remarque qu'on constate c'est que les potentiels enregistrés dans cet essai sont plus nobles que ceux obtenues dans l'essai précédent. Ceci indique que le revêtement utilisé a un effet protecteur sur la structure de l'acier.

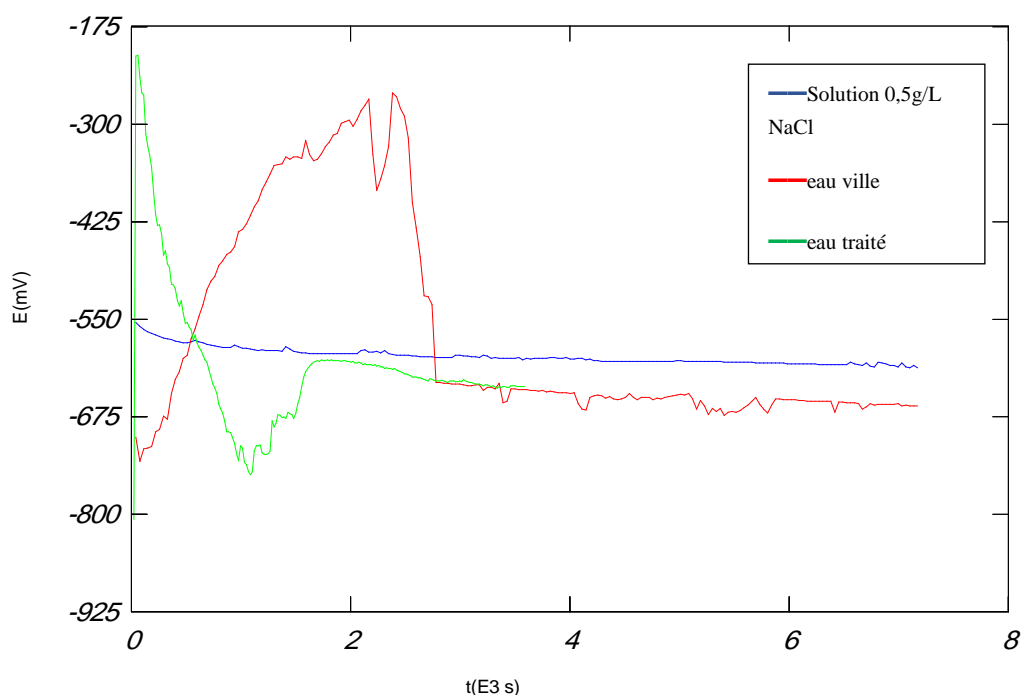


Figure III.4: Courbes évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion- acier revêtu par peinture-

Les valeurs de l'OCP mesurées après 2h d'immersion (Figure III.4) sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Valeurs extraites des courbes de potentiels de la figure III.4

Milieu	Valeur de OCP (mV)
NaCl	-612
Eau de ville	-661
Eau traité	-636

- **Discussion**

Acier dans la solution aqueuse à base de NaCl

Au bout d'une minute le potentiel tend rapidement vers une valeur moins négative (plus noble -212 mV), par la suite cette dernière chute jusqu'à -745 mV au bout de 20 min, le potentiel une autre fois prend un chemin plus noble vers les valeurs -650 ; -630 mV, où il va commencer à se stabiliser peu à peu. Cela peut être traduit par le fait que le métal au début possède une couche protectrice qui est détruite par la suite, donc y aura une attaque du métal (chute de potentiel vers des valeurs négatives).

Acier immergé dans l'eau de ville

Au début, le potentiel est plus noble -260 mV, après 40 min d'immersion en constate une descente vers les valeurs plus négatives (-633 mV) suivies d'une stabilisation, c'est le même cas précédent.

Acier immergé dans l'eau industrielle

Diminution faible et continue du potentiel, traduit par une faible dissolution du métal.

III.1.2.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation : La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe cathodique

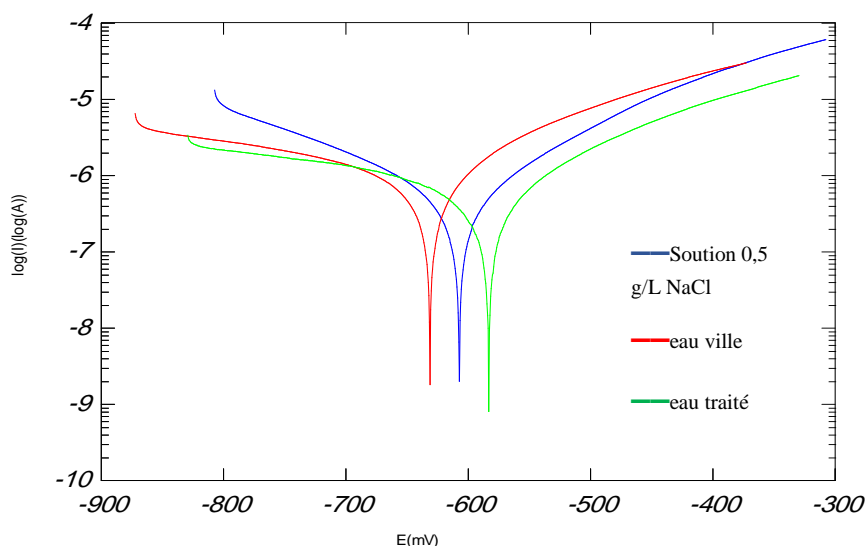


Figure III.5: Courbe de polarisation "Tafel" -acier revêtu par peinture-

ou anodique au potentiel de corrosion.

Le potentiel de corrosion E_{corr} , l'intensité de corrosion, les pentes de Tafel anodique et cathodique Ba et Bc des trois milieux sont rassemblés dans le tableau III.4

Tableau III.4: Paramètres cinétique par méthode Tafel de la figure III.5

Milieux	- E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	R_p ($\text{K}\Omega$)	V_{corr} (mm/an)	Ba (V/Dec)	Bc (V/Dec)
Solution 0,5g/L NaCl	608,2	0 ,6070	35,73	0,003390	$139,1 \cdot 10^{-3}$	$184,4 \cdot 10^{-3}$
Eau de ville	632,8	0,6932	21,40	0,003873	$207,6 \cdot 10^{-3}$	$44,1 \cdot 10^{-3}$
Eau traité	584,1	0,3668	59,20	0,002049	$196,1 \cdot 10^{-3}$	$766,1 \cdot 10^{-3}$

• Discussion

Les essais électrochimiques en mode stationnaire effectués sur les échantillons ont donné les résultats suivants :

- La solution de l'eau de ville est la plus agressive.
- La stabilisation du potentiel libre se fait autour de -632,8 mV/ECS en contact de l'eau de transfert et à -584,1 mV/ECS en contact de l'eau traitée.
- Les courbes de polarisation montrent que l'état de surface influe sur le potentiel et la densité du courant
- La résistance de polarisation de l'acier en présence de l'eau de ville est de l'ordre de 21,40 $\text{k}\Omega$, de l'ordre de 35,73 $\text{k}\Omega$ par rapport à la solution aqueuse à base de NaCl et par rapport à l'eau industrielle elle est de l'ordre de 59,20 $\text{k}\Omega$. Cette augmentation est le résultat de la diminution remarquable des éléments agressifs à savoir les chlorures et où la protection fournie par le revêtement.

- Les résultats précédents sont justifiés par les valeurs du courant de corrosion et les vitesses de corrosion. En effet, la valeur du courant de corrosion et de vitesse de corrosion mesurées décroît sensiblement en solution d'eau industrielle.

Ces résultats montrent que les matériaux de base considérés possèdent une protection non négligeable et que le système époxyde déplace le potentiel de corrosion (potentiel mixte) vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique) et protège le métal par inhibition. Cet anoblissement est lié sûrement à la nature du système époxyde utilisé.

Plus la polarité du polymère sera importante, plus les molécules d'eau auront la possibilité de pénétrer aisément au sein de la feuille de peinture

On peut calculer l'efficacité de ce revêtement par :

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

Avec :

I_{corr} : intensité de courant de corrosion du métal sans revêtement.

I'_{corr} : intensité de courant de corrosion du métal revêtu.

Les résultats de l'efficacité sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5: Valeurs de l'efficacité du revêtement

Milieus	I_{corr}	I'_{corr}	$E(\%)$
NaCl	76,15	0,6070	99,20
Eau de ville	77,23	0,6932	99,10
Eau traité	67,75	0,3668	99,45

III.1.2.3. Observations microscopiques

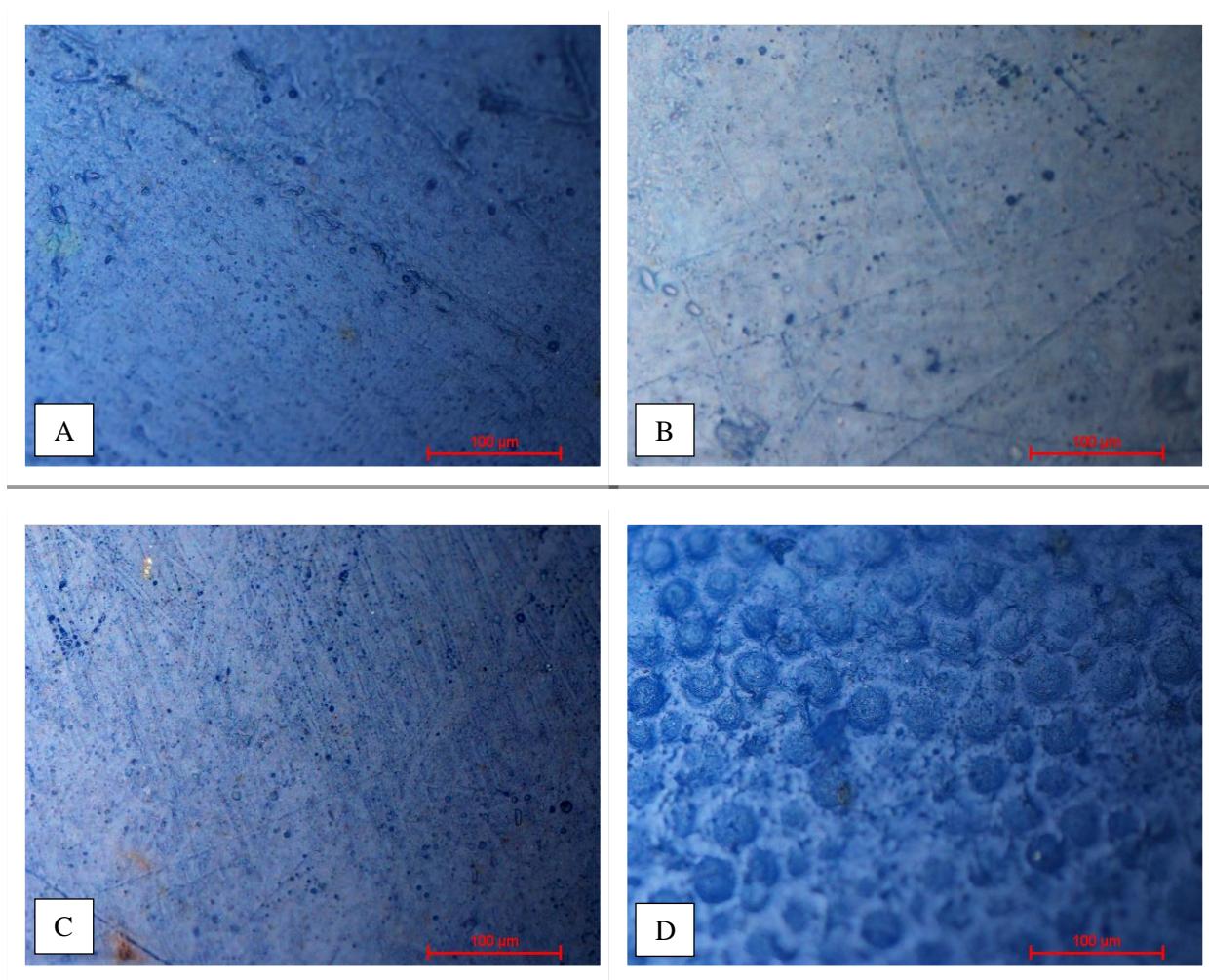


Figure III.6: Métallographie optique (x10) des substrats d'aciers revêtus en peinture immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité; D : immerger dans l'eau de ville

- **Discussion**

Les observations microscopiques ne montrent aucun endommagement du revêtement ou formation de rouille ce qui est similaire aux résultats électrochimiques.

III.1.3. Comportement de l'acier galvanisé dans les trois milieux

III.1.3.1. Evolution du potentiel en fonction de temps

Le potentiel est mesuré après deux heures d'immersion dans les différents milieux.

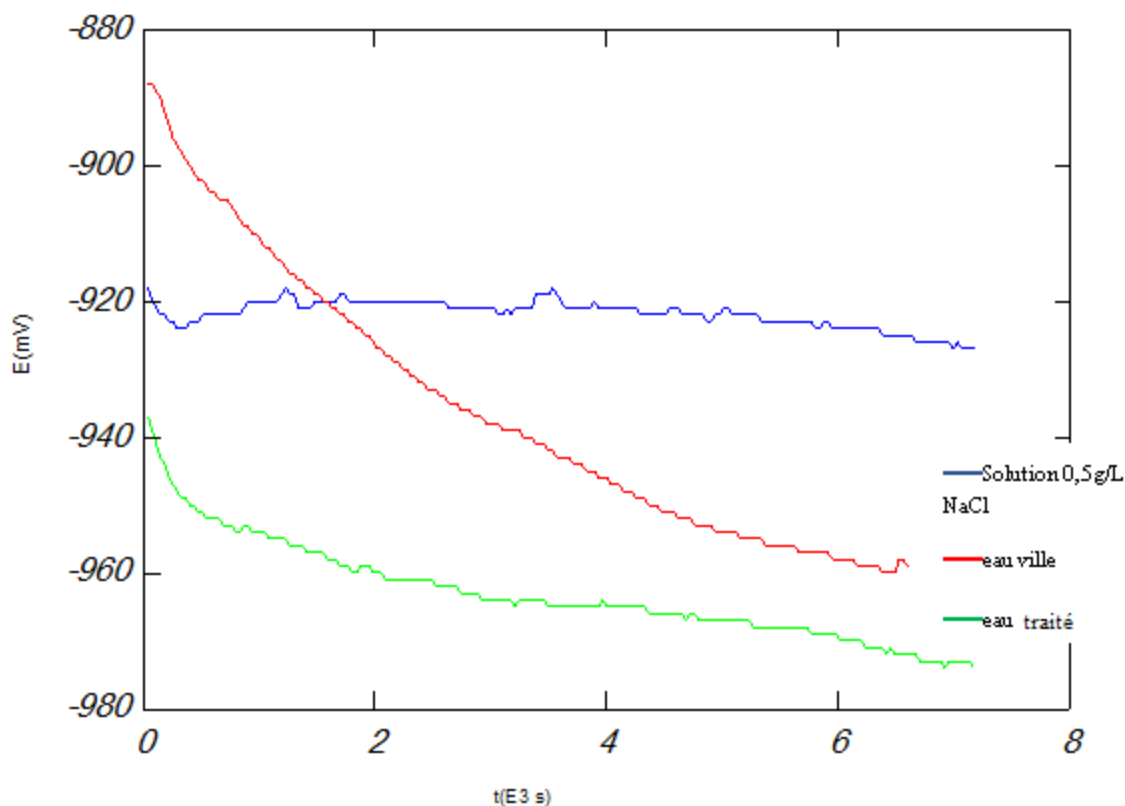


Figure III.7: Suivi du potentiel à circuit ouvert -acier galvanisé-

Les valeurs de potentiel après stabilisation sont montrées au le tableau suivant :

Tableau III.6: Valeurs extraites des courbes de potentiels de la figure III.7

Milieu	Valeur de OCP (mV)
Solution 0,5 g/L NaCl	-927
Eau de ville	-902
Eau traité	-973

Le suivi du potentiel libre à courant nul montre que les valeurs du potentiel se déplacent vers des potentiels plus négatifs (proche du potentiel standard de Zinc) donc on constate une attaque du Zinc, ce qui confirme l'efficacité de la protection anodique de la galvanisation.

III.1.3.2. Courbes de polarisations potentiodynamiques (Tafel)

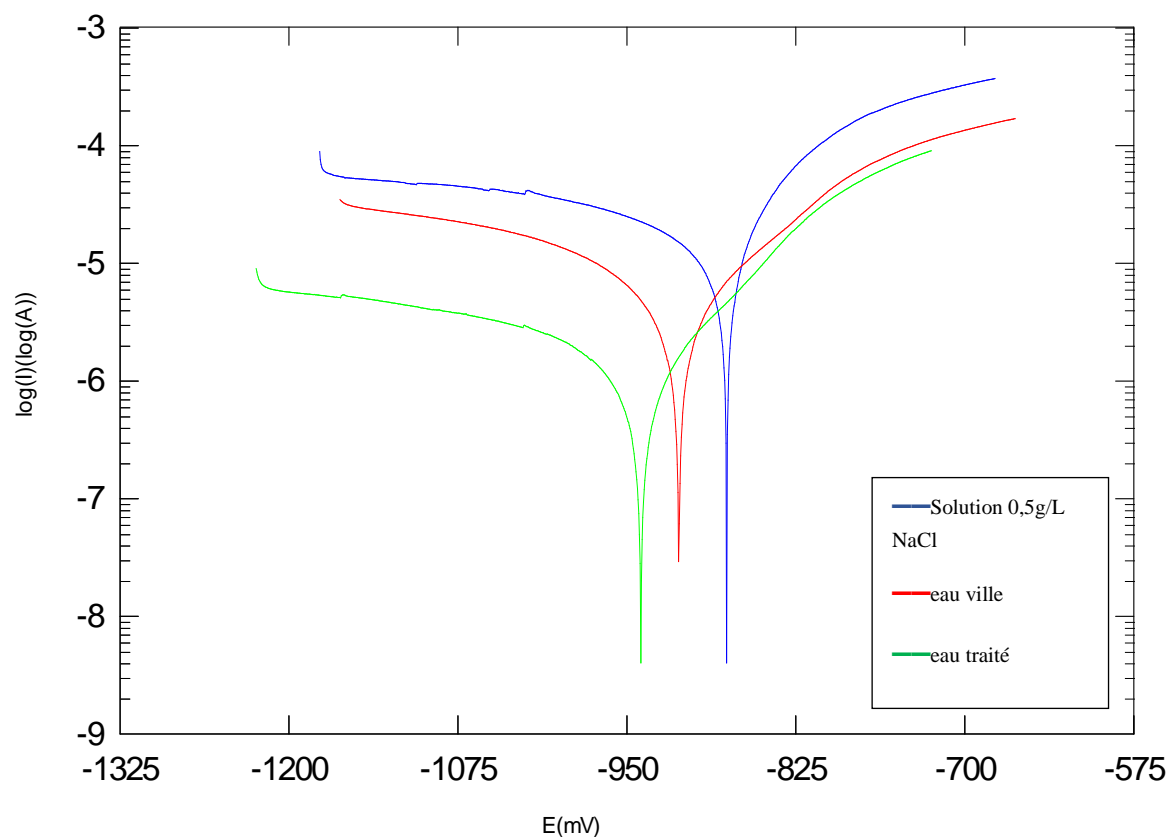


Figure III.8: Courbes de polarisation Tafel –acier galvanisé–

Le potentiel de corrosion E_{corr} , l'intensité de corrosion, les pentes de Tafel anodique et cathodique B_a et B_c en milieux sont rassemblés dans le tableau III.7

Tableau III.7: Paramètres cinétique par méthodes Tafel de la figure III.8

Milieux	- E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	R_p ($\text{K}\Omega$)	V_{corr} (mm/an)	B_a (V/Dec)	B_c (V/Dec)
Soution 0,5g/L NaCl	877	16,07	1,351	0,2144	$125,9 \cdot 10^{-3}$	$594,9 \cdot 10^{-3}$
Eau de ville	912,3	12,30	5,519	0,1641	$200,6 \cdot 10^{-3}$	$576 \cdot 10^{-3}$
Eau traité	940,3	2,251	20,28	0,03003	$188 \cdot 10^{-3}$	$139,1 \cdot 10^{-3}$

Discussion

- La solution aqueuse à base de NaCl est la plus agressive
- Les courbes de polarisation montrent que l'état de surface influe sur le potentiel et la densité de courant
- La résistance de polarisation de l'acier galvanisé en présence de la solution aqueuse à base de NaCl est de l'ordre de 1,351 kΩ, de l'ordre 5,519 kΩ par apport à l'eau de ville et par apport à l'eau industrielle elle est de l'ordre de 20,28 kΩ. Cette augmentation est le résultat de la diminution remarquable des éléments agressifs à savoir les chlorures.
- Les résultats précédents sont justifiés par les valeurs du courant de corrosion. En effet, la valeur du courant de corrosion mesuré décroît sensiblement en solution d'eau industrielle.

On peut calculer l'efficacité de ce revêtement par :

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

Avec :

I_{corr} : intensité de courant de corrosion du métal sans revêtement.

I'_{corr} : intensité de courant de corrosion du métal galvanisé.

Les résultats de l'efficacité sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.8 : Valeurs d'efficacité du revêtement de Zinc

Milieus	I_{corr}	I'_{corr}	$E(\%)$
NaCl	76,15	16,07	78,7
Eau de ville	77,23	12,30	84,07
Eau traité	67,75	2,251	96,67

III.1.3.3. Observations microscopiques

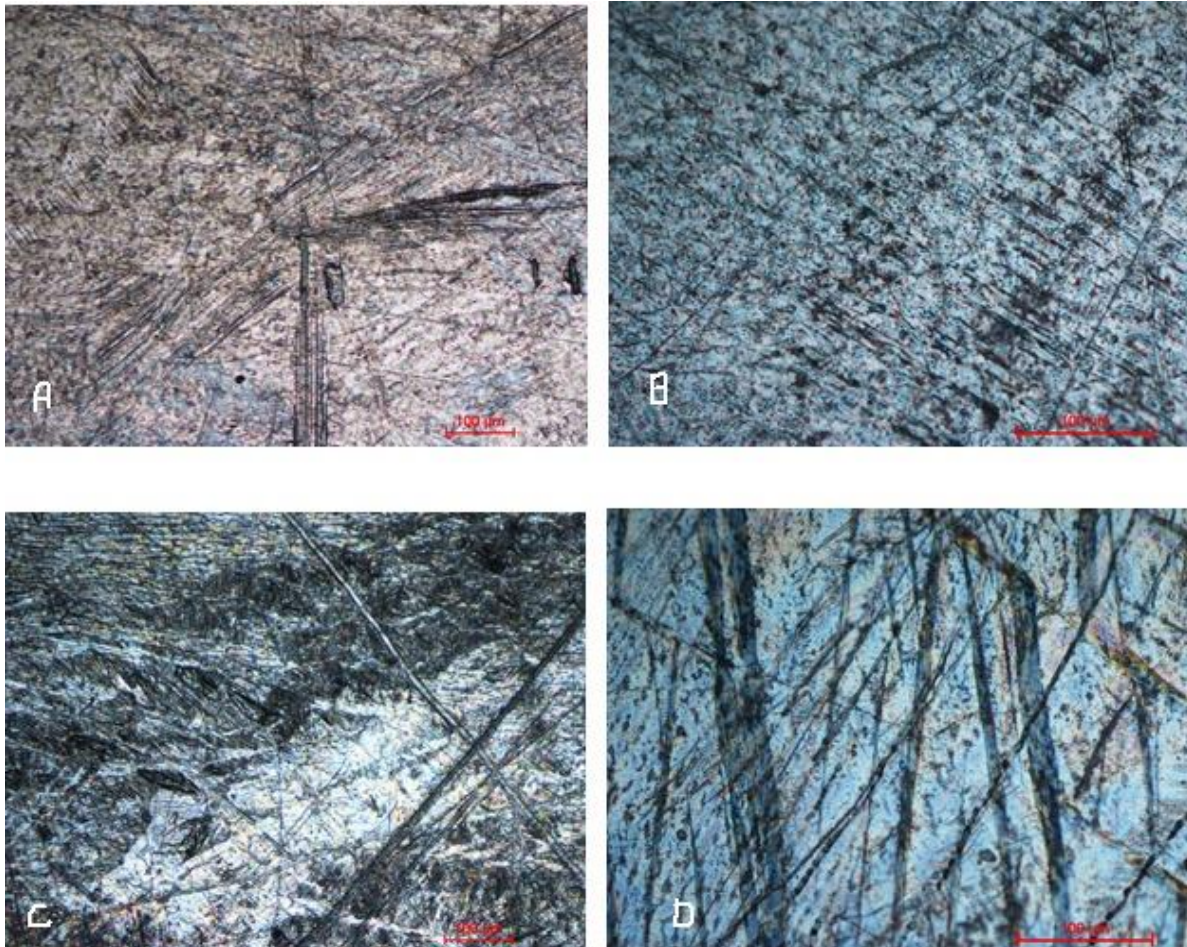


Figure III.9: Métallographie optique (x10) de substrats d'aciers revêtus en peinture immerger ; A : non immerger ; B : immerger dans la solution NaCl ; C : immerger dans l'eau traité; D : immerger dans l'eau de ville

- **Discussion**

L'observation micrographique de l'état de surface de l'échantillon galvanisé (Fig.III.9) a montré une structure caractérisée par un manque d'uniformité contenant des cristaux de zinc. Cet état de non uniformité constitue des frontières qui peuvent servir comme des sites de germination pour la corrosion.

Comme le substrat du zinc protège cathodiquement l'acier, on ne constate pas de formation de la rouille ferreuse mais une genèse de produit de corrosion de zinc.

Conclusion

D'après les résultats traités au cours de ce chapitre, nous avons constaté que vis-à-vis de la corrosion, les deux revêtements testés, affectent la vitesse et l'intensité de cette dernière par diminution de ses paramètres ce qui mène à dire que ces revêtements possèdent un effet d'inhibition qui protège le métal pour une durée significative, et que cette remarque est homologuée par les valeurs de l'efficacité déjà calculées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le problème de corrosion dans nos jours cause une majeure contrainte pour l'utilisation des métaux et des alliages notamment l'acier.

Le travail effectué a comme but l'étude du comportement d'un acier placé dans trois différents milieux corrosifs, 'eau de robinet de ville', 'eau de robinet de l'industrie SIDER', 'solution de 0,5g/L NaCl', en évitant l'utilisation des acides et concentration fortes en NaCl, afin de placer le matériau dans les conditions les plus naturelles (acier utilisé aux canalisations).

En se référant aux analyses et résultats expérimentaux on peut tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Concernant le choix des paramètres expérimentaux de l'étude électrochimique, rappelons que la vitesse de balayage doit être choisie de telle sorte qu'elle soit la plus faible possible pour permettre l'apparition de la plupart des processus réactionnels qui interviennent à la surface matériau/électrode.
- ✓ Les revêtements appliqués sur les échantillons considérés présentent une bonne protection contre la corrosion et elle est meilleure dans le cas du revêtement époxy.

Cette conclusion a été établie suite aux valeurs mesurées de la résistance de polarisation, des vitesses de corrosion et des courants de corrosion.

En effet, la valeur de la résistance de polarisation et le courant de corrosion mesurées pour les matériaux revêtus sont nettement meilleures que ceux mesurée pour les matériaux nus et moyennement supérieure pour les aciers galvanisés.

De même pour la vitesse de corrosion, où nous constatons que la valeur de cette dernière est largement supérieure dans le cas des matériaux nus.

En l'absence de revêtement sur le substrat métallique, l'évolution du potentiel caractérise des phénomènes de corrosion, avec la formation de produits de corrosion. L'accélération de la cinétique de corrosion des matériaux a été confirmée par une augmentation des densités de courant de corrosion et par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

L'augmentation de la résistance de polarisation montre l'effet bénéfique du revêtement sur les comportements électrochimiques de ces matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] **Coll, Michel colombié.** « Matériaux métallique » 2éme ed. Paris : Dunod, 2008.
- [2]. **N. LEBOZEK,** Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence de biofilm sur les processus de corrosion. Thèse doctorat. Paris .2000
- [3]. **C. CASENAE,** Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés. Thèse doctorat. ENS de chimie Toulouse, 2004.
- [4]. **M.NAZAF,** Développement de nouveaux primaire anticorrosion à base de polymère conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité » des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach : Institue Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2008
- [5]. **GUETTOUCH, SAMIRA.**« Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion »Mémoire de Magister. s.l. : Université d'Ouargla, 2003.
- [6]. **E., Hicham.** « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique ».Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies, s.l. : Université de Oujda (Maroc), 2000.
- [7]. **Said, BENSAADA.**« Cours de corrosion ». Biskra : L'OPU, 2015. p.
- [8]. **R, François.** Master of science in oil and gaz production engineering , "Corrosion and deposists course" , . France : s.n., 2005.
- [9]. **Bardal, Pr. Enir.** Livre "Corrosion and protection"(Engineering materials and processes). Norway : Springer, 2003.
- [10]. **SETRA, Centre Théchniques d'Ouvrage d'Art-.** Equipements latéraux des ponts , protection contre corrosion. Bagneux - FRANCE, Novembre 1996.
- [11]. **Sabah, Mammeri.** Memoire magister, Corrosion des solutions solides des alliages Cu-6,5 % mass. Ag ET Cu-15 % mass. In. 2008.
- [12]. **Y, Radhia.** Mémoire de Magister, "Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphorique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion". s.l. : Université de Sétif , 2012.

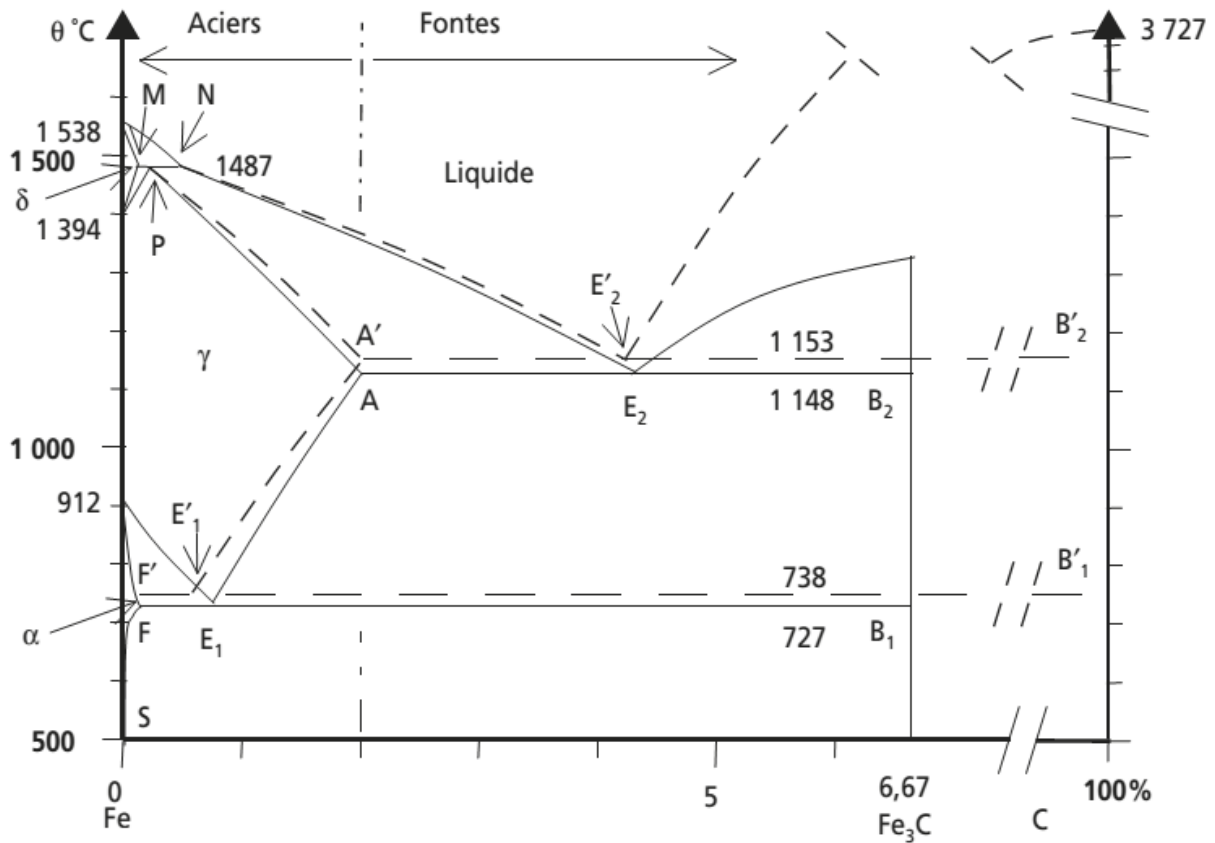
- [13]. **ENSPM formation industrie.** Corrosion des métaux, - . s.l. : IFP training, France, 2005.
- [14]. **American galvaniser association.** La galvanisation à chaud pour la protection contre la corrosion.[Enligne]2012.http://www.galvanizeit.org/uploads/publications/Galvanisation_a_C_haud_pour_la_Protection_Contre_la_Corrosion.pdf .
- [15]. **Dr.BENSABRA, Hakim.** Support Cours Département de Génie des Procédés. s.l. : Université de Jijel.
- [16]. **Chamber syndicale de la recherché et production du pétrole et du gaz naturel.** Livre "Corrosion et inhibition des puits et collectes". s.l. : Technip, 1981.
- [17]. **Vignes, Alain, et al.** Livre Métallurgie: du minerai au matériau. s.l. : DUNOD, 2013.
- [18]. **GROSGOGEAT, B. et P.COLON.** Support de cours Société Francophone de Biomatériaux Dentaires . 2009-2010.
- [19]. **LECONTE, Jaques.** Tuyauteries , Protection contre la corrosion. France : Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [20]. **Toufik, CHOHR Samira.** Memoire Ingenieur d'état "Etude de phénomène de corrosion de tyauterie de la pompe de recyclage de l'unité de déshuilage de Haoud Berkaoui". Memoire Ingenieur d'état. s.l. : Univ. OURGLA, 2003.
- [21]. **J Philibert, Alain Vignes et Yves Bréchet, Pierre Combrade.** Métallurgie : du minerai au matériau. Paris, Milan , Barcelone : MASSON, 1998.
- [22]. **S, bourdreux.** Notion d'électrode. s.l. : Université Blaise Pascal - Clermont -Ferrand, 2003. Agrégation physique.
- [23]. **Landolt, Diet.** Corrosion et chimie des surfaces des métaux . Lausanne : Alden press Oxford, 2003.
- [24]. **Ropital, François.** Corrosion et dégradation des matériaux métalliques. Paris : TECHNIP, 2009.
- [25]. **K. Soraya.** Mémoire de magister "Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% NaCl. s.l. : Université Tizi Ouzou, 2012.

- [26]. **BARBALAT, Maud.** Thèse Doctorat, Apport des techniques électrochimiques pour amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées. Université de La Rochelle : s.n., 2012. p. 60.
- [27]. **H.Uhlig.** Corrosion et protection. Paris : DUNOD, 1970.
- [28]. **L.Ghilani.** Mémoire magister, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier XC45. Batna : Université de Batna, 2008.
- [29]. **Revie, R.Winston et H.Uhlig, Herbert.** Corrosion and Corrosion Control . 4 édition An introduction to corrosion science and engineering. s.l., USA : A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2008. 978-0-471-73279-2.
- [30]. **Nuytten, Simon.** Mémoire master professionnel "Durabilité de la protection anticorrosion par galvanisation des structures métalliques ". s.l. : Ecole polytech de Lausanne , 2013.
- [31]. **Institut Marocain de l'information Scientifique et technologique.** Document "Bulletin de l'information technologique", chimie/parachimie. Rabat : CNRST, 2013.
- [32]. **Franck Rejsek** , Livre : « Analyses des eaux , Aspects réglementaires et techniques », Edition : Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, Bordeaux, 2002
- [33]. **I.Brahim,** Mémoire magister « Protection d'une fonte de synthèse (Fe-Ti-C) contre la corrosion dans divers milieux acides inorganiques », USTHB, 2011
- [34]. **L. Antropov,** Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou. (1975)
- [35]. **M.Stern, A.L.Geary,** « J.Electrochem.Soc ». (1957)

ANNEXES

Annexe A : Diagramme d'équilibre

Fe-C



M : 0,1 %	P : 0,16 %	N : 0,51 %
A : 2,11%	E ₂ : 4,3 %	B ₂ : 6,67 %
F : 0,02 %	E ₁ : 0,77 %	B ₁ : 6,67 %
A' : 2,03 %	E' ₂ : 4,25 %	B' ₂ : 100%
F' : 0 ,022 %	E' ₁ : 0,69 %	B' ₁ : 100%
S (600°C) : 5,7.10 ⁻³ %		
S (200 °C) : 7.10 ⁻⁷ %		

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

Les alliages du système Fer- Carbone sont de deux types :

- Les alliages qui contiennent du carbone libre ou graphite, ces alliages correspondent à un état stable du système.

-Les alliages dans lesquels C est sous forme d'une combinaison Fe_3C (appelé cémentite), ils correspondent à un état métastable puisqu'il a une tendance à se décomposer en fer et graphite ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3 \text{Fe} + \text{C}$) avec une cinétique activée la température

Analyse du diagramme Fer-carbone

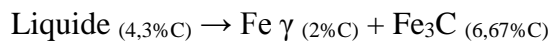
Le diagramme d'équilibre Fer-carbone contient deux grandes familles de métaux ferreux : les aciers (entre 0,008%C et 2%C) et les fontes (de 2%C à 6,67%C).

Les transformations

1. Deux transformations allotropiques :

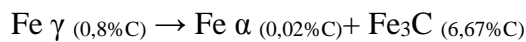
- ✓ Fer α d'une structure CC au Fer γ d'une structure CFC à une température de 912°C
- ✓ Fer γ d'une structure CFC au Fer δ d'une structure CC à une température de 1394°C

2. Transformation Eutectique à 1147°C



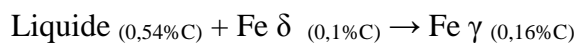
Le liquide se solidifie, pour former les phases d'austénite et de cémentite on l'appelle lédéburite.

3. Transformation Eutectoïde à 723°C



les phases de la ferrite α et de cémentite on l'appelle perlite

3. Transformation Péritectique à 1487°C



Annexe B

Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie Métallurgie

URASM CRTI ANNABA



1. Introduction

L'Urasm : Unité de Recherche appliquée en Sidérurgie Métallurgie, est chargée de mettre en œuvre les programmes de recherche nécessaires au développement des techniques liées aux processus sidérurgiques et métallurgiques.

L'URASM fournit un complément des activités d'appuis technologiques aux industries. Elle a comme tâche:

- L'expertise dans le domaine de la métallurgie et des technologies associées
- La formation et assistance technique dans le domaine de la technologie de l'acier (processus de production, caractérisation des produits, mesure...).
- Analyses physico-chimiques (Laboratoire accrédité ISO/CEI 17025).
- Essais mécaniques (Laboratoire accrédité ISO/CEI 17025).

2. Historique

1979 : Création de la direction de la recherche appliquée au sein de la société nationale de sidérurgie.

1981 : Valorisation du minerai de « gara Djebilet » par le procédé de réduction directe.

1983 : Premiers thèmes de recherche sur les problèmes technologiques de Sider.

1985 : Obtention du statut d'unité de recherche et lancement des projets sur la valorisation des déchets et coproduits sidérurgiques.

1990 : Clôture du programme gara Djebilet.

1991 : Dépôt de 7 brevets sur la fabrication de consommables sidérurgiques.

1992 : Industrialisation de résultats de recherche (poudre de couverture, brique réfractaire d'où la création de filiales).

1993 : Concentration des axes de recherche sur les problèmes de qualité de l'entreprise SIDER

1993 : Lancement du projet de coopération scientifique & technique avec la GTZ (Organisme allemand de Coopération).

1995 : Élaboration et planification du projet qualité SIDER.

1996 : Industrialisation des aciers faiblement alliés de blindage.

1998 : Contrat de collaboration dans le domaine de la recherche avec les forces navales.

2000 : Transformation de DRA en Centre de Recherche Cersim/ Groupe SIDER.

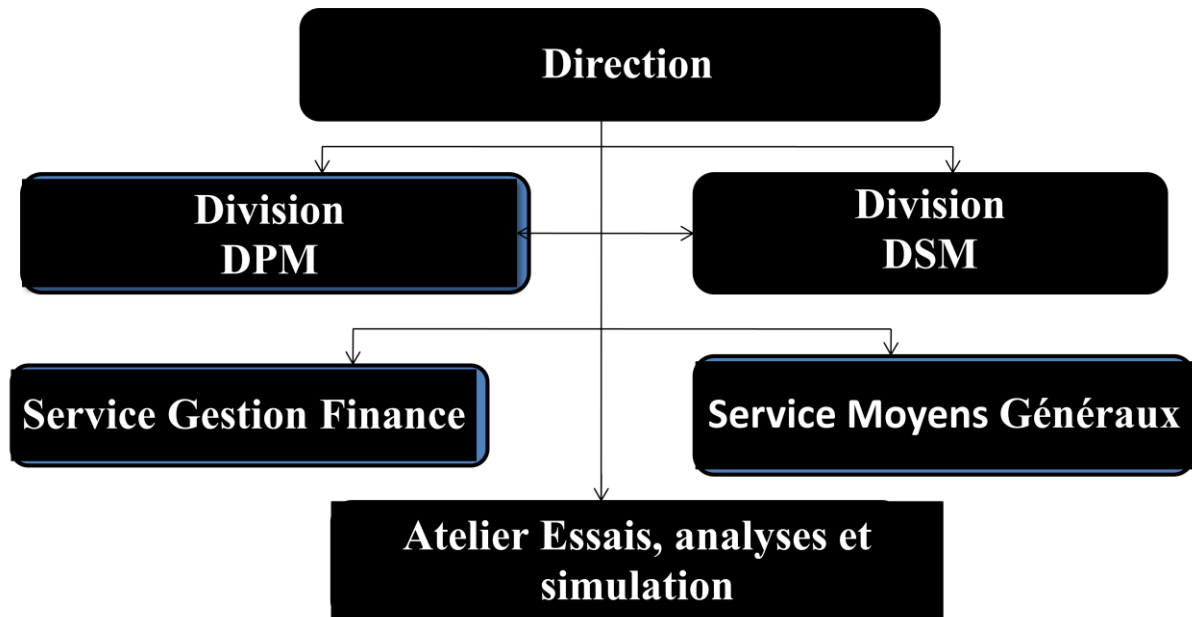
2001 : Plan de redéploiement de Cersim-Dra.

2003 : Étude du transfert de Cersim au MESRS.

2005 : Rattachement de l'URASM (ex Cersim) au CRTI sous tutelle du MESRS.

3. Organisation

L'URASM est organisée en deux divisions de recherche, atelier des essais et simulation et deux services de soutiens



- Division de sidérurgie et métallurgie : DSM.
- Division propriétés des matériaux : DPM.
- Atelier essais et simulation.
- Services de soutiens.

4. Division de sidérurgie et métallurgie : DSM

4.1. Organisation

La Division de sidérurgie et métallurgie est organisée en quatre équipes de recherche :

Équipe 01 : Modélisation et simulation des processus sidérurgiques et métallurgiques, sa tâche est:

- Contribution à l'évaluation des processus et la qualité des produits par des techniques avancées
- Modélisation et simulation par approches cognitives. Application aux processus et produits en métallurgie et sidérurgie

- Contribution à l'évaluation de la qualité des produits et des processus par imagerie infrarouge en sidérurgie et métallurgie.

Équipe 2 : Mesure, elle a comme but:

- Contribution à l'évaluation des processus et la qualité des produits par les techniques de traitement d'images. Application à la mesure dimensionnelle en laminoir.
- Supervision des systèmes industriels. Application Four à arc et systèmes dynamiques.

Équipe 3 : Élaboration et simulation en science des matériaux

Cette équipe s'intéresse à la valorisation de rejets industriels solides par broyage mécanique haute énergie

Équipe 4 : Matière première et réduction s'occupe de:

- Contribution à la caractérisation et synthèse de pigment de peinture à base de la calamine.
- Évaluation de la qualité et analyse des incertitudes sur les propriétés

4.2.Missions

Les missions allouées à la division de sidérurgie et métallurgie sont représentées comme suit :

- L'analyse, la simulation et l'implémentation des méthodes de détection et de diagnostic des défauts des processus sidérurgiques et des machines tournantes.
- La caractérisation des poudres d'isolation (paramètres thermiques, physicochimiques) et impact sur la qualité de la poudre de lubrification.
- La corrélation et l'interaction des caractéristiques de la poudre et le produit de coulée continue, et la préconisation des solutions d'amélioration de la qualité de poudres.
- L'application des techniques de filtrage et d'analyse d'images.
- Le développement et l'implémentation d'algorithmes pour l'automatisation des fonctions de traitement et d'analyse.
- La création de bases de données des défauts de surfaces des produits plats et la création d'outils avancés de suivi de la qualité de surface des produits.
- L'étude et la comparaison des différents procédés de réduction directe par les gaz (Teneur en fer minimale des minerais utilisés, composition, débit et température des gaz réducteurs).
- L'optimisation de la meilleure formule des gaz réducteurs.
- L'optimisation de la granulométrie et/ou boulette des minerais de fer.

- La réduction de la pollution atmosphérique et l'amélioration du taux de métallisation de l'éponge de fer produite.

5. Division propriétés matériaux : DPM

5.1. Organisation

La division propriétés matériaux est organisée en quatre équipes de recherche

Équipe 01 : Caractérisation et structure

Cette équipe a pour but la synthèse et les caractérisations physico-chimiques de nanostructures à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs

Équipe 02 : Déformation et mise en forme

C'est dans cette équipe, l'approche prédictive du comportement rhéologique et métallurgique des alliages structuraux lors du processus de transformation est effectuée.

Équipe 03 : Chimie –Physique, son objectif est:

- Élimination des intrants nuisibles contenant dans les eaux de rejets « matières organiques, métaux toxiques »
- Influence de la microstructure sur le comportement mécanique des dépôts composites projetés thermiquement sur des substrats métalliques

Équipe 04 : Matériaux et normalisation

Cette équipe se focalise sur l'amélioration des processus et des propriétés des produits métallurgiques. Application aux alliages ferreux et à la coulée continue.

5.2. Missions

Les différentes missions affectées à la division propriétés matériaux sont données comme suit :

- La DPM contribue à l'étude de la mise en forme (formabilité, soudabilité et usinabilité) des matériaux.
- Étude des propriétés des matériaux (thermodynamiques, physiques, chimiques et mécaniques).
- Étude expérimentale, modélisation et simulation depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle du procédé.
- Étude des mécanismes de transformation de phases, de croissance et d'endommagement des matériaux.

- Étude des matériaux par des méthodes électrochimiques dans le but de suivre la corrosion des matériaux.
- Étude de l'évolution microstructurale des matériaux sollicités mécaniquement. Les essais réalisés sont : la traction (température variable), la compression, la flexion, la dureté et la micro dureté. Ainsi que la ténacité, l'usure, la résilience et la fatigue.
- Analyse physicochimique des rejets industriels par les traitements d'échantillons solides et liquides, ainsi que la caractérisation en cations et anions de matériaux solides et de solutions.
- Étude d'éléments traces dans les eaux naturelles. Ces activités sont le plus souvent menées en forte interaction avec le milieu industriel
- Dépollution des eaux par des techniques fiables et récentes à savoir l'adsorption par des solides tels que les argiles, l'oxydation sélectives et catalytiques.

6. Ateliers d'essais et simulation


Les différents laboratoires d'essais et analyses existant au sein de l'atelier essais et simulation sont présentés comme suit :

- Analyses chimiques.
- Corrosion et traitement de surface.
- Métallographie et traitements thermiques.
- Électronique et mesure.
- Essais mécaniques.
- Contrôle industriel.
- Essais physiques des matières.

7. Services des soutiens

Deux services pour la prise en charge des aspects administratifs et de gestions :

- Service administration, finance et personnels.
- Service moyen généreux.

 Urasm-CSC / Annaba	<p style="text-align: center;">RAPPORT DE CONFIRMATION</p> <p style="text-align: center;">MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE</p>	Etablie le : 02/2015 Page : 1/8
---	---	--

Annexe C

1. Présentation de l'organisme URASM/CSC/ANNABA

1.1. Historique

L'unité de recherche « **DRA** » a été créée en 1979 par la direction générale de la Société Nationale en Sidérurgie afin de répondre aux besoins de la recherche appliquée des industries sidérurgiques et métallurgiques nationales. Elle est transférée vers le ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique en Septembre 2005. Actuellement elle est sous le nom de l'URASM, et sous le rattachement du centre de soudage et contrôle « CSC-CHERAGA »

1.2. Missions

L'unité de Recherche contribue à la maîtrise et au développement technologique des industries sidérurgiques, pétrochimiques, et agroalimentaires en entreprenant des projets de recherches, des études et expertises dans différents domaines. L'unité est équipée de différents laboratoires d'analyses et d'essais (essais mécaniques, chimie analytique, métallographique, essai de corrosion, laboratoire des essais physiques).

2. PRESENTAION DES LABORATOIRES DE L'UNITE URASM.

2.1. Laboratoire d'analyses chimiques

- Fluorescence des rayons X.
- Analyseurs rapides de gaz (carbone soufre).

2.2. Laboratoire d'essais mécaniques

- Ateliers mécaniques de préparation d'éprouvettes.
- Machines de traction universelles de 10 et 60 tonnes.
- Machines de dureté universelle.
- Machine mouton pendule.

2.3. Laboratoire de métallographie et traitement thermiques

- Matériel de préparation métallographique.
- Observation métallographique.
- Microduromètre.
- Fours de traitements thermiques.

 Urasm-CSC / Annaba	RAPPORT DE CONFIRMATION	Etablie le : 02/2015
	MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE	Page : 2/8

2.4. Laboratoire des essais physiques

- Fours à induction.
- Ensemble d'équipement pour essai de broyage, granulométrie et de tapissage des échantillons en poudre.

2.5. Laboratoire de contrôle industriel

- Équipement de traitement d'images.
- Équipement caméra infrarouge.
- Équipement vibratoire.

2.6. Laboratoire de corrosion

Le laboratoire est chargé de la réalisation des essais de corrosion pour prestations externes (étude, expertise) et internes (projet de recherche) pour évaluer les performances des matériaux vis-à-vis de la corrosion, et surtout l'amélioration de la qualité des matériaux. Ce laboratoire est doté d'un ensemble d'équipements et d'outils de prestations qui sont illustrées dans les figures suivantes.

3. Équipements et accessoires

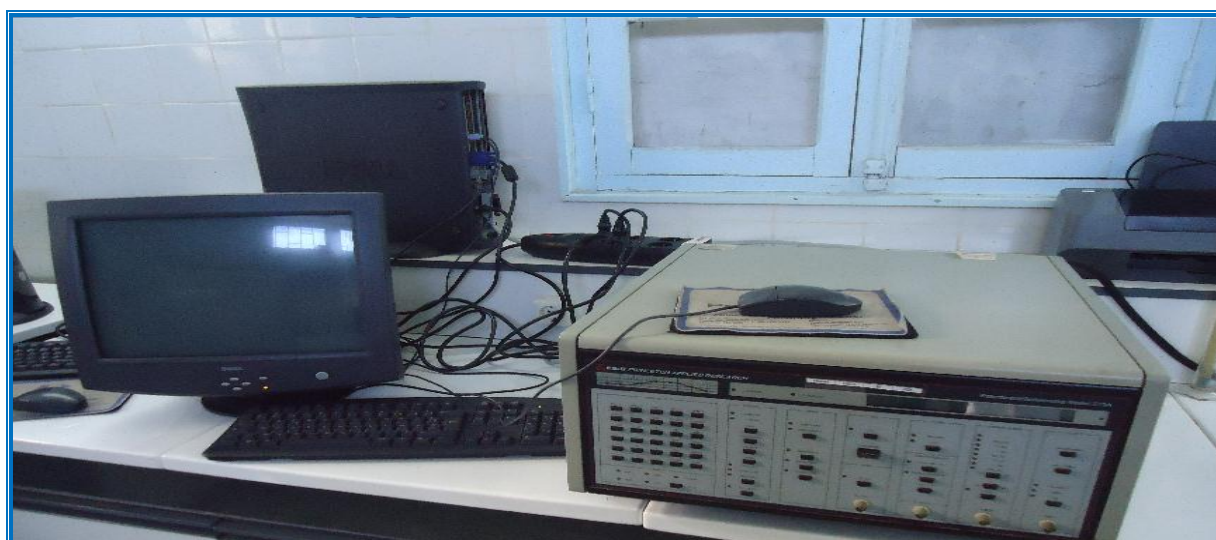


Figure 01 : Un potentiostat-galvanostat model 273A, relié à un microordinateur model DELL sous un logiciel M352 soft corr3.



Urasm-CSC / Annaba

RAPPORT DE CONFIRMATION

Etablie le : 02/2015

MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE

Page : 3/8



Figure02 : Hotte d'aspiration.

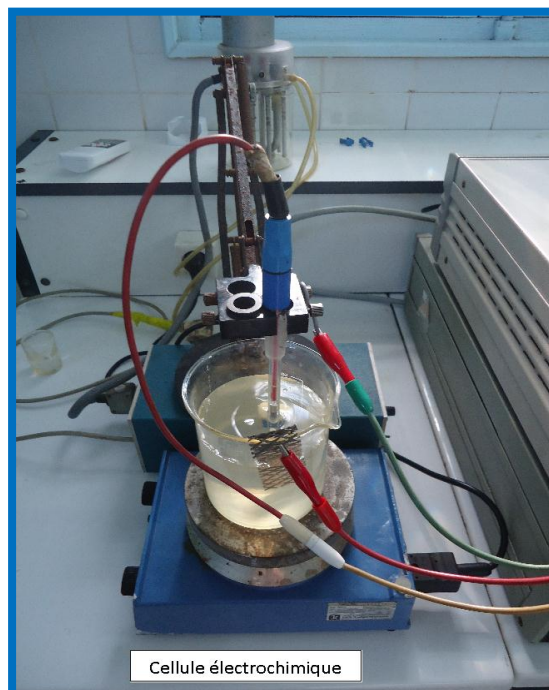


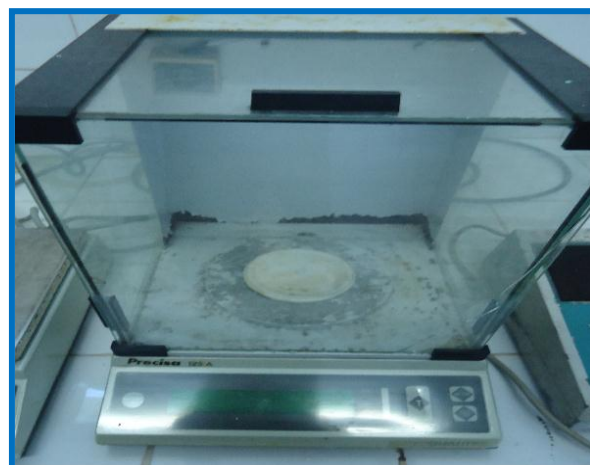
Figure03 : Cellule électrochimique.



Figure04 : Distillateur.



Figure05 : Etuve.

**Figure06** : Un pH mètre.**Figure07** : Une plaque chauffante.**Figure08** : Une centrifugeuse.**Figure09** : Agitateur électromagnétique, conductimètre.

4. Normalisation

D'après EN 45000, une norme est définie comme une discipline scientifique et technique tendant principalement à la rationalisation des produits industriels et agricoles par l'établissement des règles techniques codifiées appelés normes. Ces normes spécifient, unifient et simplifient les fabrications.

Donc, une norme est une règle qui résulte d'un choix collectif raisonné en vue de base d'action pour la solution du problème répétitif.

D'après les exigences des termes généraux des procédures contenues dans les normes ISO 17025 et ISO 9001, elles sont déterminées comme suivantes :

1. Laboratoire d'essais : laboratoire qui procède à des essais.
2. Méthode d'essais : procédure technique pour la réalisation d'un essai.

 Urasm-CSC / Annaba	RAPPORT DE CONFIRMATION		Etablie le : 02/2015
	MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE		Page : 5/8

3. Essai : opération technique qui consiste à déterminer une ou plusieurs caractéristiques d'un produit, processus ou service donné, selon un mode opératoire spécifié.
4. Rapport d'essai : Document qui présente les résultats d'un essai et d'autres informations s'y rapportant.
5. Gestion de personnel (qualification, rémunération, fiche de poste, etc.....).

5. Structure des laboratoires d'essais

Les laboratoires d'essais se sont des laboratoires qui mesurent, essaient, et déterminent d'une manière générale les caractéristiques ou les performances des matériaux ou des produits.

- Les méthodes d'essais : ce sont les documents ou procédures techniques bien définis pour déterminer une ou plusieurs caractéristiques spécifiées d'un matériau ou d'un produit.

- Les procès-verbaux ou PV : ce sont des documents qui présentent des résultats des essais effectués par les laboratoires.

Le laboratoire doit disposer d'un personnel en nombre suffisant et qualifié pour réaliser toutes les tâches qui lui sont assignées et des moyens matériels, et compte tenu de la typologie des essais du laboratoire, il doit disposer des procédures de maîtrise des équipements de contrôle, de mesure et d'essais qui sont les suivants :

- Équipements de mesures et leurs catalogues ;
- Logiciels des techniques à utiliser les plus récents ;
- Accessoires de mesures ;
- Produits et réactifs chimiques.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. Fonctionnement de la chaine de corrosion :

1. Mise sous tension de l'appareil.
2. Connecter convenables les électrodes à la cellule.
3. Appuyer sur on (cellule). Tirer l'électromètre vers soi et le mettre vers la position gauche.
4. Lire le potentiel d'abondant sur le potentiostat.
5. Cliquer sur set up.
6. Cliquer sur new technique.
7. Choisir l'essai
8. Faire scan rate (Vitesse de balayage).
9. Déterminer IP ET EP (Potentiel initial et final).
10. Aller vers Référence électrodes (Choix de l'électrode de travail).
11. Aller vers RUN (Pour démarrer l'essai)
12. Pour obtenir le graphe (Cliquer sur display)
13. Pour arrêter l'essai : Tirer le bouton de l'électromètre vers soi et aller à droite.
14. Éteindre la cellule off et donner un nom au fichier



6.2. Programme des méthodes d'essais électrochimiques

Etude du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion ($E=f(\text{temps})$), on détermine par cette méthode le potentiel à l'abandon d'un matériau dans un milieu donné. Le programme du logiciel, la mesure de la résistance de polarisation et la détermination de la densité du courant corrosion par extrapolation des droites de Tafel sont montrées dans la figures 4.

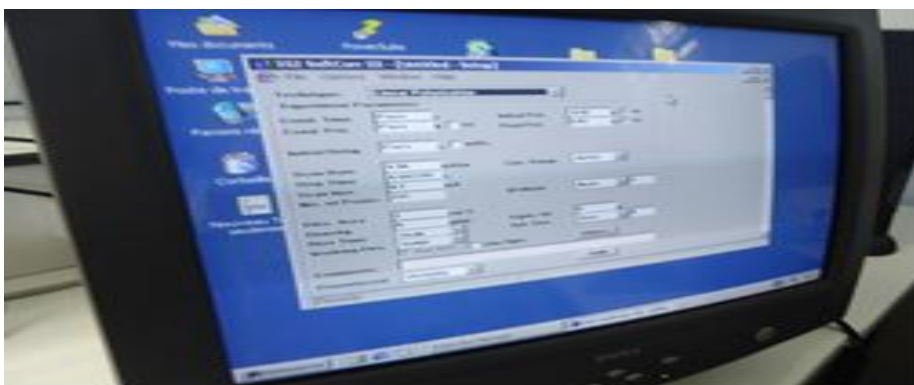
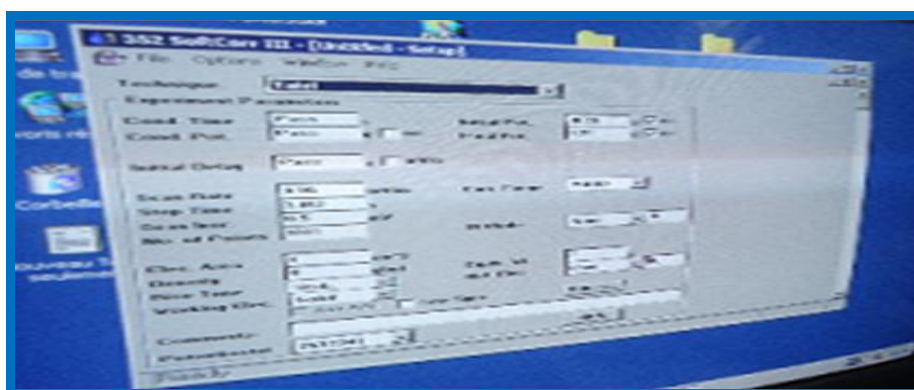
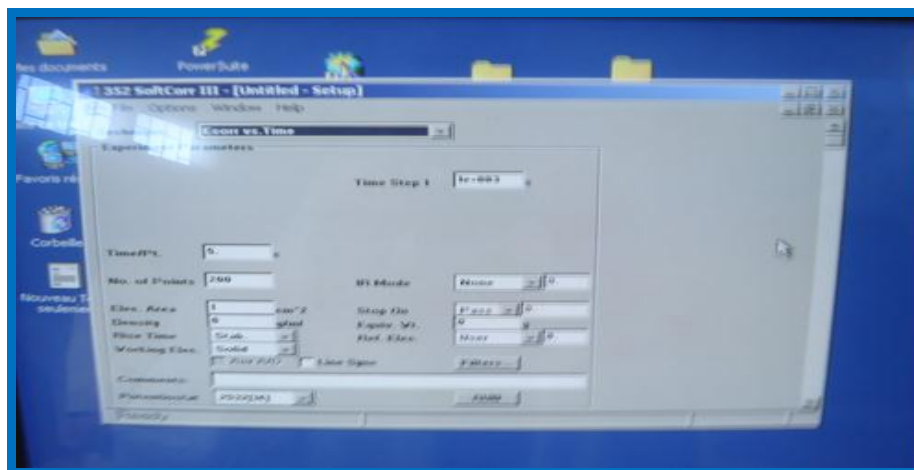


Figure10 : Schémas illustratifs de quelques techniques d'essais

	<h1 style="text-align: center;">RAPPORT DE CONFIRMATION</h1>	Etablie le : 02/2015
	MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE	Page : 7/8

6.3. Protocole opératoire :

- Échantillonnage du matériau : réception et contrôle des échantillons reçus ;
- Codification des échantillons ;
- Préparation des échantillons : découpage, polissage et finition ;
- Déroulement des essais de corrosion ;
- Rédaction du rapport des essais ;
- Établissement des PV et/ou rapport d'essais ;
- Établissement d'un attachement pour la prestation fournie ;
- Validation par le responsable du laboratoire
- Transmission du rapport d'essai au client et classement du double au laboratoire.

7. Fonction et responsabilité

7.1. Rôle du responsable de laboratoire

Il est responsable devant la direction de la réalisation de la commande ou demande de prestation de service, il assure les tâches suivantes :

- Reçois directement les consultations des clients
- Réception le bon de commande ou de l'ordre de service
- S'assure de la faisabilité technique de la prestation demandée
- Élabore son plan de travail en associant les membres de l'équipe de recherche
- Désigne un responsable charge de la prestation demandée
- Transmet une copie de la consultation au responsable charge de la prestation
- Transmets l'original du bon de commande ou de l'ordre de service au DAF
- Suit, contrôle et évalue la réalisation de la prestation
- Signe ou paraphe les PV et attachements correspondants
- Rédige le rapport d'études, ou d'expertise
- Rédige les rapports de projet de recherches semestriels et/ou annuels.
- Rédige le rapport technique périodique.
- Donne une codification aux rapports d'analyse
- Classe au niveau du laboratoire un exemplaire du rapport d'essais.

7.2. Rôle de l'ingénieur laboratoire

Il est responsable devant le responsable du laboratoire de la réalisation de la commande ou demande de service, il assure les tâches suivantes :

- Enregistre les spécifications de la commande et complète sur un registre des prestations :
 - * Identification du client, date et nature de la prestation
 - * Référence du bon de commande, ordre de service, DT
 - * Nom et coordonnées (tel, fax, mail) du client.

 Urasm-CSC / Annaba	RAPPORT DE CONFIRMATION		Etablie le : 02/2015
	MISE EN ŒUVRE DE LA PORTÉE ESSAI ÉLECTROCHIMIE		Page : 8/8

- Réceptionne les échantillons à analyser.
- Collecte les informations utiles et codifiées les échantillons.
- Prépare les échantillons conformément aux normes d'analyses.
- **Conserve les échantillons pour des essais de confirmation.**
- Établi le rapport d'essais (PV, feuille d'attachement) selon un canevas bien défini.
- Soumet le rapport d'essai au chef de laboratoire de recherche pour contrôle et approbation technique.
- Fait signet les feuilles d'attachement par le client avec dates et heures de réception.
- Classements du rapport d'essais en double exemplaire au niveau du laboratoire.
- Établi un bilan semestriel ou annuel des prestations établies et le soumet au responsable du laboratoire pour classement.

8. Dysfonctionnement

Des anomalies ont été constatées au niveau du laboratoire de corrosion, elle se repartit en trois cas :

1. Anomalies liées à l'infrastructure de la baraque : état La corrosion peut être définie comme une dégradation du matériau sous l'effet de l'environnement dans lequel il se trouve.
2. Anomalies liées aux équipements et accessoires du laboratoire : amortissement des équipements, logiciels et technique anciens, pannes, manque des produits et consommables nécessaires aux activités du laboratoire
3. Anomalies liées aux personnes ; qualification, formation, séminaires, recyclage.

Annexe D

1. Mesure d'épaisseurs des revêtements

Les mesures d'épaisseur du revêtement appliqué sur le matériau métallique considéré ont été réalisées sur les parties intérieures et extérieures d'une ventouse métallique.

Le nombre de mesures pour chaque zone est de trois (03 mesures). Les faces et les zones ont été désignées comme suit :

La partie intérieure : a été partagée en 02 faces :

- Faces intérieures A
- Faces intérieures B

Les faces sont partagées en plusieurs zones

- La face intérieure désignée par **A** contient 05 zones (figure 2)
- La face intérieure désignée par **B** contient 05 zones (figure 2)

La partie extérieure : a été partagée aussi en 02 faces :

- Faces extérieures C
- Faces extérieures D

Les faces sont partagées en plusieurs zones

- La face intérieure désignée par **C** contient 05 zones (figure 3)
- La face intérieure désignée par **D** contient 05 zones (figure 3):

Épaisseurs des revêtements

Les parties intérieures

Les zones choisies sur les différents échantillons mis en examen pour les essais d'adhérences et les mesures d'épaisseur sont représentées comme suit :

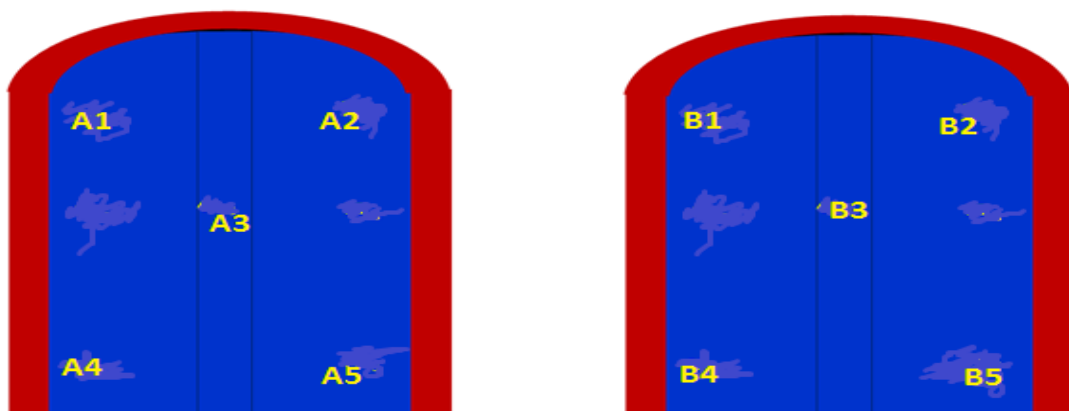


Figure 2 : Les 05 zones choisies des deux faces intérieures du corps

Épaisseur moyenne par zone : face intérieure A

A1 : 221µm A3 : 284,33 µm A5 : 301,33 µm
A2 : 262,33µm A4 : 295,66 µm

Épaisseur moyenne par région : face intérieure A

- ❖ 241,66 µm : région limitée par les zones A1, A2
- ❖ 268,88µm : région limitée par les zones A1, A3 et A5
- ❖ 258,33 µm : région limitée par les zones A1, A4
- ❖ 281,83µm : région limitée par les zones A2, A5
- ❖ 280,77µm : région limitée par les zones A2, A3 et A4

Écart type par région : face intérieure A

- ❖ 29,22 µm : région limitée par les zones A1, A2
- ❖ 42,33 µm : région limitée par les zones A1, A3 et A5
- ❖ 52,79 µm : région limitée par les zones A1, A4
- ❖ 27,57 µm : région limitée par les zones A2, A5
- ❖ 16,94µm : région limitée par les zones A2, A3 et A4

Épaisseur moyenne par zone : face intérieure B

B1 : 251 µm B3 316,66 µm B5s 294,33 µm
B2 : 266,66 µm B4 303 µm

Épaisseur moyenne par région :face intérieure B

- ❖ 258,83 µm : région limitée par les zones B1, B2
- ❖ 287,33 µm : région limitée par les zones B1, B3 et B5
- ❖ 277 µm : région limitée par les zones B1, B4
- ❖ 280 µm : région limitée par les zones B2, B5
- ❖ 295,44µm : région limitée par les zones B2, B3 et B4

Écart type par région : face intérieure B

- ❖ 11,07 µm : région limitée par les zones B1, B2
- ❖ 33,38 µm : région limitée par les zones B1, B3 et B5
- ❖ 36,67 µm : région limitée par les zones B1, B4
- ❖ 19,56 µm : région limitée par les zones B2, B5
- ❖ 25,84µm : région limitée par les zones B2, B3 et B4

- Écart type entre les zones A1, A2, B1, B2 est de l'ordre de 20,58 μm
- Écart type entre les zones A4, A5, B4, B5 est de l'ordre de 4,22 μm
- Écart type entre les zones A3, B3 est de l'ordre de 22,86 μm
- Écart type entre 03 lignes est dans les alentours de 30 μm

Épaisseurs des revêtements

Partie extérieure

Les zones choisies sur les différents échantillons mis en examen pour les essais d'adhérences et les mesures d'épaisseur sont représentées comme suit.

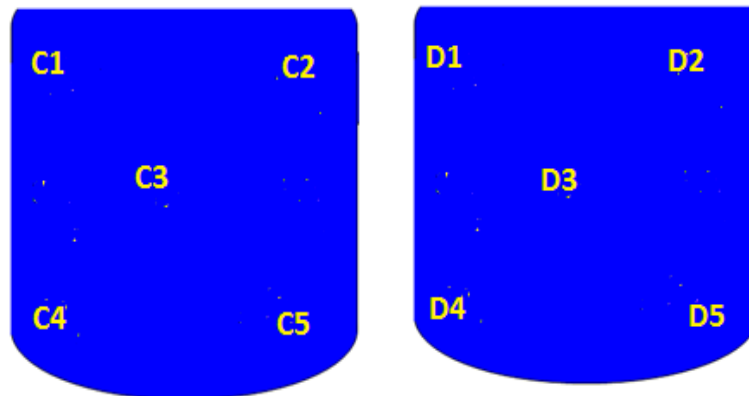


Figure 3 : Les 05 zones choisies des deux faces extérieures du corps métallique

Épaisseur moyenne par zone : face intérieure C

C1 : 441,33 μm	C3 : 527,33 μm	C5 : 401,66 μm
C2 : 623,33 μm	C4 : 501 μm	

Épaisseur moyenne par région : face intérieure C

- ❖ 532,33 μm : région limitée par les zones C1, C2
- ❖ 456,77 μm : région limitée par les zones C1, C3 et C5
- ❖ 471,16 μm : région limitée par les zones C1, C4
- ❖ 512,5 μm : région limitée par les zones C2, C5
- ❖ 550,55 μm : région limitée par les zones A2, C3 et C4

Écart type par région : face intérieure C

- ❖ 128,69 μm : région limitée par les zones C1, C2
- ❖ 64,24 μm : région limitée par les zones C1, C3 et C5
- ❖ 42,19 μm : région limitée par les zones C1, C4
- ❖ 156,74 μm : région limitée par les zones C2, C5
- ❖ 64,38 μm : région limitée par les zones C2, C3 et C4

Épaisseur moyenne par zone : face intérieure D

D1 :	574,33 μm	D3	524,33 μm	D5s	485,33 μm
D2 :	413,33 μm	D4	666,33 μm		

Épaisseur moyenne par région : face intérieure D

- ❖ 494 μm : région limitée par les zones D1, D2
- ❖ 504,66 μm : région limitée par les zones D1, D3 et D5
- ❖ 585,33 μm : région limitée par les zones D1, D4
- ❖ 449,5 μm : région limitée par les zones D2, D5
- ❖ 469 μm : région limitée par les zones D2, D3 et D4

Écart type par région : face intérieure D

- ❖ 113,60 μm : région limitée par les zones D1, D2
- ❖ 19,50 μm : région limitée par les zones D1, D3 et D5
- ❖ 114,55 μm : région limitée par les zones D1, D4
- ❖ 50,67 μm : région limitée par les zones D2, D5
- ❖ 126,65 μm : région limitée par les zones D2, D3 et D4

2. Étude de l'adhérence

L'étude de l'adhérence du revêtement appliqué sur la partie interne et externe de la ventouse TECOFI aérée réalisée selon la norme NF 197 – révision 3- 2009

3. Mesure des forces d'arrachements

Cette méthode consiste à évaluer la force d'arrachement de revêtement soumis à un effort de traction appliqué perpendiculairement à la surface du subjectile. Les zones destinées pour ces essais sont représentées ci-dessous (figure 5 et 6).

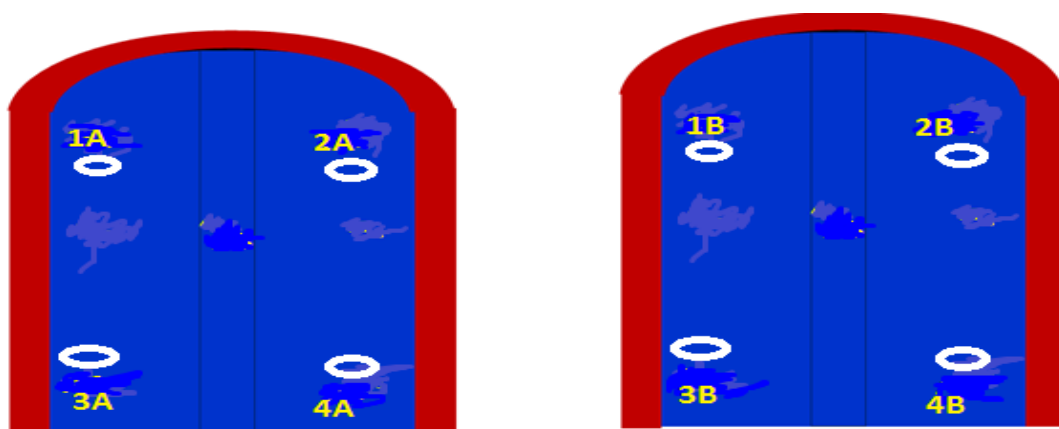


Figure 5 : Les 04 zones choisies des deux faces intérieures du corps métallique

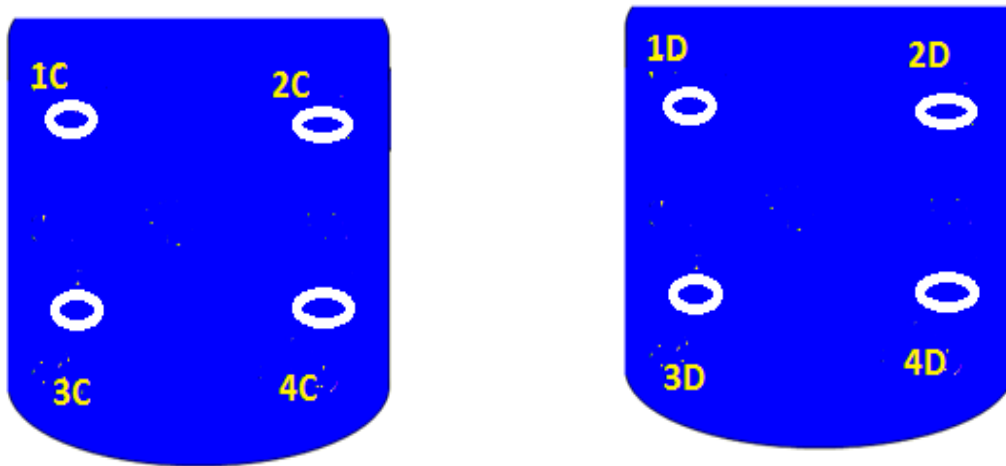


Figure 6 : Les 04 zones choisies des deux faces extérieures du corps métallique

Tableau 1 : Ensemble des forces d'arrachements mesurées

	<i>Force d'arrachement (MPa)</i>			
<i>Faces intérieures</i>				
Points	<i>1A</i>	<i>2A</i>	<i>3A</i>	<i>4A</i>
Mesures	12,5	11,8	13,7	12,4
Points	<i>1B</i>	<i>2B</i>	<i>3B</i>	<i>4B</i>
Mesures	13,1	13,5	12,8	12,1
<i>Faces extérieures</i>				
Points	<i>1C</i>	<i>2C</i>	<i>3C</i>	<i>4C</i>
Mesures	14,6	15,8	17,1	14,7
Points	<i>1D</i>	<i>2D</i>	<i>3D</i>	<i>4D</i>
Mesures	15,5	15,4	14,8	14,3

De la figure 7, nous constatons que les valeurs des forces d'arrachements mesurées sont supérieures à la valeur maximale exigée par la norme (figure 6).

En effet, la valeur de la force d'arrachement mesurée sur les différentes zones désignées est comprise entre :

- **Face A** : 11,8 à 13,7 MPa,
- **Face B** : 12,1 à 13,5 MPa,

- **Face C** : 14,6 à 17.1 MPa,
- **Face D** : 14,3 à 15,5 MPa,

L'étude de l'adhérence du revêtement appliqué sur le corps de la ventouse (TECOFI), est effectuée par le rapprochement entre les valeurs des forces d'arrachements et les épaisseurs du revêtement appliqué sur le corps de la ventouse. Cette association est donnée selon la norme : NF RFH (NF 197 - révision 3.

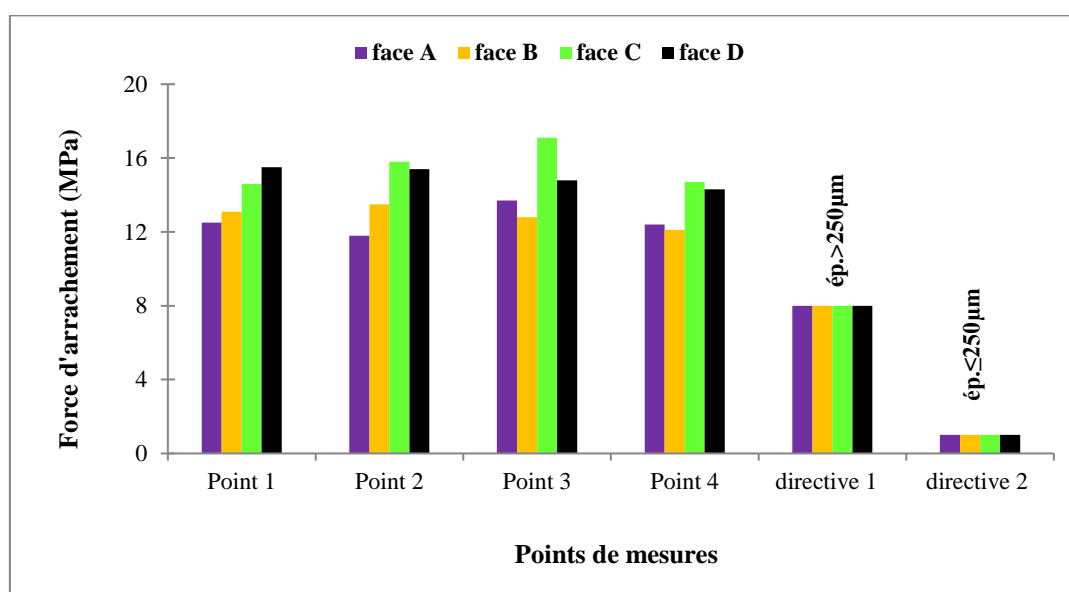


Figure 7 : Evolutions des forces d'arrachements sur le corps métallique et la valeur selon de la norme - NF RFH (NF 197 - révision.

Face intérieure A

- La force d'arrachement mesurée au point 1A limitée par la zone A1 est de l'ordre de 12,5 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 221 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 2A limitée par la zone A2 est de l'ordre de 11,8 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 262,33 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 3A limitée par la zone A4 est de l'ordre de 13,7 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 295,66 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 4A limitée par la zone A5 est de l'ordre de 12,4 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 301,33 μm

Face intérieure B

- La force d'arrachement mesurée au point 1B limitée par la zone B1 est de l'ordre de 13,1 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 251 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 1B limitée par la zone B1 est de l'ordre de 13,5 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 266,66 μm

- La force d'arrachement mesurée au point 3B limitée par la zone B4 est de l'ordre de 12,8 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 303 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 4B limitée par la zone B5 est de l'ordre de 12,1 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 294,33 μm

Face extérieure C

- La force d'arrachement mesurée au point 1C limitée par la zone C1 est de l'ordre de 14,6 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 441,33 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 2C limitée par la zone C2 est de l'ordre de 15,8 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 623,33 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 3C limitée par la zone C4 est de l'ordre de 17,1 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 501 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 4C limitée par la zone C5 est de l'ordre de 14,7 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 501,66 μm

Face extérieure D

- La force d'arrachement mesurée au point 1D limitée par la zone D1 est de l'ordre de 15,5 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 574,33 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 2D limitée par la zone D2 est de l'ordre de 15,4 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 413,66 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 3D limitée par la zone D4 est de l'ordre de 14,8 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 666,33 μm
- La force d'arrachement mesurée au point 4D limitée par la zone D5 est de l'ordre de 14,3 MPa. L'épaisseur du revêtement appliqué sur cette zone est de 485,33 μm

***Norme :** complément aux règles de certification - NF RFH (NF 197 - révision 3). Document technique 1: spécifications complémentaires applicables à toutes les familles de produits - exigences minimales de protection anticorrosion des robinetteries de réseaux de distribution d'eau*

4. Caractéristiques requises

- Pour les revêtements d'épaisseur $\leq 250 \mu\text{m}$: Le résultat doit être $\leq 1 \text{ MPa}$
- Pour les revêtements d'épaisseur $> 250 \mu\text{m}$: Le résultat doit être $\geq 8 \text{ MPa}$.

Suite à la norme citée ci-dessus et suite aux résultats de mesures réalisées, nous constatons que le revêtement appliqué sur le corps de la ventouse considéré possède une adhérence satisfaisante.

5. Détermination de nuance

L'étude consiste à l'identification de nuance d'un corps de ventouse métallique destinée pour les installations hydrauliques.

6. Codification de l'échantillon

La codification de l'échantillon métallique considéré est mentionnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : codification de l'échantillon mis en examen

Equipement	Code échantillon	Epaisseur _{min} (mm)
Ventouse métallique	VT	12

7. Méthodes d'essais

Les essais effectués pour la détermination de la nuance sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Méthodes d'essais et équipements utilisées

Méthodes		Equipements
Essais de traction	Machine de traction 10T	Essais de traction
Analyses chimiques	Spectrométrie à fluorescence aux Rayons X	Analyses chimiques
Analyse C et S	Spectrométrie d'absorption IR	Analyse C et S

7.1. Normes appliquées

Les normes d'essais et de contrôles utilisées sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Normes d'essais et de contrôle

Méthodes	Norme d'essai et de contrôle
Préparation et échantillonnage (Découpage et confection d'éprouvettes)	ISO 6889, NF EN 545, ISO 14284.
Analyses chimiques	NF A06-301, NF A06-304, NF A06-322, NF EN ISO 14284.
Traction (préparation, essai et interprétation)	ISO 6889, NF EN 1563, DIN 1693, ASTM A48.

7.2. Travaux réalisés

7.2.1. Contrôle visuel et dimensionnel

Le contrôle visuel a révélé que le revêtement appliqué sur les faces internes et externe ne présente aucun défaut apparent tel que : fissures, dépôts, criques....

7.2.2. Essais mécaniques

Les résultats des essais mécaniques de traction réalisés sur des éprouvettes prélevées de la ventouse sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Résultats des essais de traction.

Codes échantillons	Caractéristiques mécaniques		
	<i>Limite d'élasticité</i> (MPa)	<i>Résistance</i> (MPa)	<i>AllongementA</i> (%)
VT1	326,7	444,2	19,6
VT2	328,7	436,7	21,0

Sur la base des résultats obtenus par les différents moyens d'investigations d'analyses et essais et en se référant aux normes en vigueur pour les fontes. L'échantillon soumis à l'étude est une fonte à graphite sphéroïdal s'apparentant aux classes de fonte suivantes (Tableau 8).

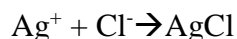
Tableau 8 :Classement du corps métallique

Code échantillon	Classe	Norme correspondante
VT	EN-GJS-400-18 (EN-JS-1020)	NF EN 1563
	<u>FGS400</u>	NFA32-201
	GGG40	DIN 1693
	60-40-18	ASTM A536
	ISO 1083/JS/400-18/S	ISO 1083

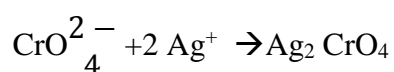
Annexe E : Dosage des ions chlorure par la méthode argentimétrique (norme NFT90-014)

Principe

Les ions chlorure sont précipités à l'état de chlorure d'argent par une solution titrée de nitrate d'argent (AgNO_3). L'indicateur de fin de réaction est le chromate (K_2CrO_4) qui, en présence d'un excès d'ions argent, forme un précipité rouge.



Chlorure d'argent (précipitations blanc)



Chlorure d'argent (précipitations rouge)

Ce dosage doit être réalisé en milieu neutre, le chromate d'argent étant soluble à pH acide alors qu'un milieu alcalin entraîne la formation d'un précipité noir d'oxyde d'argent.

Mode opératoire

Essai à blanc	<p>Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc, en mettant dans un erlen :</p> <ul style="list-style-type: none">-100 ml d'eau distillée ;-1 ml de chromate de potassium-doser avec AgNO_3 à $4,79 \text{ g.l}^{-1}$ jusqu'au virage de la coloration jaune à une teinte brunâtre.-Noter le volume v_b ml (v_b doit être de l'ordre de 0,2 à 0,3 ml). Conserver cet erlen pour apprécier la teinte du virage des essais.
Dosage de l'eau	<p>-Eaux naturelles neutres à la Phénolphthaléine (pp)</p> <p>Prise d'essai $E=100\text{ml}$ mais qui doit</p>

	<p>contenir entre 0,5 mg de chlorure.</p> <p>-vérifier la neutralité à la pp, c'est-à-dire l'absence de coloration rose après ajout de 2 à 3 gouttes de cet indicateur de pH.</p> <p>-ajouter 1ml de chromate de k et doser par l'AgNO₃ jusqu'au virage à la teinte bruite.</p> <p>-noter le volume V ml.</p> <p>-Eaux acide pH <4</p> <p>-Neutraliser avec du carbonate de calcium jusqu'à neutralité.</p> <p>Puis faire le dosage comme pour les eaux naturelles neutre a la phénolphtaléine.</p> <p>-Eaux alcalines à la pp</p> <p>-ajouter de l'acier nitrique dilue au 1/10 jusqu'à décoloration de la pp.</p> <p>-Puis faire le dosage comme pour les eaux naturelles neutres à la phénolphtaléine.</p> <p>-Eaux contenant des sulfures ou sulfites</p> <p>-Ces composes doivent être détruits par addition goutte à goutte d'une solution de KMnO₄ jusqu'à coloration rose persistante. Décolorer par 1 goutte de H₂O₂ à 3%.</p> <p>-faire le dosage comme pour les eaux naturelles neutres à la phénolphtaléine.</p>
--	--

Expression des résultats

Dans ce dosage titrimétrique, au virage de l'indicateur, toutes les moules de chlorure auront été précipitées par les ions argent. D'après l'équation de principe, une mole d'ion chlorure est précipitée par une mole d'ion argent, donc, au virage de l'indicateur, il y aura équivalence entre les deux types des moles.

On peut ainsi déterminer la concentration en mole de chlorure par litre d'eau analysée. On la convertira en concentration massique en multipliant par la masse moléculaire des ions chlorure $M=35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Ag}}(V_E - V_b)}{E} \cdot 35,5 \text{ en g de Cl}^-. \text{L}^{-1}$$

C_{Ag} = Concentration molaire du nitrate d'argent, soit $28,2 \text{ mmol. L}^{-1}$

Critère de potabilité

Décret n°89-3 : 200 mg.L^{-1}

Décret n°2001-1220 : 250 mg.L^{-1}

Préparation des solutions

Solution de nitrate d'argent	Dissoudre 4,791 g de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau.
Chromate neutre de potassium	Dissoudre 50 g de chromate dans un litre d'eau distillée pour obtenir une solution solide à 50 g.L^{-1} .
Acide nitrique concentré dilué au 1/10	
Permanganate de potassium à environ 0,1 N	
Eau oxygénée à 3%	
Phénolphthaléine à 10 g.L^{-1} dans l'alcool éthylique à 96°	

Résumé :

En vue d'apprécier les méthodes de lutte contre la corrosion dans les canalisations hydrauliques, nous avons effectué une étude sur l'influence de la protection anticorrosion ainsi que le comportement électrochimique d'un acier immergé dans différents milieux. Pour cela, trois échantillons d'acier ordinaire sont choisis, le premier sans revêtement, le deuxième sa protection est assurée par une peinture organique époxy alimentaire et le dernier avec un revêtement métallique en zinc.

Afin de trouver le revêtement adéquat pour des canalisations hydrauliques, nous avons effectué plusieurs essais. A l'aide des courbes de polarisation linéaire (Tafel), nous avons pu déterminer les paramètres électrochimiques tels que : le potentiel de corrosion, intensité de courant de corrosion, et la résistance de polarisation. Les résultats ont montré que les deux revêtements testés, affectent la vitesse et l'intensité de cette dernière par diminution de ses paramètres ce qui mène à dire que ces revêtements possèdent un effet d'inhibition qui protège le métal pour une durée significative, et que cette remarque est homologuée par les valeurs de l'efficacité calculées.

Mot clés : protection, corrosion, acier au carbone, électrochimie.

Abstract :

In order to evaluate the methods of corrosion control in hydraulic pipes, we carried out a study on the influence of corrosion protection and the electrochemical behavior of a steel immersed in different environment. For this purpose, three samples of ordinary steel are chosen, the first one without coating, the second its protection is provided by an organic epoxy food paint and the latter with a zinc metal coating.

In order to find the appropriate coating for hydraulic pipes, we carried out several tests. Using the linear polarization curves (Tafel), we were able to determine the electrochemical parameters such as : corrosion potential, corrosion current intensity, and polarization resistance. The results showed that the two coatings tested affect the speed and intensity of the latter by decreasing its parameters, which means that these coatings have an inhibiting effect that protects the metal for a significant duration and that This observation is homologated by the calculated efficiency values.

Key words: protection, corrosion, carbon steel, electrochemistry.