

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER

Filière Chimie

Spécialité : Chimie-Physique

Par

M^{me} Koumeri Kenza épouse Hamraoui

Thème

Etude de la corrosion et de la protection cathodique de pipeline API X60

Soutenu le : 22/09/2019 devant le jury d'examen composé de :

Mr KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
Mme BOUGHRARA ép. MOHELLEBI Dalila	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mme MELLIL Baya	MCA	UMMTO	Examineur
Mme FELLAH Amel	MAB	UMMTO	Examineur

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER

Filière Chimie

Spécialité : Chimie-Physique

Par

M^{me} Khoumeri Kenza épouse Hamraoui

Thème

Etude de la corrosion et de la protection cathodique de pipeline API X60

Soutenu le :22/09/2019devant le jury d'examen composé de :

Mr KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
Mme BOUGHRARA ép. MOHELLEBI Dalila	MCA	UMMTO	Rapporteur
Mme MELLIL Baya	MCA	UMMTO	Examineur
Mme FELLAH Amel	MAB	UMMTO	Examineur

Remerciements

La réalisation de ce mémoire fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes au sein de Laboratoire Physique et chimie des Matériaux (**LPCM**) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou je ne saurais pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail. Je reconnais que chacune à des degrés divers, mais avec une égale bienveillance, apporté une contribution positive à sa finalisation. Mes dettes de reconnaissance sont, à ce point de vue, énormes à leur égard.

Je tiens à rendre grâce à Dieu « Allah » le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

Je présente ma profonde reconnaissance à **Mr le professeur KADRI Abdelaziz**, pour son chaleureux accueil au sein de son laboratoire .

Je remercie très sincèrement **Mr Sahmoune Amar** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de jury de soutenance.

Je remercie **Mme MOHELLEBI née BOUGHRARA Dalila** pour avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup d'attention et de disponibilité. Ce fut un réel plaisir de bénéficier à la fois de ses connaissances scientifiques et techniques mais aussi de ses qualités d'écoute et pédagogiques.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail **Mme MELIL Baya** et **Mme FELLAH Amel**.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans la présence et l'aide spontanée de **Melle MAMARI Sonia** qui a été toujours là pour le bon déroulement de mes manip, et les réponses à mes questions. Je te remercie pour ta disponibilité, ta gentillesse et tes conseils.

Mes vifs remerciements à messieurs **BOUDINAR Salem** enseignant à UMMTO et le responsable de (**MEB**) et **MERZOUK Tahar** ingénieur du laboratoire **LPCM** pour leurs aides et conseils.

Enfin, dans ces dernières lignes, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **mes chers parents Mr KHOUMERI Amar** et **Mme KHOUMERI Ratiba**, mon cher mari **HAMRAOUI Hakim** pour leurs soutiens et encouragements sans oublier mon cher frère **Aminemes** chères sœurs **Anissa, Yasmine et Sarah** et mes amis pour m'avoir soutenu.

Merci encore à tous....

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Définition de la corrosion.....	1
I.2. Corrosion des aciers dans le sol.....	1
I.3. Comportement à la corrosion de l'acier.....	2
I.3.1. Processus anodique dans les sols.....	2
I.3.2. Processus cathodique.....	3
I.4. Mécanismes de corrosion dans le sol Sol.....	3
I.4.1. Corrosion microbiologique.....	4
I.4.2. La corrosion électrochimique.....	4
I.5. Les facteurs influençant la corrosion des aciers dans le sol.....	5
a) Agressivité du sol.....	5
b) Résistivité.....	5
c) pH.....	5
d) Sulfures.....	6
e) Potentiel d'oxydoréduction.....	6
f) Humidité.....	6
g) Température.....	6
I.6. Moyens de lutte contre la corrosion.....	6
a) Choix du matériel de fabrication des conduites.....	6

b) Application de revêtements.....	7
c) Utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	7
d) Application de la protection cathodique.....	7
I.7. Principe de la protection cathodique.....	8
I.8. Types de protection cathodique.....	9
I.8.1. Protection par anodes sacrificielles ou galvanique.....	9
I.8.2. Protection par courant imposé.....	10

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Dispositifs expérimentaux.....	11
II.1.1. Cellule électrochimique.....	11
a) Electrode de référence (ER).....	12
b) Contre électrode.....	12
c) Electrode de travail (ET).....	12
II.1.2. Préparation de la surface des échantillons.....	12
II.1.3. Préparation de la solution	14
II.1.4. Appareillage de mesure	14
II.2. Méthodes d'étude	15
II.2.1. Les techniques stationnaires	15
a) La Chronopotentiométrie	15
b) Voltampérométrie	15
II.2.2. Technique transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique	17
a) Principe	17
b) Circuit équivalent	19
III.3. Caractérisation microstructurale	20
a) Microscope optique	20
b) Microscope électronique à balayage	20

Chapitre III : résultats et discussions

III-1. Etude de la corrosion de l'acier dans l'extrait de sol.....	21
III-1.1. Influence du pH	21
a) Suivi du potentiel libre	21
b) Courbe de polarisation	22
c) Spectroscopie d'impédance électrochimique	24
III.1.2. Influence du temps	26
a) Courbe de polarisation	26
b) Spectroscopie d'impédance électrochimique	31
III-2.1. Effet du revêtement polymère	32
a) Adhérence du revêtement	32
b) Courbe de polarisation	33
c) Spectroscopie d'impédance	34
III-2.2. Influence du temps sur la corrosion de l'acier revêtu	36
a) Courbe de polarisation	36
b) Diagramme d'impédance électrochimique	37
III-3. Protection cathodique à potentiel imposé	39
III-3.1. Influence du potentiel de protection	39
a) Chronoamperométrie	39
b) Courbe de polarisation après protection cathodique	40
III-3.2. Influence du temps de protection.....	41
a) Courbe de polarisation après protection cathodique	41
b) III-4. Protection cathodique avec une source extérieure	43
➤ Résultats d'adsorption atomique	45

Conclusion et perspectives

Références bibliographique

Chapitre I

Figure I.1 : L'équilibre d'un métal dans une solution.

Figure I.2 : Schéma de la pile de corrosion.

Figure I.3 : Schéma diagramme E-pH du fer dans l'eau.

Figure I.4 : Principe de la protection cathodique.

Figure I.5 : Principe de la protection par anodes sacrificielles.

Figure I.6 : principe de la protection par courant imposé.

Chapitre II

Figure II.1 : Image de la cellule de mesure.

Figure II.2 : Préparation de l'enrobage des échantillons.

Figure II.3 : Image d'un échantillon.

Figure II.4 : Image a) d'un échantillon d'acier revêtu avec un polymère b) d'un échantillon d'acier revêtu avec défauts.

Figure II.5 : Image a) du sol sableux utilisé b) filtration de la solution de l'extrait du sol.

Figure II.6 : Image du montage utilisé pour les mesures électrochimiques.

Figure II.7 : Schéma de la détermination des droites de Tafel.

Figure II.8 : Principe de l'impédance représenté sur une courbe de polarisation.

Figure II.9 : Impédance d'une cinétique mixte.

Figure II.10 : Image du a) microscope optique b) microscope électronique à balayage.

Chapitre III

Figure III.1 : Evolution du potentiel de corrosion libre de l'acier dans une solution de sol à pH 4 et 7.3 durant 24 heures.

Figure III-2 : Courbe de polarisation de l'acier X60 après a) 1 h et b) 24 h d'immersion dans l'extrait de sol.

Figure III.3 : a) Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist après 24 h d'immersion à pH 4 et 7, b) circuit équivalent.

Figure III.4: Courbe de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4

Figure III.5: Tracé du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

Figure III.6: Photographie de l'acier après 5 et 35 jours d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

Figure III.7 : Images MEB de l'acier corrodé pendant 5 et 35 jours d'immersion dans la **solution de l'extrait de sol à pH 4.**

Figure III.8 : Image optique de l'acier corrodé pendant 5 jours d'immersion dans le sol à pH 4.

Figure III.9 : Courbe de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution de sol à pH 7.3.

Figure III.10: Diagrammes d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist après différents temps d'immersion dans l'extrait de sol pH = 4.

Figure III.11 : Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist dans une solution de sol à pH = 7.3 et à différents temps d'immersion.

Figure III.12: Image MEB en coupe transversale de l'acier revêtu.

Figure III.13: Image MEB de l'acier nu poli et de l'acier revêtu après 35 jours d'immersion.

Figure III.14 : Courbe de polarisation de l'acier nu et revêtu + défauts après 24 h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Figure III.15 : Diagramme d'impédance de l'acier nu et revêtu + défauts en représentation de Nyquist après 24 h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Figure III.16 : Image des solutions de l'acier revêtu et nu après 5 jours d'immersion.

Figure III.17 : Courbe de polarisation de l'acier revêtu + défauts après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Figure III.18 : Diagramme d'impédance dans en représentation de Nyquist de l'acier revêtu + défauts après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Figure III.19 : Images des échantillons après avoir enlevé le revêtement : a) 24 h et b) 68 h d'immersion.

Figure III.20 : a) Branche de polarisation cathodique de l'acier nu, b) Chronoampérogramme de l'acier à différents potentiels cathodiques dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Figure III.21 : Courbes de polarisation de l'acier après 3 h de protection cathodique à différents potentiels cathodiques.

Figure III.22 : Courbes de polarisation de l'acier après différents temps de protection cathodique au potentiel -0.7 V/Ag-AgCl.

Figure III.23 : courbe de polarisation de l'acier (courbe cathodique) et le platine (courbe anodique) pour déterminer la valeur du potentiel a imposé.

Figure III.24 : courbe de polarisation de l'acier sans et avec protection avec un potentiel de protection imposé de 2V.

Figure III.25 : courbe de polarisation de l'acier avec protection avec un potentiel de protection imposé de 0.70V et 2V.

Chapitre I

Tableau I.1 : Composition chimique du sol le plus agressif parmi plusieurs sites Algériens de pipelines.

Tableau I.2 : Echelle de la vitesse de corrosion en fonction des valeurs de la résistivité du sol.

Tableau I.3 : Echelle de corrosivité en fonction du potentiel rédox.

Chapitre II

Tableau II.1 : Paramètres physico-chimique de la solution utilisée au laboratoire.

Chapitre III

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes en Fig. III.2.

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres électrique obtenus après ajustement des diagrammes Fig. III.3a par le circuit équivalent.

Tableau III-3 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes en Fig. III.4.

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.10 par le circuit équivalent.

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes de Fig. III.13.

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.15 par le circuit équivalent.

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier revêtu+ défauts après différents temps d'immersion, extraits des courbes de Fig. III.16.

Tableau III.8 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.17 par le circuit équivalent.

Tableau III-9 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de Fig. III.20.

Tableau III-10 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de Fig. III.21.

Tableau III-11 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de la Fig. III.22.

Tableau III-12 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de la Fig. III.24 et III.25.

Pendant des siècles, les pipelines ont offert la méthode la plus sûre, la plus efficace et la plus fiable pour transporter le pétrole et le gaz. La plupart du temps, ces pipelines sont installés sous terre pour protéger l'environnement contre les dommages et minimiser les risques de déversement, ce qui peut entraîner une catastrophe écologique.

La demande mondiale d'un approvisionnement durable en pétrole et en gaz exige un réseau pipelinier efficace. Par conséquent, des techniques économiques et efficaces pour réduire au minimum les effets de détérioration tels que la corrosion sont essentielles pour la durée de vie des réseaux pipeliniers.

La corrosion est considérée comme la principale cause de la plupart des défaillances de pipelines. En fait, au fil des ans, la corrosion a été la cause de nombreux incidents, y compris des explosions de pipelines et de réservoirs et des effondrements de ponts.

La corrosion est définie comme la réaction chimique ou électrochimique d'un matériau avec son environnement, comme l'air, l'eau, les produits chimiques et les polluants.

Pour qu'il y ait corrosion, trois éléments sont essentiels : une anode, une cathode et un électrolyte. L'oxydation se produit au site anodique, où les ions métalliques se dissocient de la surface du métal dans l'électrolyte. L'électrolyte sert de milieu chimique qui permet le transfert des ions dissous vers et depuis les sites anodique et cathodique. Les électrons se déplacent du site anodique à travers le circuit ou le métal jusqu'au site cathodique, où ils sont consommés par une réaction de réduction.

De nombreux pipelines sont enfouis sous terre et sont exposés au sol, c'est-à-dire au milieu environnant. De nombreux facteurs contribuent à la corrosivité du sol. En fait, la corrosion des pipelines enfouis est influencée par la teneur en humidité, la température, le pH et la concentration en sel du sol.

De plus, l'agressivité du sol dépend de la proportion de type de sol, aération différentielle, métaux différents, tubes d'acier neufs et anciens, teneur en humidité, broyage, résistivité du sol, teneur en ions solubles, pH du sol, potentiel d'oxydoréduction, et la présence de microorganismes dans le sol.

Parmi les méthodes utilisées pour atténuer la corrosion externe des pipelines, on a l'utilisation de revêtements protecteurs et la protection cathodique.

Dans le sol, les revêtements constituent la principale protection d'une canalisation enterrée car ils contribuent à prévenir la corrosion externe et à réduire la consommation d'énergie dans les systèmes cathodiques

La protection cathodique dite protection active, consiste à maintenir le potentiel des conduites à une valeur d'immunité, de manière à éliminer la corrosion des canalisations vers le milieu dans lequel elles sont enterrées.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, dans le contexte d'une recherche appliquée sur la corrosion et la protection cathodique de l'acier X60 (API) dans un milieu de l'extrait aqueux du sol Algérien. Ce travail réalisé a pour but de protéger cet acier par revêtement et par courant imposé afin d'éviter la corrosion au niveau des défauts du revêtement.

La démarche adoptée pour mener à bien ce travail, se résume en trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène de corrosion afin d'éclaircir cette perception et les différents moyens de lutte contre la corrosion, suivie du **chapitre II** où les différentes techniques et dispositifs utilisés dans cette étude, ainsi que les conditions et les méthodologies expérimentales, ont été cités.

Le chapitre III présente les résultats obtenus, avec leurs interprétations. Il est subdivisé en deux parties ;

La première porte sur l'étude de la corrosion de l'acier de type X60 dans une solution extrait du sol Algérien en fonction du temps et du pH de la solution.

Quant à la deuxième partie, elle présente l'étude de la protection de cet acier avec revêtement et protection cathodique par les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique, la chronoampérométrie) et non stationnaire (la spectroscopie d'impédance électrochimique) complétée par les observations microscopiques MEB et Optique ainsi les résultats d'adsorption atomique.

Nous terminons par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement où du système technique constitué par les deux facteurs. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nocif, elle détruit le matériau et réduit ses propriétés.

Chaque seconde, ce sont quelque cinq tonnes d'acier qui sont ainsi transformées en oxydes de fer (état stable) par oxydation en parallèle à la réduction du milieu électrolytique (réduction du proton ou de l'oxygène).

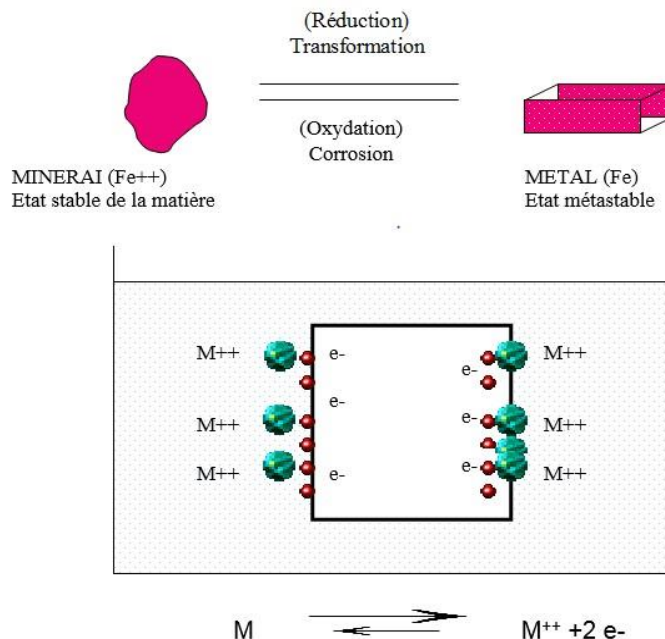
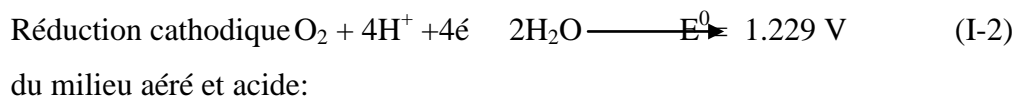
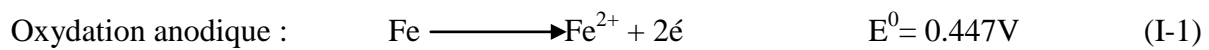


Schéma I.1 : L'équilibre d'un métal dans une solution [Kamel 2011].

Le coût de la corrosion dans l'industrie est estimé à 2 % du produit brut mondial [Normand 2004]. Il 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.

I.2. Corrosion des aciers dans le sol :

Le sol est défini comme un électrolyte. La corrosivité du sol est considérée comme la capacité de l'environnement à produire et à développer le phénomène de corrosion. La mesure de l'agressivité des sols pour les métaux peut être déduite de la mesure de leur résistivité électrique. C'est le critère d'appréciation le plus fréquemment utilisé.

La plupart des sols ont un pH compris entre 5 et 8. La teneur en sel est en fonction des précipitations et les cations les plus répandus, cause d'agressivité, sont les ions potassium, sodium, magnésium et calcium. Les anions présents sont les chlorures et sulfates. Ces derniers augmentent la conductibilité de l'électrolyte, ce qui facilite donc les transferts électriques causant la corrosion.

<i>Composant</i>	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
<i>Masse (mg / Kg)</i>	<i>3780</i>	<i>5808</i>	<i>819</i>	<i>13774</i>	<i>55104</i>	<i>122</i>

Tableau I.1 : composition chimique du sol le plus agressif parmi plusieurs sites Algériens de pipelines. [Belmokre 1998].

I.3. Comportement à la corrosion de l'acier :

I.3.1. Processus anodique

Pour les métaux ferreux, la réaction anodique est celle de l'oxydation du fer (ionisation) :

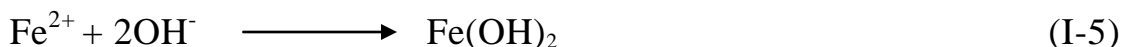


Le potentiel de la réaction anodique : $E_{Fe} = E_{Fe}^0 + 0.059/2 \log [Fe^{2+}]$ (I-4)

La constitution d'une couche barrière protectrice de produit de corrosion est la cause la plus fréquente rencontrée de freinage du processus anodique ; elle se rencontre essentiellement dans les sols neutres ou légèrement basiques, légers, pas très humides dans lesquels l'accès de l'oxygène est facile.

Les étapes du processus sont :

- Formation d'hydroxyde ferreux par réaction des ions Fe^{2+} avec les ions hydroxydes :



On obtient ainsi un hydroxyde qui recouvre la surface métallique et la protège (réaction de passivation). D'autres anions que OH^- comme Cl^- , SO_4^{2-} peuvent réagir et participer à la formation de la couche qui recouvre le métal.

- Oxydation de l'hydroxyde ferreux en présence d'oxygène aux sites anodiques :



I.3.2. Processus cathodique

Les réactions de réduction à la base du processus cathodique peuvent être selon deux cas :

- La réduction de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ (I-7)

Ou plus précisément celle des protons H^+ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (I-8)

Dont le potentiel est : $E_c = -0.059 \text{ pH}$ (I-9)

Cette réaction ne peut se produire que dans des sols acides et neutres privés d'oxygène.

- La réduction de l'oxygène : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$ (I-10)

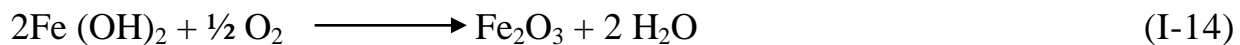
C'est l'ionisation de l'oxygène dont le potentiel est : $E_c = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$ (I-11)

Ou dans le cas de sols aéré, neutre ou faiblement acide :



Le processus électrochimique s'écrira : $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (I-13)

Les réactions (5) et (12) que l'on rencontre sur les aciers réagissent selon :



Donnant la rouille rouge-brune : $3 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (I-15)

I.4. Mécanismes de corrosion dans le sol :

A la profondeur des conduites, il y'a presque toujours de l'air donc de l'oxygène. Pour les canalisations métalliques deux mécanismes de corrosion dans le sol peuvent être distingués : corrosion microbologique et corrosion électrochimique :

I.4.1. Corrosion microbiologique :

La corrosion microbienne est l'effet d'interactions qui s'expriment entre des bactéries et les matériaux sur lesquelles elles se sont fixées. Ce phénomène se produit dans des eaux privées d'oxygènes, en présence de sulfates et de bactéries réductrices du soufre. Ces bactéries réduisent les sulfates à l'état de sulfure avec la libération de H₂S qui attaque les matériaux avec lesquels l'eau est en contact. L'attaque corrosive peut être rapide avec des conséquences très graves, entraînant des fuites et même des ruptures sur les conduites [Mehanna 2009].

I.4.2. La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'environne (ou les deux). Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal. Si ce matériau se trouve dans un milieu électrolytique, il y aura formation des piles qui vont débiter dans la masse métallique, car elles sont en court-circuit. Les zones anodiques sont corrodées. La corrosion d'un métal dans un sol résulte de l'activité de piles d'où le terme de « pile de corrosion ». Cette pile électrochimique est un système composé de deux électrodes une partie métallique anodique (siège des réactions d'oxydation) et une partie métallique cathodique (siège des réactions de réduction), immergées dans un électrolyte et connectées entre elles par un conducteur électrique [Scully 1983].

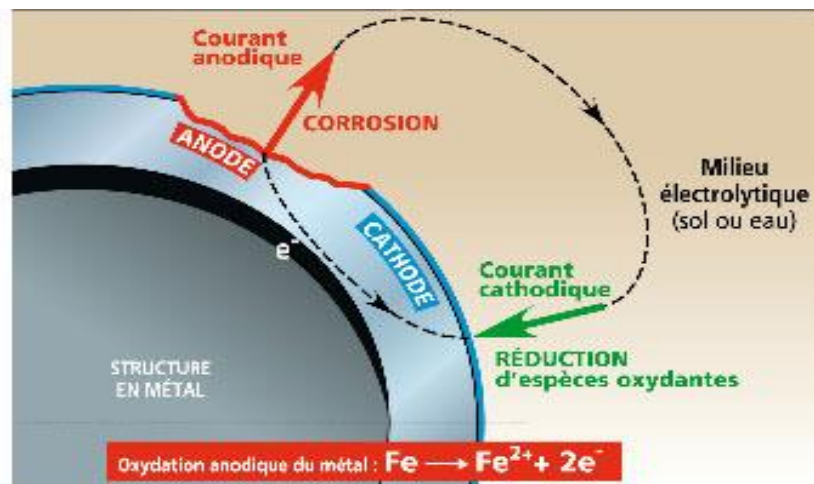


Figure I.2 : Schéma de la pile de corrosion.

I.5. Les facteurs influençant la corrosion des aciers dans le sol :

Les principaux facteurs qui influencent l'évolution de la corrosion sont énumérés ci-dessous :

a. Agressivité du sol

L'agressivité du sol est considérée comme la principale caractéristique qui contribue directement au processus de corrosion des structures enfouies [Rim-rukeh 2006].

Un sol résistif a un faible apport sur le processus de corrosion tandis qu'un sol de faible résistivité permet l'activation et la propagation rapide de la corrosion [Paul 1990]. En présence des sols agressifs, les risques d'activité de corrosion sont élevés [Agostinis 2008]. À cet effet, la connaissance de la résistivité du sol entourant les conduites sert à estimer la corrosivité du sol, à déterminer les zones exposées à la corrosion. L'analyse du taux d'agressivité du sol consiste en la détermination des paramètres suivants [Agostinis 2008] :

b. Résistivité

La résistivité est définie en fonction de l'humidité et de la concentration en ions solubles transportant le courant. Elle est la grandeur inverse de la conductivité (σ).

La résistivité du sol est considérée comme le premier indicateur déterminant l'échelle d'activité de corrosion. La corrosivité augmente avec l'abaissement de la résistivité [Bashi 2003] tel que montré dans le tableau suivant :

Résistivité de sol (Ohm-mètre)	Classe selon la vitesse de corrosion (10 ⁶ mm/an)
< 25	Très corrosive (>)
≈26-50	Modérément corrosive (9-12)
≈51-100	Moyennement corrosive (4-9)
≈>100	Très moyennement corrosive (<4)

Tableau I.2 : Echelle de la vitesse de corrosion en fonction des valeurs de la résistivité du sol.

c. pH

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

d. Sulfures

La présence des sulfures indique l'existence de bactéries sulfato-réductrices.

e. Potentiel d'oxydoréduction (Redox) :

Potentiel Redox (mV/ENH)	Classe de corrosivité
< 100	Sévère
Entre 100 et 200	Modéré
Entre 200 et 400	Faible
> 400	Non corrosive

Tableau I.3 : Echelle de corrosivité en fonction du potentiel redox [Starkey R. L 1945].

f. Humidité

La présence de l'humidité dans le sol joue un rôle essentiel sur le processus des réactions physico-chimiques. La croissance du taux d'humidité diminue la résistivité du sol et augmente son caractère agressif.

g. Température

La variation de la température du sol intervient directement dans le processus de corrosion des structures métalliques enfouies. En fait, elle se manifeste sur le potentiel de corrosion, la résistivité du sol, le taux de corrosion et le transport des particules [Pruckner 2001]. La diminution de la température dans le sol est inversement proportionnelle à sa résistivité.

I.6. Moyens de lutte contre la corrosion :

En termes de prévention, il existe quatre moyens pour lutter contre la corrosion, à savoir :

a) Choix du matériel de fabrication des conduites :

Cette étape vient en priorité. Le choix du matériau (la composition du métal, l'homogénéité, la microstructure, le fini de surface) doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Le matériau doit être résistant, durable et déformable. Il peut donc être utilisé pour des applications impliquant de fortes variations de température ou de pression.

b) Application de revêtements :

Ce type de protection a pour but d'isoler la conduite électriquement et d'éliminer tout contact direct avec le milieu environnant. Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. On

veillera à ce que le revêtement soit appliqué sur une surface parfaitement sèche et propre. La mise à nu ou décapage des métaux ferreux est particulièrement importante.

Le revêtement des canalisations est une couche du polyéthylène (couche protectrice externe) [Frédérique 2002] avec une épaisseur de l'ordre de 0,8mm, et doit avoir des caractéristiques techniques bien précises (adhérence, densité, rigidité, etc.).

c) Utilisation des inhibiteurs de corrosion :

Ce type de protection est destiné à la protection des surfaces internes de la conduite métallique. Ils forment une couche passive adsorbée sur la paroi interne qui empêche la production des cellules de corrosion.

d) Application de la protection cathodique :

La technique de protection repose sur l'injection d'un courant électrique continu permettant d'abaisser le potentiel de la structure métallique à protéger jusqu'à la zone d'immunité.

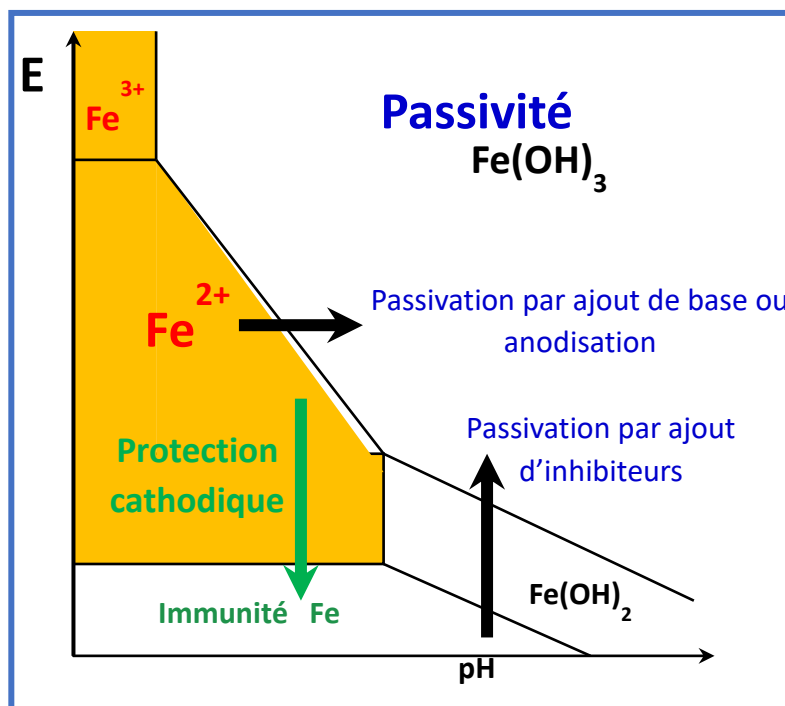


Figure I.3: Schéma diagramme E-pH du fer.

D'après le schéma du diagramme E-pH du fer (Fig. I.3), on voit que l'on peut s'échapper du domaine de corrosion de 3 façons différentes :

- 1- en abaissant E au-dessous de $E^{Fe^{2+}/Fe}$ dans le domaine d'immunité (protection cathodique),
- 2- en augmentant le pH (neutralisation des eaux acides ou alcalinisation),

3- en élevant E dans le domaine de passivation par ajout des oxydants (inhibiteurs) ou par anodisation.

I.7. Principe de la protection cathodique :

La protection cathodique (PC) d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de potentiel de protection -850 mV/Cu-CuSO₄, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée [Ghellai 2013].

Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas.

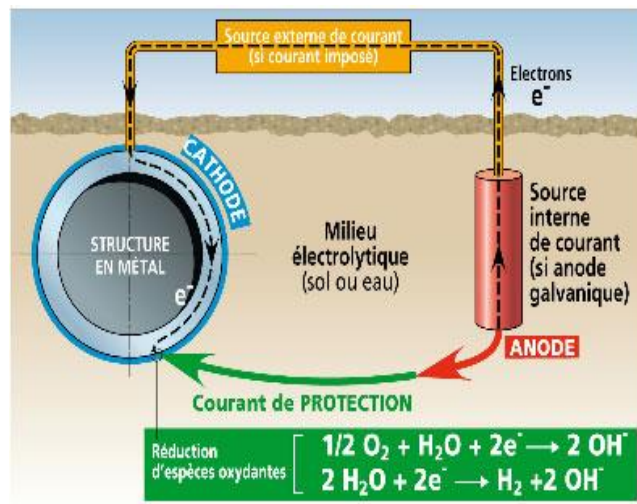


Figure I. 4: Principe de la protection cathodique.

I.8. Types de protection cathodique :

Deux techniques de protection cathodique sont utilisées pour fournir le courant nécessaire pour contrer les phénomènes de corrosion.

I.8.1 Protection par anodes sacrificielles ou galvaniques :

Les anodes sacrificielles ou galvaniques agissent grâce au couplage galvanique créé naturellement entre le métal de l'ouvrage et des anodes constituées de zinc, d'alliages

d'aluminium ou de magnésium, métaux plus électronégatifs. La différence de potentiel naturel entre les métaux crée

une circulation de courant ;le potentiel de l'ouvrage diminue, alors que celui de l'anode augmente. L'ouvrage se trouve plus cathodique, donc se corrode moins vite que s'il était seul, et les anodes se corrodent beaucoup plus rapidement que si elles étaient seules [Gastaldi 2012].

Au fil des années, l'anode se consomme graduellement selon un principe électrochimique défini par la loi de Faraday qui relie la masse consommée dans la réaction d'oxydo-réduction à la quantité du courant donné.

Equation de Faraday :
$$m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{z} \quad (I.16)$$

- m la masse de la substance libérée à l'électrode en grammes.
- Q la charge électrique totale passée à travers la substance.
- $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, la constante de Faraday.
- M la masse molaire de la substance.
- z la valence de la substance.

Ainsi, le taux de consommation de l'anode (g/An (gramme ou Kg) dépend de la quantité du courant émis par l'anode, de la taille de l'anode et sa composition chimique ainsi que de la structure à protéger et de l'environnement [Bouzidi 2011].

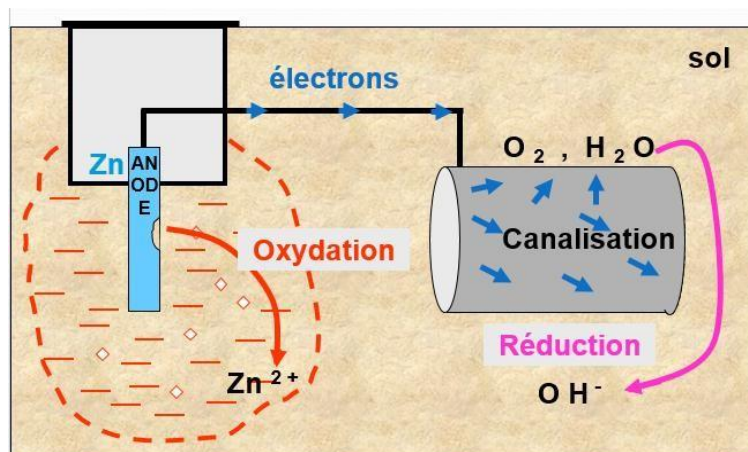


Figure I. 5 : Principes de la protection par anodes sacrificielles [Belabbaci 2014].

I.8.2. Protection par courant imposé :

Dans les cas de longues conduites ayant un grand diamètre et de conduites présentant un problème d'isolation, les anodes sacrificielles ne peuvent pas délivrer suffisamment de courant pour une protection idéale, les ingénieurs de design favorisent l'application de la protection par courant imposé [Bouzidi 2011]. Cette technique utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant : la masse anodique ou (un déversoir), l'électrolyte (sol ou eau) et la structure à protéger. Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger.

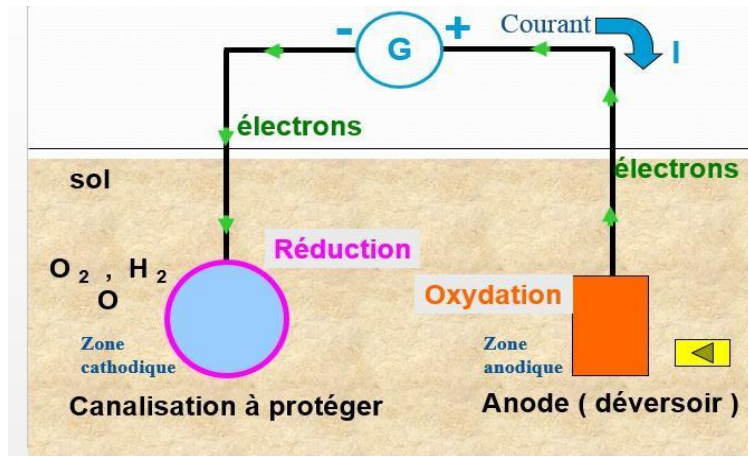


Figure I.6 : Principe de la protection par courant imposé [Belabbaci 2014].

Le courant venant du déversoir traverse l'électrolyte, puis entre dans la structure procurant ainsi un abaissement de potentiel recherché correspondant à l'immunité du métal. Par exemple, pour de l'acier dans un sol type E est inférieure à $-0,850 \text{ V/Cu-CuSO}_4$ en tous points de la structure [Ghellai 2013].

Chapitre II

**Matériel et méthodes
expérimentale**

Introduction

Dans cette partie, nous présentons les montages de mesures expérimentales utilisés dans le cadre de la corrosion et de la protection cathodique par courant imposé de l'acier au carbone.

Nous décrivons par la suite les techniques électrochimiques (Voltampérométrie, chronoampérométrie, potentiométrie et spectroscopie d'impédance). La méthode de caractérisation de surface (MEB) permet d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats.

II.1. Dispositifs expérimentaux

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est constitué d'une cellule d'essai (à 3 électrodes) reliée à une chaîne électrochimique (potentiostat/galvanostat) permettant le suivi des mesures électrochimiques.

II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule de mesure utilisée est une cellule en verre à doubles parois thermostatée, doté d'un couvercle, conventionnel à trois électrodes.

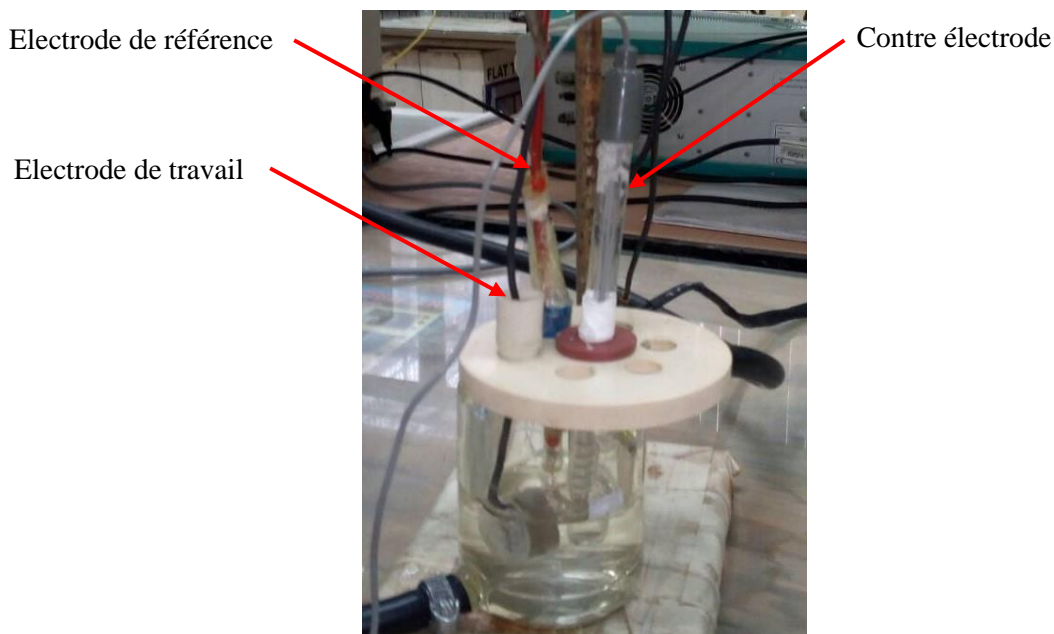


Figure II.1 : photographie de la cellule de mesure.

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

a) Electrode de reference (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode de Ag/AgCl/KCl saturé détenant un potentiel $E_{\text{ref(Ag/AgCl)}} = 0.197 \text{ V/ENH}$, permettant de mesurer la tension de l'électrode de travail étudiée.

b) Contre électrode

l'électrode auxiliaire (appelée aussi contre électrode) est une plaque de platine. Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

c) Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un acier au carbone de type X60 API. Les échantillons sont des rectangles enrobés d'une résine ne laissant exposer à la solution qu'une surface active de 1.4 cm^2 .



Figure II.2 : Préparation de l'enrobage des échantillons

II.1.2. Préparation de la surface des échantillons

La procédure de préparation maintenue pour le traitement de la surface des échantillons d'acier au carbone de type X60 est décrite ci-dessous :

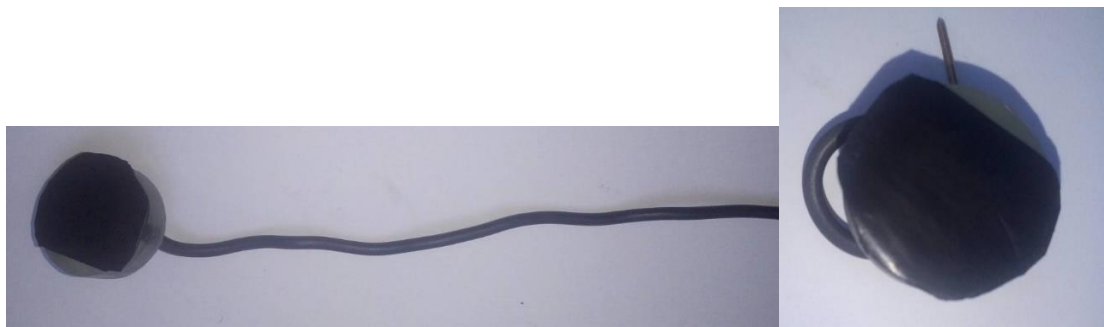
- Les échantillons subissent un cycle de polissage mécanique au papier abrasif au carbure de silicium (SiC) de granulométries décroissantes (600-800-1000) sous eau (pour empêcher tout échauffement local suite au frottement), ensuite afin de supprimer les fissures on utilise une suspension d'Alumine Al_2O_3 , de diamètre $1 \mu\text{m}$
- , éparpillée sur un papier feutre permettant d'obtenir une surface polie « miroir ».
- Après polissage, la surface est rincée à l'eau distillée pour la nettoyer après l'abrasion mécanique, suivie d'un rinçage à l'Acétone sous ultra-sons pour rendre la surface imperméable puis un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'Acétone et enfin un séchage à l'air chaud pour éviter la formation de produits de corrosion.



Figure II.3 : Image d'un échantillon.

- **Préparation de l'échantillon avec revêtement**

Le revêtement des canalisations est une couche du polyéthylène avec une épaisseur de l'ordre de 0,8mm, et doit avoir des caractéristiques techniques bien précises (adhérence, densité, rigidité, etc.). Nous veillerons à ce que le revêtement soit appliqué sur une surface parfaitement sèche et propre.



a)



b)

Figure II.4 : Photographie a) d'un échantillon d'acier revêtu avec un polymère b) d'un échantillon d'acier revêtu avec défauts.

II.1.3. Préparation de la solution

La solution est préparée à partir de sol sableux pris du sud Algérien.



Figure II.5 : Image a) du sol sableux utilisé et b) filtration de la solution de l'extrait du sol.

Dans une fiole de 1000 mL, on verse 100 g de sol sableux puis on ajuste avec l'eau distillée jusqu'au traits de jauge. Nous laissons reposer 24 h ensuite on filtre la solution. Pour les tests électrochimiques, on acidifie la solution avec l'acide chlorhydrique HCl dilué à pH 4 (0.1 M)

Tableau II.1 : paramètres physico-chimiques de la solution utilisée au laboratoire.

pH	Température	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
7.3	25°C	404
4	25°C	500

II.1.4. Appareillage de mesure

Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un montage comprenant un potentiostat- galvanostat de type Radiometer PGP 201 pour les mesures de E et I. Les mesures de l'impédance ont été accomplies à l'aide d'un potentiostat- galvanostat de type Autolab software version 4.8 pour Windows, en utilisant le programme FRA (frequency Reponse Analysis).

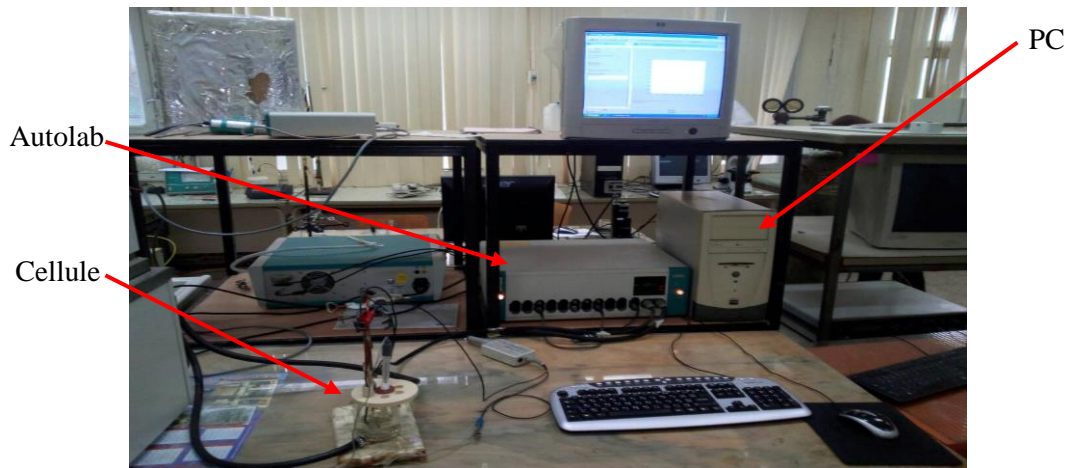


Figure II.6 : Image du montage utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2. Méthodes d'étude

Différentes méthodes électrochimiques ont été utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiels et/ ou de courant . On distingue deux types selon les phénomènes soient indépendants ou dépendants du temps. Le premier type regroupe les techniques dites stationnaires : la chronopotentiométrie (potentiel de corrosion ou à circuit ouvert), la chronoampérométrie, résistance de polarisation linéaire et Tafel (les courbes courant-tension). Le deuxième type regroupe les techniques non stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) basée sur l'utilisation des fonctions de transfert [Mameri 2016].

II.2.1. Les techniques stationnaires

a) La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t . Cette mesure peut être réalisée de deux manières :

- La chronopotentiométrie à courant nul : permet de suivre l'évolution naturelle du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail vers son état stationnaire représenté par le potentiel de corrosion E_{corr} , potentiel de dissolution ou potentiel de circuit ouvert .
- La chronopotentiométrie à courant imposé : consiste à imposer des densités de courant (chronopotentiométrie galvanostatique) de protection cathodique pour observer l'évolution du potentiel de protection en fonction du temps (ou l'inverse = potentiostatique).

b) Voltampérométrie

La Voltampérométrie désigne l'étude des courbes intensité-potential d'un système électrochimique. Dans cette technique, une différence de potentiel variable est appliquée aux bornes des deux électrodes ET et CE et le courant qui traverse le circuit est enregistré. Le balayage en potentiel à faible vitesse permet d'obtenir la courbe de polarisation potentiodynamique, $I=f(E)$ (ou $i=f(E)$ avec i : densité de courant).

- Pour une réaction sous contrôle d'activation pure, l'équation de Butler-Volmer permet de relier le courant traversant l'électrode à son potentiel:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.1})$$

ou i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$), i_0 la densité de courant d'échange ou (i_{corr} : densité de courant de corrosion d'un système irréversible) ; α et β : les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ; n : le nombre d'électrons mis en jeu ; F : constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; R ; la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ; T : la Température et η : la surtension de l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$).

- **Mesure du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel**

Cette méthode utilise les portions de la courbe $i=f(E)$ éloignées du potentiel de corrosion ($\eta \gg 100 \text{ mV}$) du côté anodique et ($\eta \ll 100 \text{ mV}$) du côté cathodique, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E_a \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E_c \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique). L'équation de Butler-Volmer peut être simplifiée [Fiaud, 1993] en négligeant l'un ou l'autre des termes de (Eq. II.1) :

Pour $\eta < 0$ processus cathodique
$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II.2})$$

Pour $\eta > 0$ processus anodique
$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{II.3})$$

Ces relations peuvent être écrites sous formes d'équation de Tafel :

Cathodique :
$$\text{Log } |i| = \text{log } i_{\text{corr}} + \frac{1}{b_c} \eta_c \quad (\text{II.4})$$

Anodique :
$$\text{Log } |i| = \text{log } i_{\text{corr}} + \frac{1}{b_a} \eta_a \quad (\text{II.5})$$

$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha_a n F}$ et $b_c = -\frac{2.3RT}{\alpha_c n F}$ sont les pentes de Tafel anodique et cathodique, respectivement.

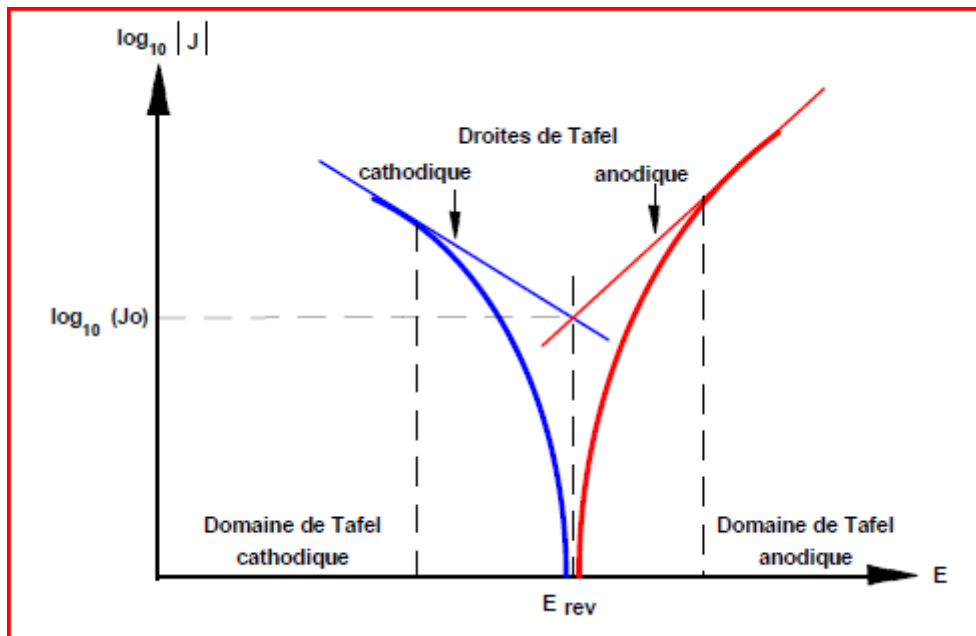


Figure II.7 : Schéma de la détermination des droites de Tafel.

Dans la théorie donc, il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenues dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne le courant et le potentiel de corrosion. Le coefficient de transfert α peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique.

II.2.2. Technique transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique

a) Principe

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant. Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [Monsempès 2000], notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides (transfert de charge) se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents (transport de matière par diffusion, adsorption, désorption) ont lieu à basses fréquences [Ribaut 2008].

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [Ribaut 2008]. Les réponses permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires du processus électrochimique global [Ribaut 2008, Ntienoue 2013].

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Ici, $\omega = 2\pi f$ représente la pulsation (rad.s^{-1}) et ϕ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement sous la forme [J. Muller.2010]:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II.7})$$

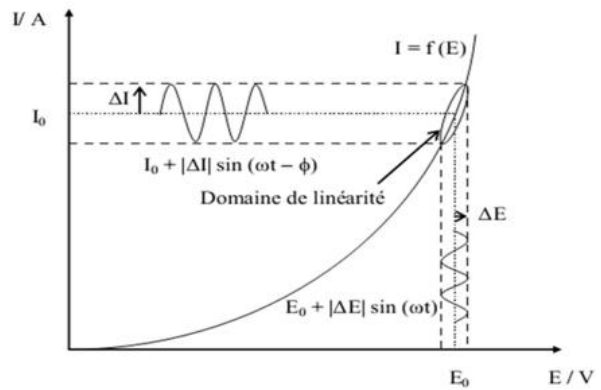


Figure II.8 : Principe de l'impédance représenté sur une courbe de polarisation.

Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [Gabrielli 1994, Dib 2012]:

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (\text{II.8})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

$$1. \text{ forme algébrique : } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.9})$$

$$2. \text{ forme exponentiel : } Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\phi(\omega)) \quad (\text{II.10})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, Z_r et Z_j sont ses parties réelle et imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = ||Z(\omega)|| \cos(\phi) \quad (\text{II.11}) \quad \text{et} \quad Z_j(\omega) = ||Z(\omega)|| \sin(\phi) \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Le module : } |Z(\omega)| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{et la phase : } \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (\text{II.14})$$

Le potentiostat utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique est de marque AUTOLAB PGSTAT 30. Les mesures sont contrôlées par le logiciel FRA (frequency reponse analyser) qui sert à la fois à générer le signal sinusoïdal avec l'amplitude 10 mV et la gamme de fréquence 10 kHz à 10 mHz, et à extraire les parties réelles et imaginaires de l'impédance du système étudié. En mode potentiostatique, le potentiel imposé est égal au potentiel libre ou à la valeur du potentiel de protection imposé, pour l'étude de la protection cathodique.

Le tracé des diagrammes à été effectué en corrigeant la chute ohmique selon :

$$Z_{\text{corrigée}} = Z_{\text{réelle}} - R_e \quad (\text{II.15})$$

b) Circuit équivalent

Dans le cas d'une cinétique de type activation - diffusion on est conduit au circuit électrique équivalent présenté dans la figure 9. Ce circuit comporte la résistance de l'électrolyte (ou de la solution), R_e , la capacité double couche, C_{dc} , et l'impédance Faradique, Z_f , composée d'une résistance de transfert de charge, R_{tc} , et d'une résistance de diffusion, R_d , dite impédance de Warburg. Cette dernière a été calculée à partir de la résolution de la deuxième loi de Fick [Ehsani 2011].

- Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance est appelée résistance de polarisation :

$$R_p = R_e + R_{tc} + R_d \quad (\text{II.16})$$

Les circuits électriques équivalents sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre en compte de situations plus complexes, comprenant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives le transfert de charge en plusieurs étapes et/ ou des réactions couplées [Ben Ali Ahmed.2009].

- **Diffusion:** la dispersion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse.
- **Adsorption à l'électrode:** D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement des réactifs, des produits de la réaction et des inhibiteurs de corrosion qui peuvent être attirés par l'électrode, sont décrites par des capacités d'où l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences due au phénomène d'adsorption.

La résistance de transfert de charge est fournie par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences.

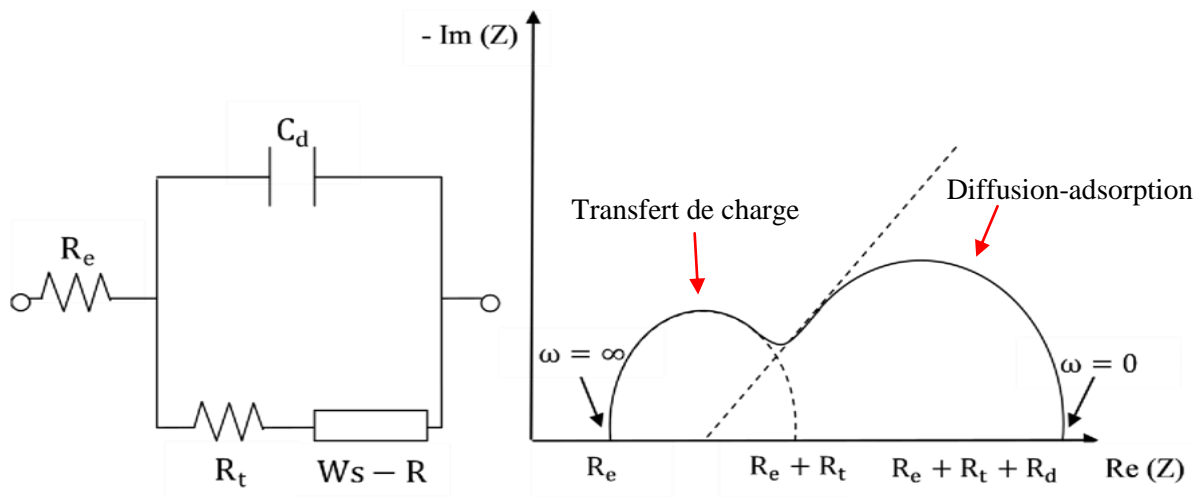


Figure II.9 : Impédance d'une cinétique mixte.

III.3. Caractérisation microstructurale

a) Microscope optique

La structure et la texture granulaire de la surface des échantillons a été observé avant et après les tests de corrosion, par un *microscope optique* de marque OPTIKA T3, 15A, suivant l'agrandissement de l'optique choisi (de 50 à 1000). Les images ont été traitées avec le logiciel d'analyse d'images Optika vision lite 2.1.

b) Microscope électronique à balayage

L'analyse morphologique de la surface a été effectuée à l'aide d'un *microscope électronique à balayage* (MEB) de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène.



Figure II.10: Image du a) microscope optique b) microscope électronique à balayage.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre concerne la présentation des résultats de la corrosion de l'acier X60 dans une solution simulée au sol Algérien. Dans la première partie, nous avons étudié la corrosion de l'acier en fonction du temps et du pH par les méthodes électrochimiques stationnaires à savoir : suivi du potentiel libre E-t, tracé des courbes de polarisation I-E et tracé des diagrammes d'impédance. Dans la deuxième partie, nous avons étudié la corrosion et la protection cathodique par des courants imposés de l'acier X60 nu et revêtu. L'analyse morphologique de l'état de surface des échantillons a été réalisée au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB).

III-1. Etude de la corrosion de l'acier dans l'extrait de sol

III-1.1. Influence du pH

a. Suivi du potentiel libre

La figure III-1 présente l'évolution du potentiel de l'acier X60 durant 24 heures d'immersion dans une solution d'extrait du sol Algérien à pH 4 et 7.3, aérée et à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

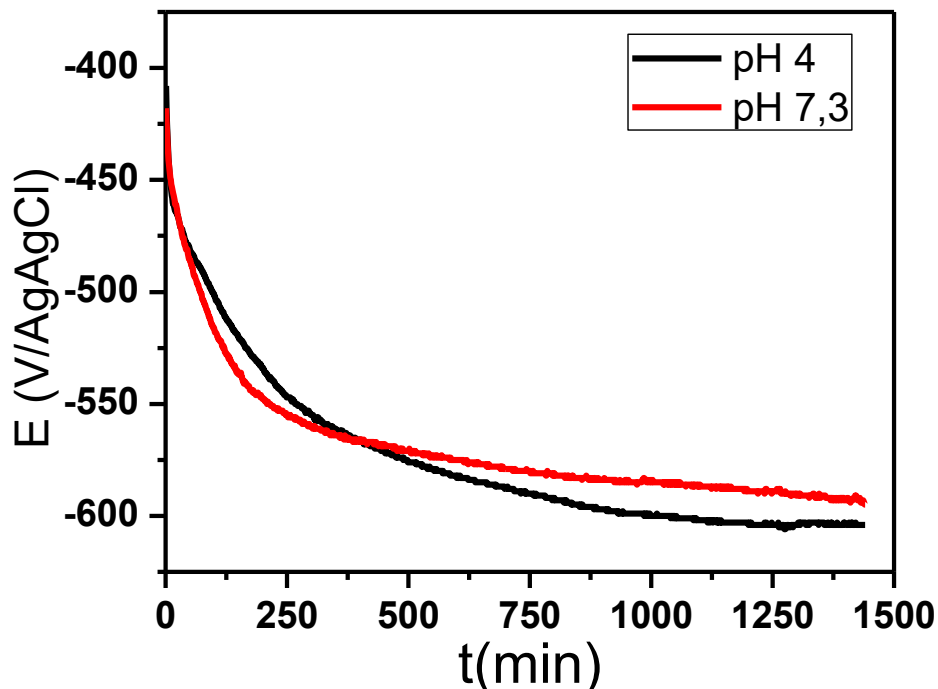


Figure III.1 : Evolution du potentiel de corrosion libre de l'acier dans une solution de sol à pH 4 et 7.3 durant 24 heures

Selon l'allure de la courbe on observe une diminution du potentiel avec le temps qui traduit la dissolution de l'acier dans le milieu. Dans les premières heures le potentiel de corrosion E_{corr} diminue rapidement ce qui signifie une évolution rapide de la dissolution de l'acier jusqu'à une valeur quasi-stationnaire de $-0.6\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ et $-0.56\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ pour $\text{pH} = 4$ et 7.3 , respectivement. Au-delà de cette durée, le potentiel fluctue peu, ce qui atteste la formation d'une couche de produits de corrosion, plus au moins adhérente à la surface qui isole le métal de base du milieu environnant.

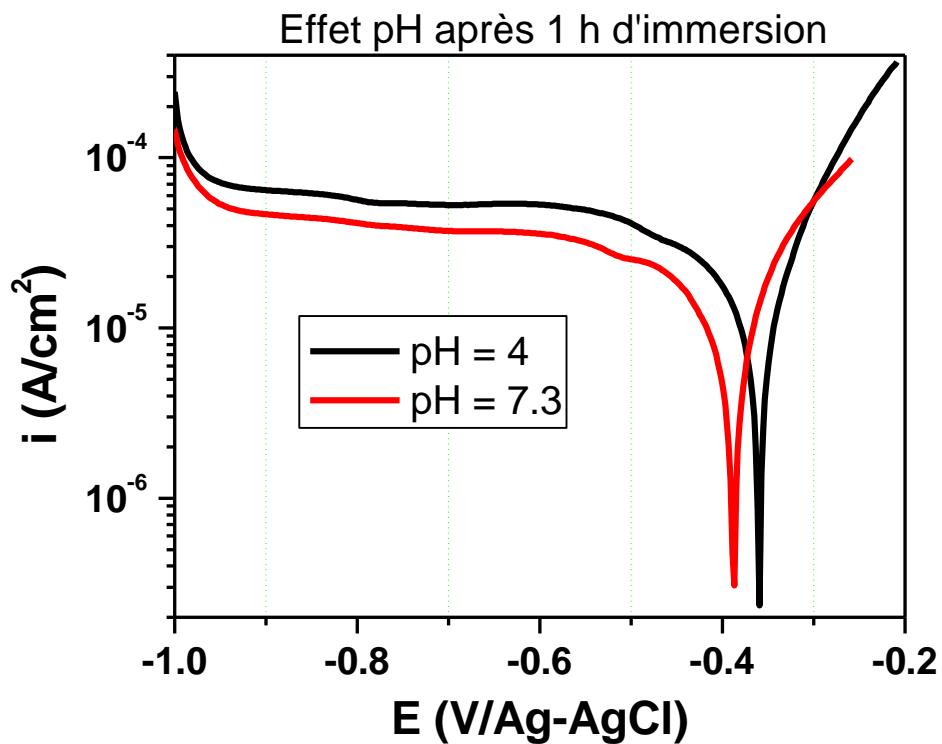
Cet état de fait, nous permet d'expliquer l'évolution du potentiel libre. Au début de l'immersion de l'échantillon d'acier X60 nous assistons à une dissolution du métal jusqu'à la stabilité relative. Cet état d'équilibre résulte de deux réactions anodique et cathodique à la surface du matériau (équilibre dynamique).

Le potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier à $\text{pH} 4$ est plus négatif que le potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier à $\text{pH} 7.3$; cet état de fait, nous permet de dire qu'en milieu acide ($[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$), il y a une dissolution de l'acier en continue due à la présence des ions oxydants H^+ . Par contre, pour le milieu neutre ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$), l'oxydant est l'oxygène dissout qui génère la formation des oxydes plus ou moins stables et protecteur de la surface de l'acier.

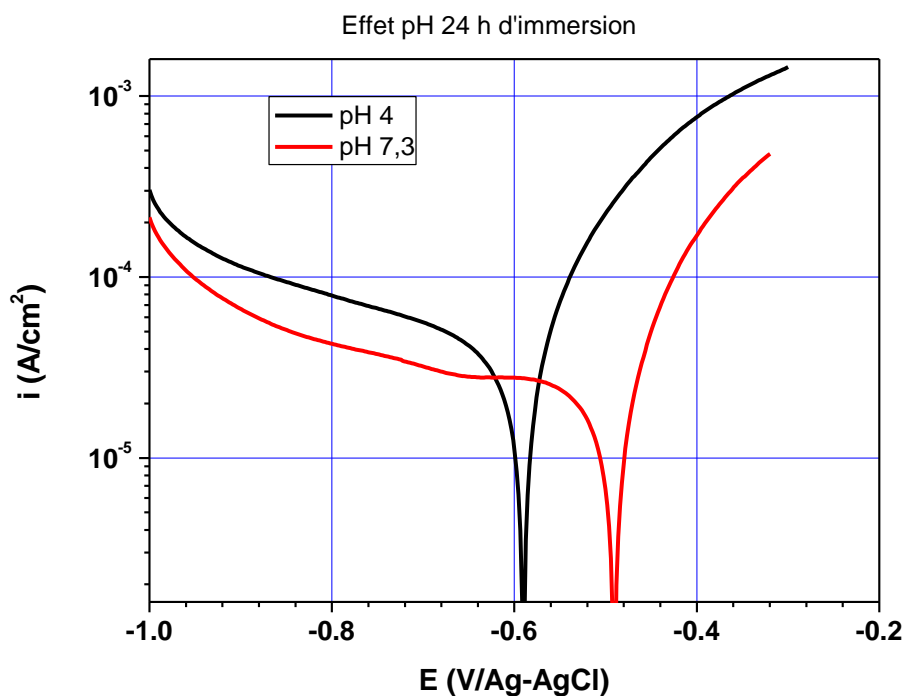
b. Courbe de polarisation

Pour étudier la cinétique des réactions cathodique et anodique et déterminer les paramètres cinétiques électrochimiques qui informent sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé des tracés potentiodynamiques $I = f(E)$. Ces courbes de polarisation sont obtenues en effectuant un balayage de potentiel de $\pm 300 \text{ mV}$ autour du potentiel libre avec une vitesse de balayage de 1 mV/s , en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique.

Les Figures III-2 (a et b) ci-dessous, présente les courbes de polarisation de l'acier durant 1h et 24h d'immersion dans une solution de sol à $\text{pH} 4$.



a)



(b)

Figure III-2 : Courbe de polarisation de l'acier X60 après a) 1h et b) 24 h d'immersion dans l'extrait de sol.

Les paramètres électrochimiques extraits des courbes de la Figure (III-2) sont présentés dans le tableau III-1.

Paramètres		E_{corr}	b_c	b_a	i_{corr}	R_p
$t_{im}(h)$	pH	(V/Ag/AgCl)	(mV/dec)	(mV/dec)	($\mu A/cm^2$)	($\Omega.cm^2$)
1	4	-0.36	-390	100	19	3.07
	7.3	-0.38	-550	150	16	5.06
24	4	-0.59	-675	118	38	1.69
	7.3	-0.49	Infini	112	26	0.01

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes en Fig. III.2.

Les branches anodiques présentent des pentes plus raides et des densités de courant plus élevées en milieu acide ce qui indique une dissolution plus prononcée de l'acier selon :



Les électrons issus de cette réaction se déplacent instantanément vers les sites cathodiques.

Sur les branches cathodiques nous remarquons un palier caractérisé par une zone de densité de courant qui diminue avec le pH, ce qui traduit une diminution du courant de corrosion autrement dit une diminution de la vitesse de corrosion. Aussi, en milieu neutre la zone de palier de courant limite indique que la réaction cathodique est contrôlée par la diffusion, ici diffusion de l'oxygène dissous puisque la solution est aérée :



Cette réaction consomme les électrons de la réaction anodique et produit les ions hydroxydes qui migrent vers les sites anodiques pour se combiner avec les cations métalliques et former les produits de corrosion solides :



Le produit final est la rouille selon :



milieu acide l'absence du palier de diffusion indique une réaction de réduction différente qui fait intervenir les protons sans la formation de produits protecteurs :



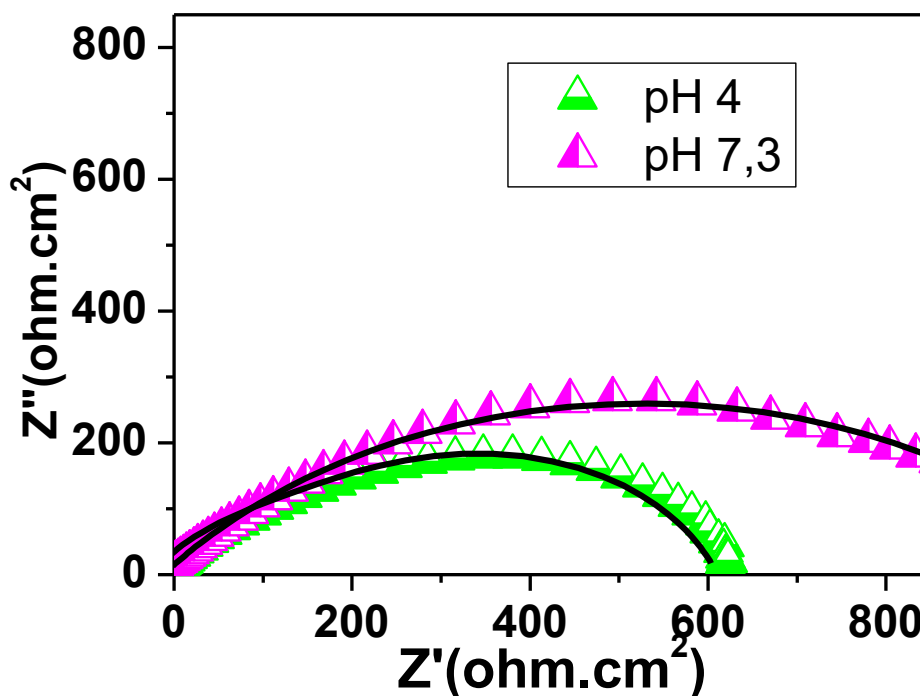
Cette dernière est en compétition avec l'évolution de l'hydrogène :



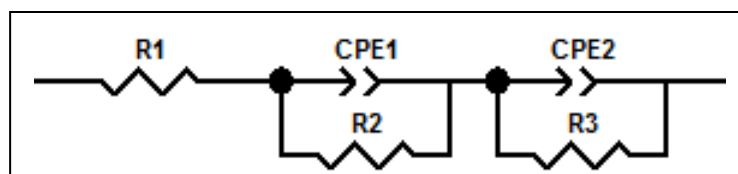
c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour déterminer le régime cinétique du processus de corrosion de l'acier dans le sol, des mesures d'impédance ont été accomplies sur l'acier après 24h d'immersion à pH= 4 et 7.3.

La Figure III.3a présente les diagrammes d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist à pH 4 et 7 après 24 h d'immersion au potentiel de corrosion, ajustés par le circuit équivalent $[R_s(RQ)(R_{tc}Q_{dc})]$ (Fig. III.3b).



(a)



(b)

Figure III.3 : a) Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist après 24h d'immersion à pH 4 et 7, b) circuit équivalent.

Le diagramme est composé de deux boucles capacitives plus ou moins séparées. La première à hautes fréquences (HF) est attribuée au transfert de charge la deuxième à basses fréquences (BF) à l'absorption-diffusion. La boucle HF est aplatie ce qui est dû à l'hétérogénéité de la surface corrodée. Son diamètre qui représente la résistance de transfert de charge, R_{tc} , est plus petit en milieu acide (pH 4) qu'en milieu neutre (pH 7), 194.6 et 1148, respectivement, ce qui indique une vitesse de corrosion plus élevée en milieu acide. La capacité de double couche, représentée par une pseudo-capacité (CPE : constante phase élément) du fait de l'hétérogénéité de la surface, renseigne sur la surface active. Elle est plus élevée à pH 4 ce qui traduit une surface plus active dans ces conditions. Le coefficient n du CPE est inférieur à 1 et indique une hétérogénéité de la surface. Sa valeur est plus faible à pH 4 ce qui indique une surface plus hétérogène. A BF la valeur de $n = 0.5$ indique un processus de diffusion rencontré en milieu neutre où la diffusion de l'oxygène contrôle le processus de corrosion comme annoncé précédemment.

pH	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n	R_3 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	N
4	127.3	194.6	$0.38e^{-3}$	0.66	444	$0.77e^{-3}$	0.78
7.3	562	1148	$0.25e^{-2}$	0.85	725	$0.11e^{-2}$	0.52

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres électrique obtenus après ajustement des diagrammes

Fig. III.3a par le circuit équivalent.

III.1.2- Influence du temps

a. Courbe de polarisation

La figure III.4 présente la courbe de polarisation de l'acier après différents temps d'immersion 1h, 24h et 48h dans la solution de l'extrait du sol Algérien (pH = 4).

On remarque que pour 1h et 24h la courbe de polarisation ainsi que la valeur de E_{corr} se déplacent vers les potentiels les plus cathodiques ce qui implique une accélération de la corrosion. La courbe obtenue après 48h est déplacée dans le sens anodique et présente les

densités de courant les plus faibles indiquant un ralentissement de la corrosion suite à la formation de la couche barrière de produits de corrosion (la rouille).

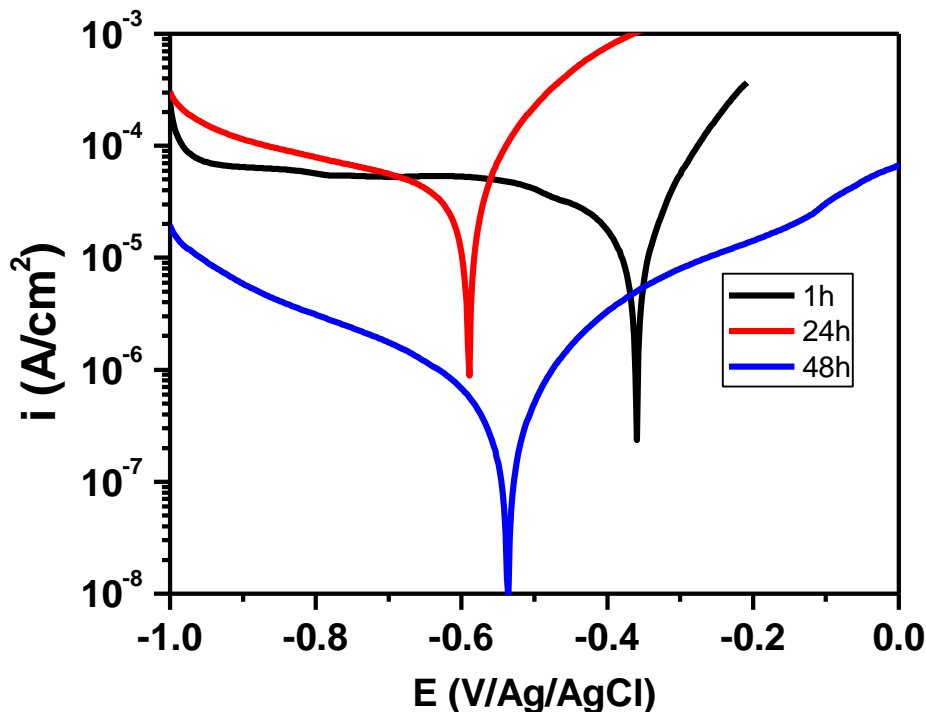


Figure III.5: Courbe de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir de la figure III.5 sont regroupés dans le tableau III.3 suivant :

Temps (h)	$E_{corr}(V/AgCl)$	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_p(\Omega.cm^2)$
1	-0.36	-390	100	19	3.07
24	-0.59	-675	118	38	1.63
48	-0.54	-370	198	0.6	0.72

Tableau III-3 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes en Fig. III.5.

La résistance de polarisation R_p est calculée selon l'équation de Stern-Geary [Stern (1957)] :

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 i_{corr}(b_a + b_c)} \tag{III.}$$

Les pentes cathodiques (Tab. III.3) sont élevées et augmentent avec le temps. La zone de Tafel est suivie d'un palier de densité de courant limite, ce qui indique un control par

diffusion de la réaction de réduction. Inversement à la résistance de polarisation, la densité de courant de corrosion, i_{corr} (traduisant la vitesse de corrosion), augmente au premier jour puis diminue au bout du deuxième jour suite au blocage des sites actifs par les produits de corrosion tel montré sur les images de la Fig. III.7.

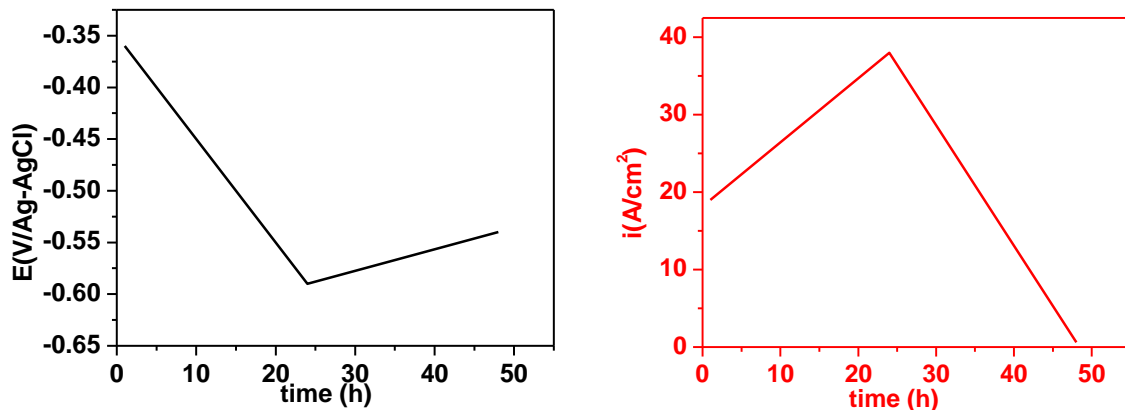


Figure III.6: Tracé du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

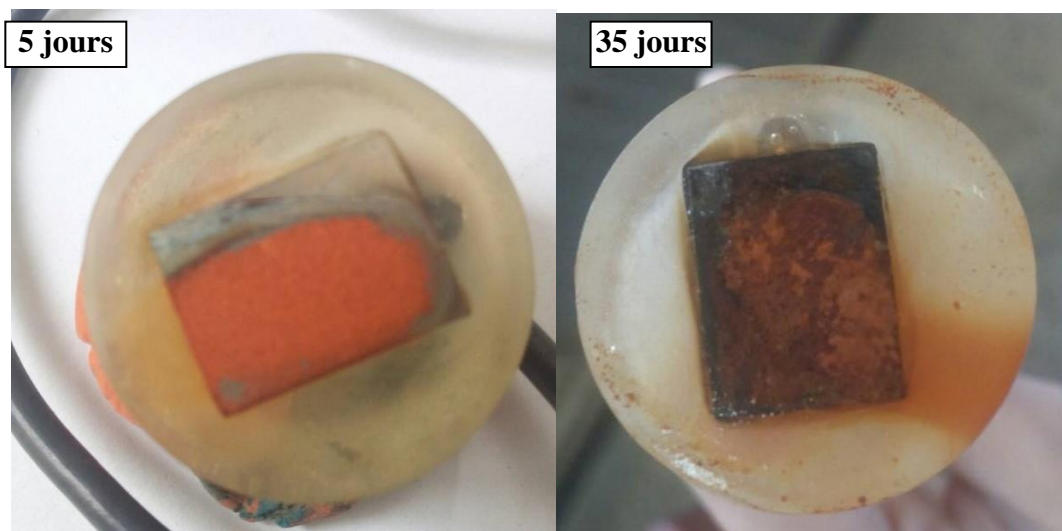


Figure III.7: Photographie de l'acier après 5 et 35 jours d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

L'analyse morphologique par MEB des échantillons laissés en corrosion libre (non protégés) pendant 5 et 35 jours d'immersion, est présentée en Fig. III.8 après nettoyage par décapage chimique en immersion de 90 sec dans la solution de Clarke, ce qui fait dissoudre totalement les produits de corrosion tout en inhibant l'acier. On remarque une corrosion localisée après 5 jours et une corrosion uniforme après 35 jours.

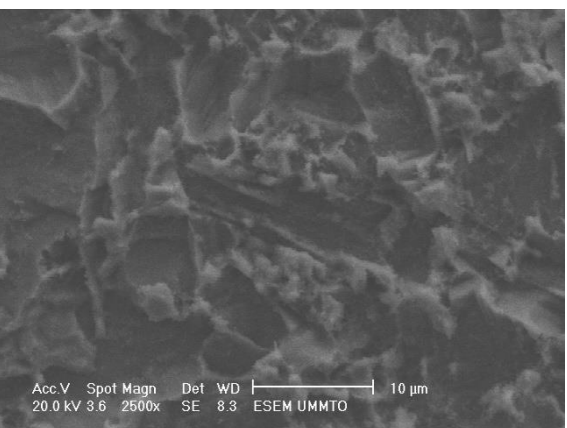
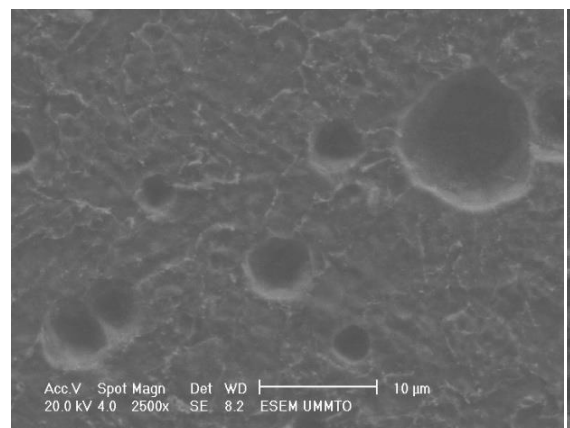
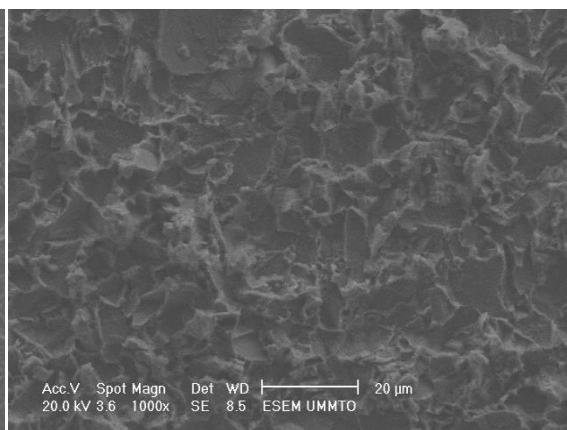
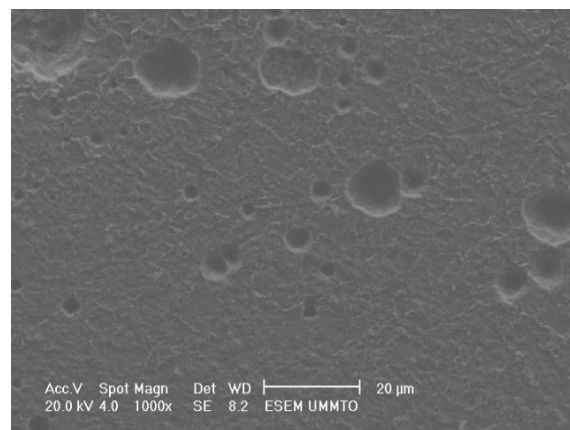
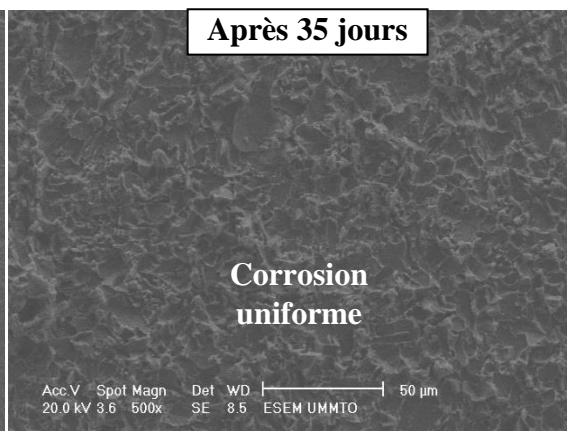
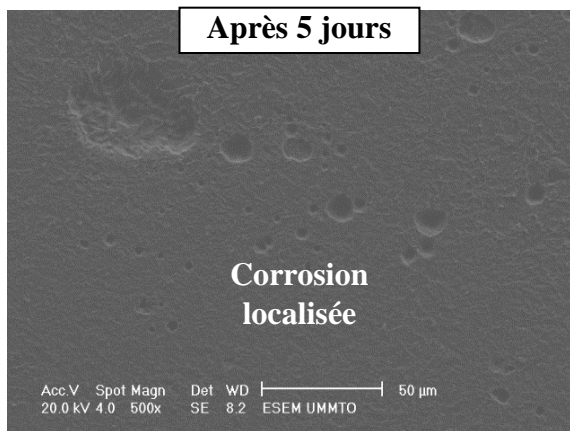
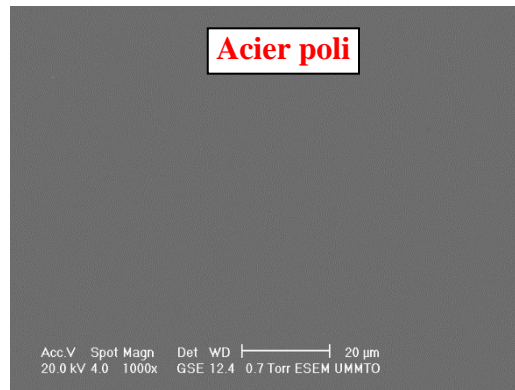


Figure III.8 : Images MEB de l'acier corrodé pendant 5 et 35 jours d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

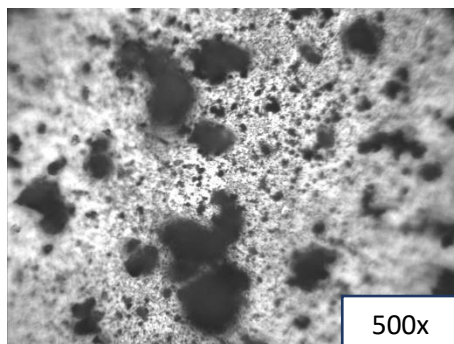


Figure III.9 : Images optique de l'acier corrodé pendant 5 jours d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4.

La même évolution en fonction du temps est obtenue dans la solution du sol à pH = 7.3 (Fig. III.9), à savoir une augmentation de la corrosion au premier jour.

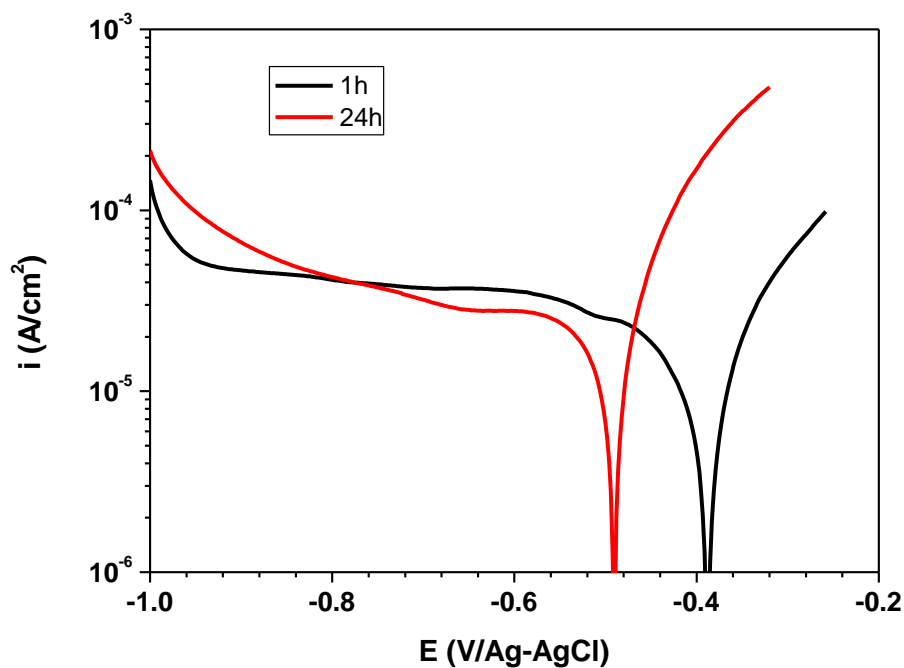


Figure III.9 : Courbe de polarisation de l'acier X60 après différents temps d'immersion dans la solution de sol à pH 7.3

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure III.10 présente les diagrammes d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist à différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait de sol à pH 4, ajustés par le circuit équivalent de la Fig. III.3b.

Les diagrammes montrent une augmentation de l'impédance avec le temps d'immersion ; c-à-d. une augmentation de la résistance de polarisation, $R_p = R_2 + R_3$, et de transfert de charge, $R_{tc} = R_2$. Ces résultats s'expliquent par la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier dont la protection augmente avec le temps.

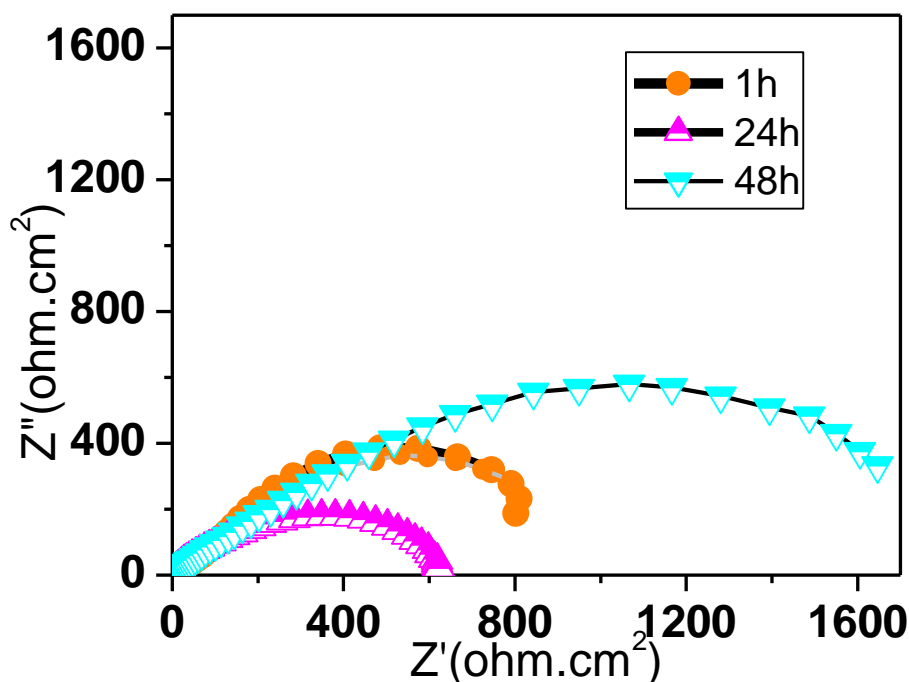


Figure III.10 : Diagrammes d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist après différents temps d'immersion dans l'extrait de sol pH = 4.

Temps (h)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n	R_3 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n
1	269	459	$0.35e^{-2}$	0.48	523	$0.86 e^{-2}$	1
24	127.3	194.6	$0.38e^{-3}$	0.66	444	$0.77e^{-3}$	0.78
48	562	1148	$0.248 e^{-2}$	0.85	725	$0.11 e^{-2}$	0.53

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.10 par le circuit équivalent.

On obtient le même résultat de l'effet du temps d'immersion à pH 7.3 (Fig. III.11), à savoir une diminution des résistances R_p et R_{tc} (augmentation de la corrosion) après 1 jour.

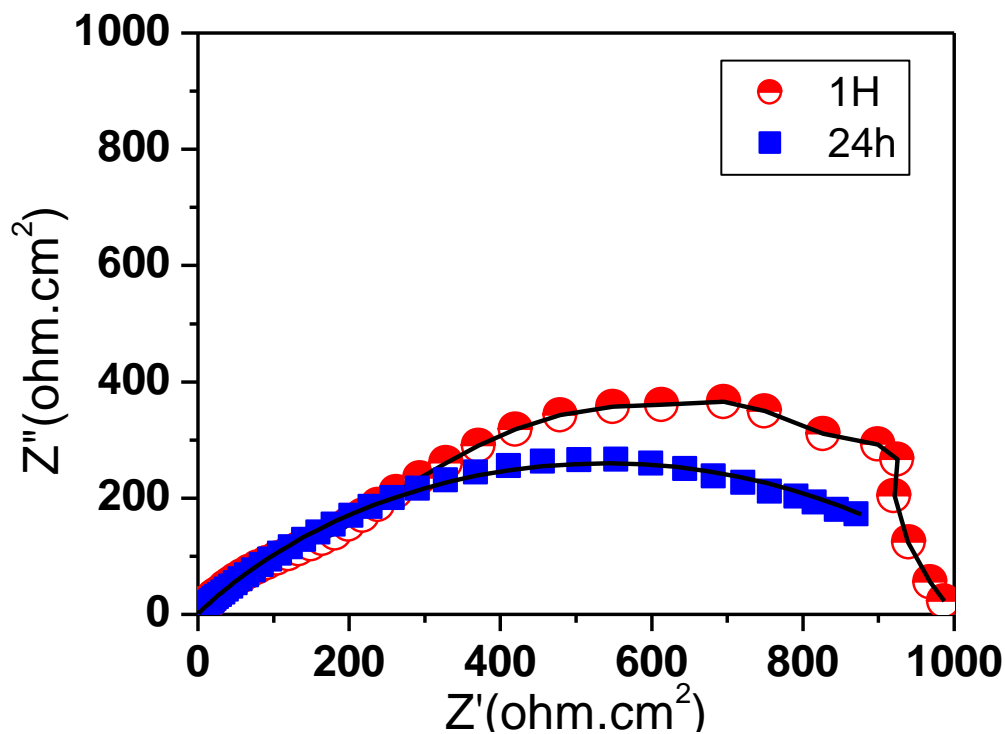


Figure III.11: Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist dans une solution de sol à pH = 7.3 et à différents temps d'immersion.

pH	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n	R_3 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n
1h	677	347	$0.85 e^{-3}$	0.62	661	$0.30 e^{-2}$	0.98
24h	562	1148	$0.24 e^{-2}$	0.85	725	$0.11 e^{-2}$	0.52

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres électrique obtenus après ajustement des diagrammes

III-2.1. Effet du revêtement polymère

a. Adhérence du revêtement

La figure III.12 présente l'image MEB en coupe transversale de l'acier revêtu qui montre que le revêtement constitué de deux couche (film de pate colle + film polymère) est bien adhérent à la surface de l'acier. Cette adhérence est aussi bien vérifiée en immergeant l'acier revêtu dans la solution de l'extrait de sol pH 4 pendant 35 jours. L'image MEB de ce dernier comparée à l'acier poli est présentée en Fig. III.13 et montre que le revêtement est bien protecteur et ne présente aucun défaut.

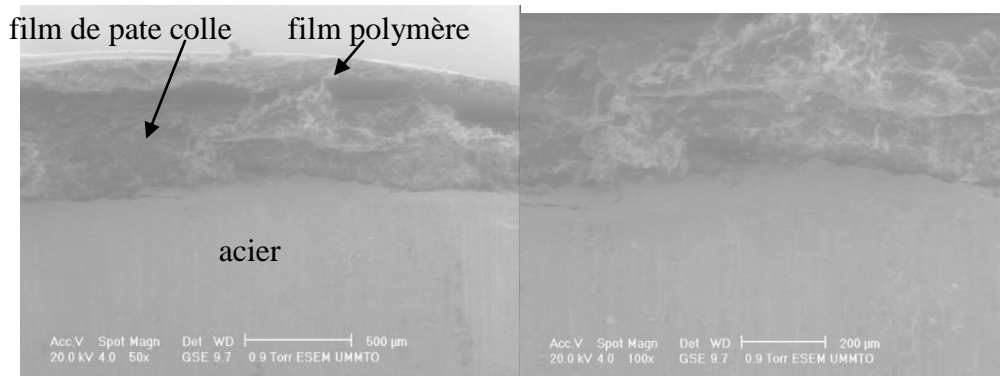


Figure III.12: Image MEB en coupe transversale de l'acier revêtu.

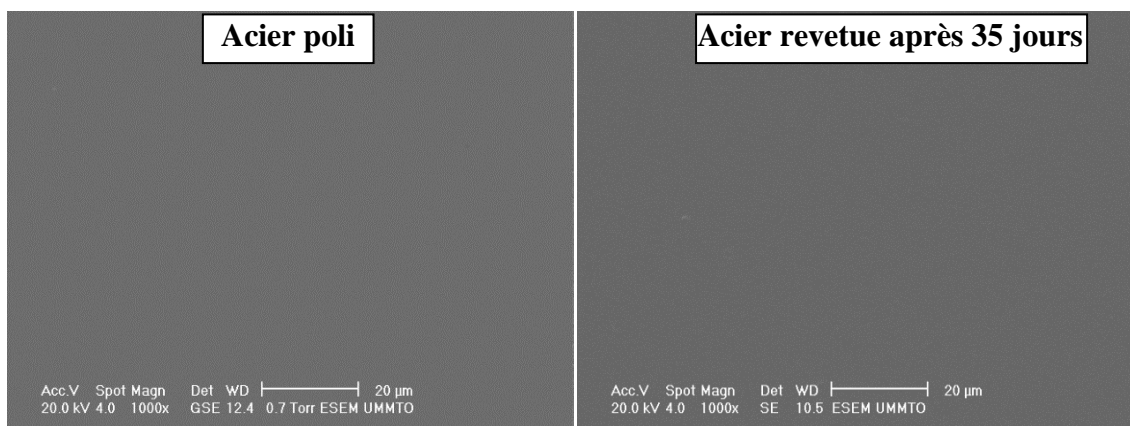


Figure III.13: Image MEB de l'acier nu poli et de l'acier revêtu après 35 jours d'immersion.

b. Courbe de polarisation

La figure III.14 présente la courbe de polarisation de l'acier avec et sans revêtement après 24h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

La courbe de polarisation de l'acier revêtu est déplacée vers les potentiels cathodiques ce qui indique des conditions de surface active. Ce résultat est probablement lié à l'accès limité de l'oxygène à travers le revêtement et aussi au volume de solution très faible dans le défaut ce

qui donne une situation semblable à une piqure ou crevasse où l'oxygène se consomme très rapidement.

Aussi, les densités de courant sont les plus faibles en présence du revêtement qui est joué le rôle protecteur de barrière physique et dont la surface active est faible, limitée aux 9 défauts en forme de piqûres. La vitesse de corrosion représentée par i_{corr} (Tableau III.5) est la plus faible en présence du revêtement.

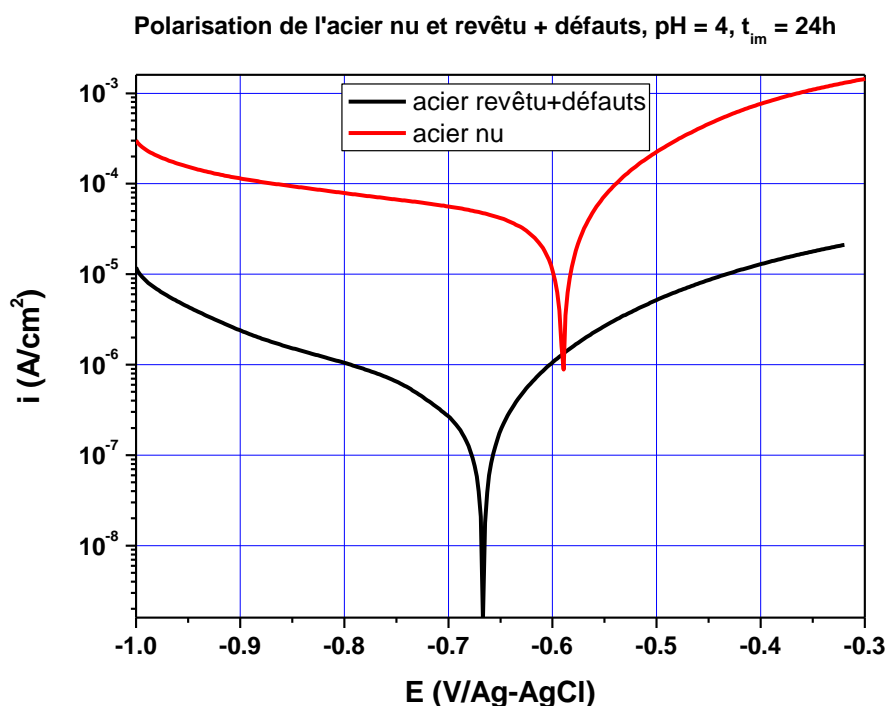


Figure III.14 : Courbe de polarisation de l'acier nu et revêtu + défauts après 24 h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir de la figure III.14 sont regroupés dans le tableau suivant :

	E_{corr} (V/AgCl)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Acier nu	-0.59	122	-690	39.82	1.61
Acier revêtu + défauts	-0.67	130	-303	0.34	291.1

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres électrocinétiques extraits des courbes de Fig. III.14.

La pente cathodique de Tafel est la plus élevée pour l'acier nu ce qui est en accord avec la discussion précédente ce rapportant à la quantité d'oxygène dissous plus important dans ce cas, ce qui conduit à un control du processus cathodique par diffusion.

c. Spectroscopie d'impédance

La figure III.15 présente le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier nu et revêtu + défauts après 24 h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4 et au potentiel de corrosion. On observe une même allure des diagrammes avec des boucles capacitives plus importantes en présence du revêtement protecteur.

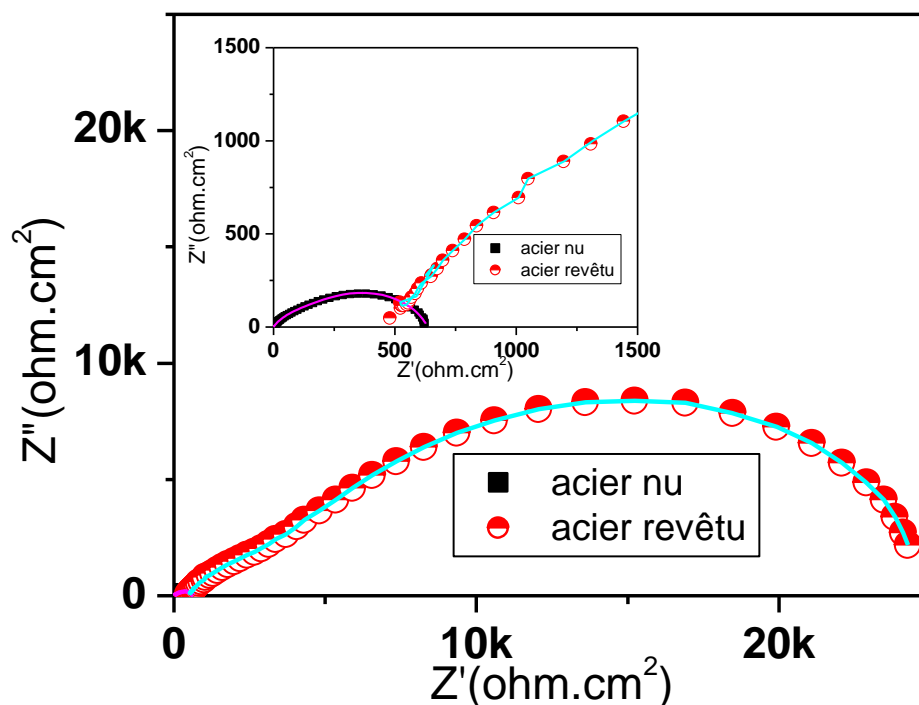


Figure III.15 : Diagramme d'impédance de l'acier nu et revêtu + défauts en représentation de Nyquist après 24 h d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Les paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de la Fig. III.15 par le circuit équivalent de Fig. III.3b, sont regroupés dans le Tableau III.6. On note la valeur élevée de la résistance de la solution ($R_s = R_1$) en présence du revêtement, due à la chute ohmique dans le faible volume d'électrolyte dans le défaut qui traduit une faible conductivité électrique de la solution ; moins d'ions en solution et le courant passe moins bien d'où une résistance plus élevée à la corrosion, R_2 et R_3 (diamètre de boucle plus important). L'image en Fig.

III.16 présente la solution de l'acier revêtu transparente par contre pour l'acier nu corrodé la solution est saturée en produits de fer ce qui la rend plus conductrice (résistance faible).

Inversement à R les pseudo-capacités, Q_1 et Q_2 , sont faibles et c'est lié à la faible surface active des défauts.

Echantillon	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	N	R_3 ($\Omega.cm^2$)	Q_2 ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1}$)	n
Acier nu	127.3	194.6	$0.38e^{-3}$	0.66	444	$0.77e^{-3}$	0.78
Acier revêtu + défauts	6060	7150	$0.44 e^{-4}$	0.52	18070	$0.80 e^{-4}$	0.88

Tableau III.6 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.15 par le circuit équivalent.

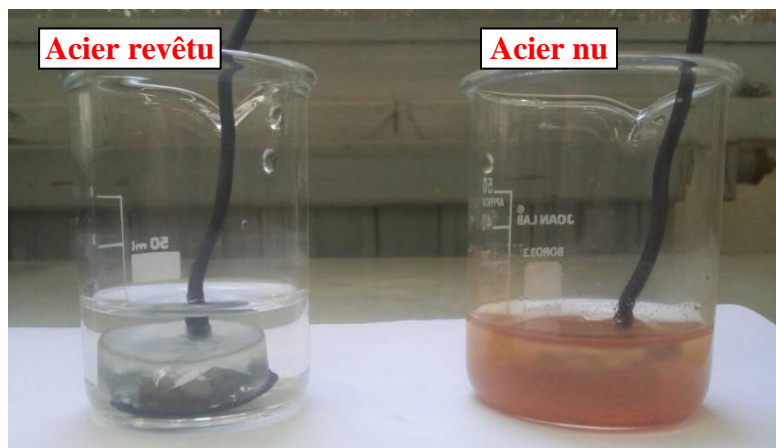


Figure III.16 : Image des solutions de l'acier revêtu et nu après 5 jours d'immersion.

III-2.2. Influence du temps sur la corrosion de l'acier revêtu

a. Courbe de polarisation

La figure III.17 présente la courbe de polarisation de l'acier revêtu + défauts à différents temps d'immersion 24h, 48h et 68h dans une solution du sol à pH 4.

Les courbes sont déplacées vers les potentiels cathodiques. Ceci peut être expliqué par la consommation rapide de l'oxygène dans le faible volume d'électrolyte. En plus, la diminution de la valeur de b_c est en accord avec l'épuisement de l'oxygène.

Les densités de courant augmentent durant les deux premiers jours puis diminuent au bout du 3^{ème} jour. Cette allure peut être expliquée par des réactions actives de dissolution de l'acier et de dégagement d'hydrogène par la suite l'épuisement de l'oxygène et la formation de produits de corrosion bloquant les sites actifs fait ralentir les réactions. Cette interprétation explique la diminution de la densité de courant de corrosion avec le temps d'immersion (Tableau III.8).

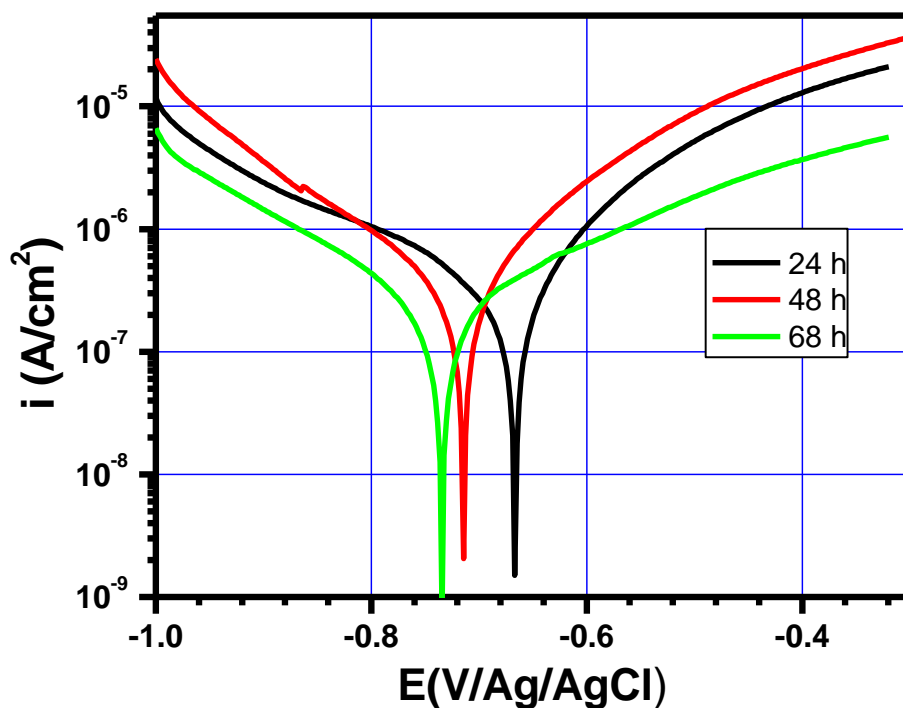


Figure III.17 : Courbe de polarisation de l'acier revêtu + défauts après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH=4.

Temps (h)	E_{corr} (V/AgCl)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
24	-0.67	-300	140	0.38	300.3
48	-0.714	-177	120	0.29	558.6
68	-0.736	-200	268	0.24	-1472.9

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier revêtu+ défauts après différents temps d'immersion, extraits des courbes de Fig. III.17.

b. Diagramme d'impédance électrochimique

La figure III.18 présente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier revêtu + défauts après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Nous remarquons un changement dans l'allure des diagrammes avec le temps ; durant les deux premiers jours le diagramme est composé de 2 boucles capacitives et au bout du troisième jour le diagramme ne présente qu'une seule boucle. Aussi une augmentation de la taille des boucles avec le temps traduit une augmentation de la résistance de polarisation. Ceci peut être expliqué comme précédemment par la formation de la couche de produits de corrosion qui isole le matériau (image b en Fig. III.19) et aussi par la consommation de l'oxygène à l'intérieur du faible volume d'électrolyte dans les défauts.

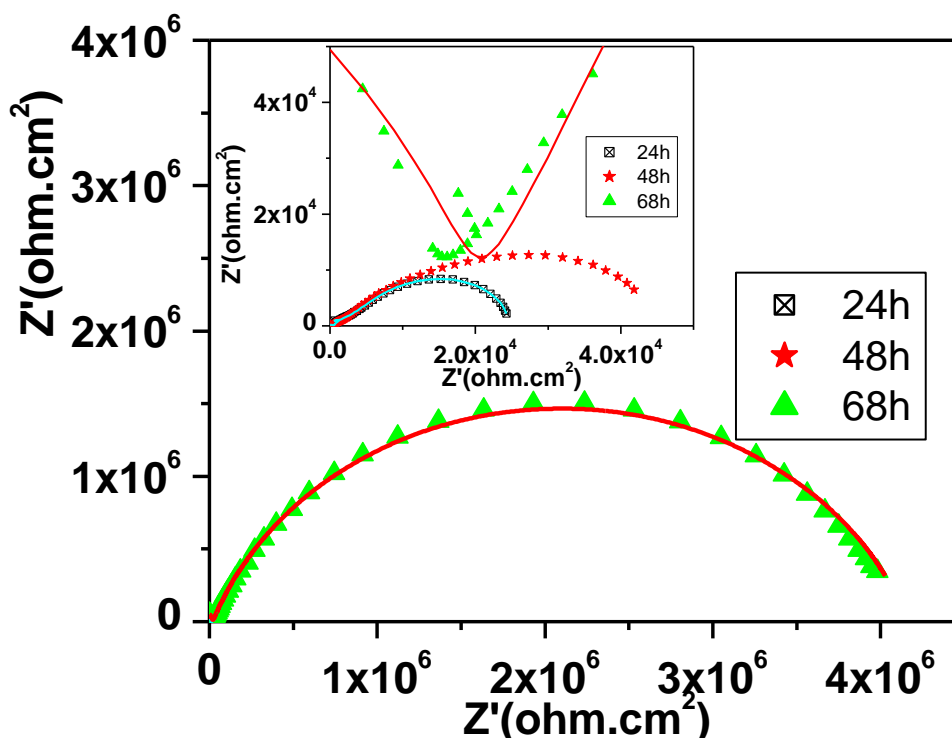


Figure III.18 : Diagramme d'impédance dans en représentation de Nyquist de l'acier revêtu + défauts après différents temps d'immersion dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

Temps (h)	R ₁	R ₂	Q ₁	n	R ₃	Q ₂	N
-----------	----------------	----------------	----------------	---	----------------	----------------	---

	$(k\Omega.cm^2)$	$(k\Omega.cm^2)$	$(\mu\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1})$		$(k\Omega.cm^2)$	$(\mu\Omega^{-1}cm^{-2}s^{-1})$	
24	6.06	7.15	44	0.52	18.07	80	0.88
48	6.06	11.01	14	0.67	23.58	110	0.68
68	58.10	268.30	78 e⁻⁶	0.88	4500.00	0.18	0.79

Tableau III.8 : Valeurs des paramètres électriques obtenus après ajustement des diagrammes de Fig. III.18 par le circuit équivalent.

En effet, au début de l'immersion, alors que les défauts du revêtement sont récents et permettent l'accès de l'électrolyte, le système métal/électrolyte présente deux boucles celle de la dissolution de l'acier et du processus de diffusion à travers le défaut. L'impédance permet de définir la capacité de la double couche méta/électrolyte Q_1 et la résistance de transfert de charge R_2 (ou de polarisation R_p) qui est une mesure directe de la vitesse de corrosion sous revêtement défectueux.

Avec le temps, l'entrée des défauts s'obstrue par les produits de corrosion (image b en Fig. III.19), la résistance des pores du revêtement augmente et la diffusion de l'oxygène devient de plus en plus difficile et le système ne laisse apparaître qu'une seule boucle sur le diagramme d'impédance. Ainsi, la résistance des pores obstrués du revêtement est très grande par rapport à la résistance de polarisation R_{tc} et le diagramme d'impédance ne présente alors qu'une seule boucle, celle caractéristique de l'interface métal/revêtement. Dans ces conditions, les seules grandeurs du système métal/revêtement sont la résistance et la capacité du revêtement.

Donc un bon revêtement qui isole la surface du métal de l'électrolyte, est caractérisé par une grande valeur de la résistance et une faible valeur de la capacité du revêtement.

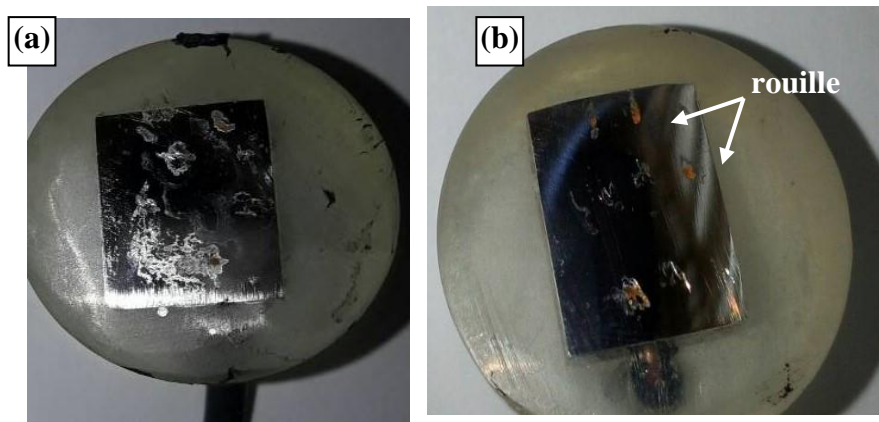


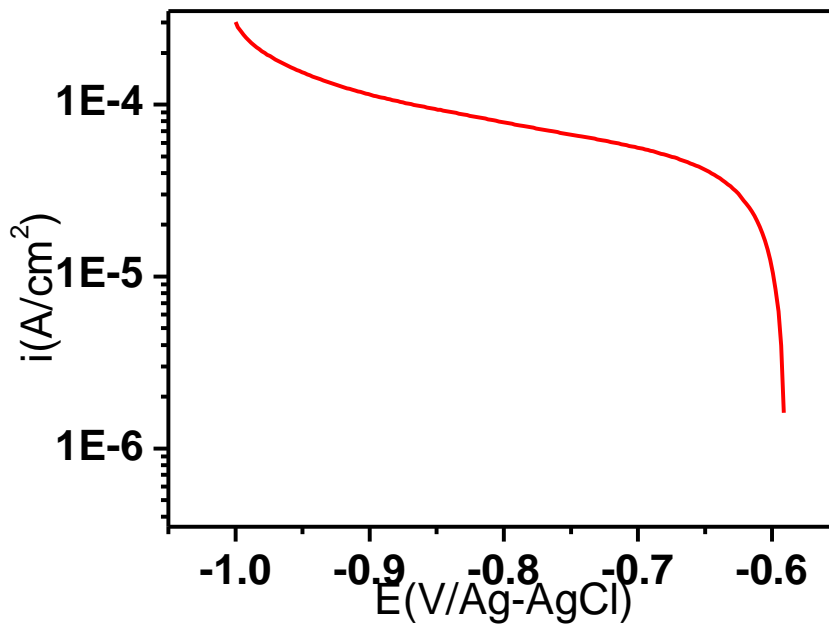
Figure III.19 : Images des échantillons après avoir enlevé le revêtement : a) 24h et b) 68h d'immersion.

III-3. Protection cathodique à potentiel imposé

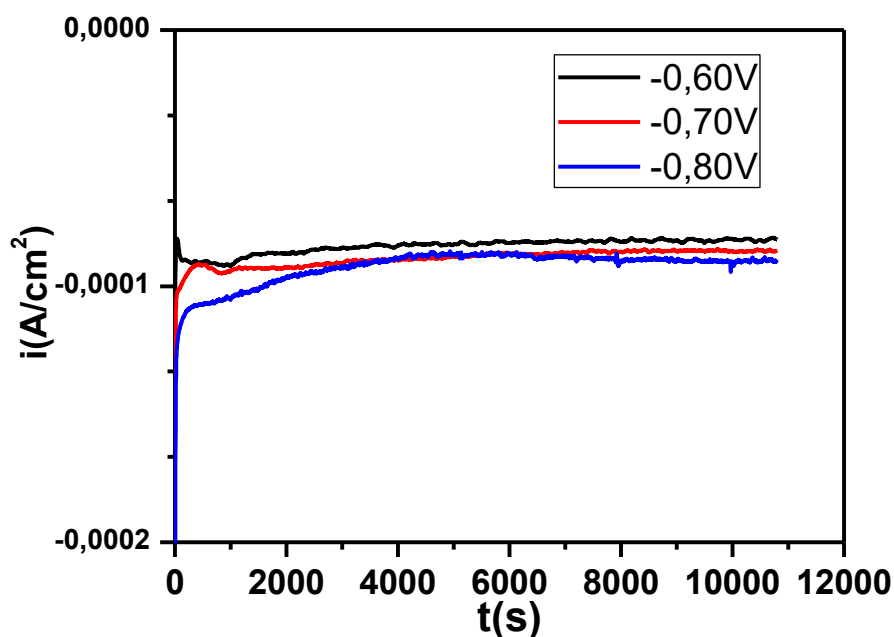
III-3.1. Influence du potentiel de protection

a. Chronoamperométrie

La figure III.20 présente la courbe chrono-ampérométrique de l'acier dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4 à différents potentiels cathodiques appliqués imposé durant 24h. Les valeurs de potentiels cathodiques ont été choisies sur le palier de diffusion de la courbe de polarisation cathodique de l'acier nu. Les densités de courant obtenues présentent des valeurs très proches (autour de la valeur du courant limite de diffusion) et qui augmentent avec le potentiel cathodique.



a)



b)

Figure III.20 : a) Branche de polarisation cathodique de l'acier nu, b) Chronoampérométrie de l'acier à différents potentiels cathodiques dans la solution de l'extrait du sol à pH = 4.

b. Courbe de polarisation après protection cathodique

La figure III.21 présente les courbes de polarisation de l'acier après 3 h de protection cathodique à différents potentiels cathodiques.

Les courbes sont déplacées vers les potentiels cathodiques ce qui indique une activation de l'échantillon. Les pentes de Tafel cathodiques ont la même valeur (Tab. III.9) indiquant un même mécanisme. Les densités de courant de corrosion, i_{corr} , augmentent avec le potentiel cathodique, ce qui est probablement dû à la corrosion par la formation de l'hydrogène.

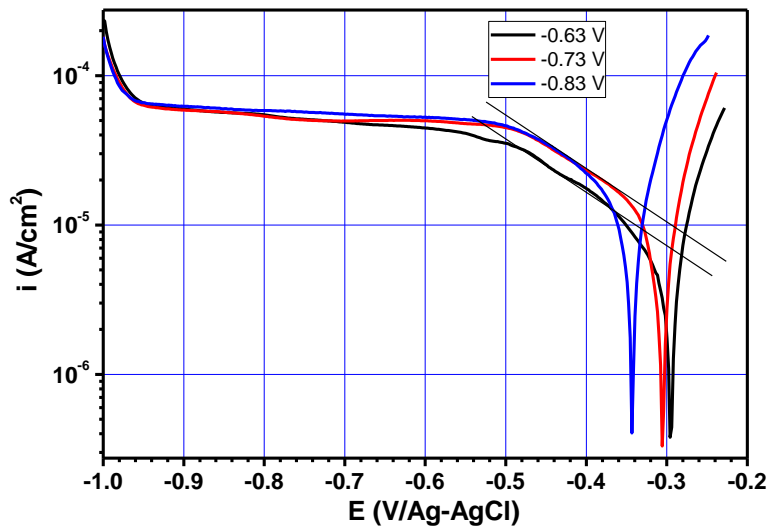


Figure III.21 : Courbes de polarisation de l’acier après 3 h de protection cathodique à différents potentiels cathodiques.

Potentiel (V/Ag/AgCl)	CE (μS/cm)	pH	E _{corr} (V/Ag/AgCl)	b _c (mV/dec)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ω.cm ²)
-0.60	548	5.4	-0.295	-310	7.90	0.05
-0.70	466	4.56	-0.305	-310	11.55	0.03
-0.80	445	4.3	-0.345	-310	15.75	0.02

Tableau III-9 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l’acier extraits des courbes de Fig. III.21.

On remarque que pour les différentes valeurs de potentiels imposés, les valeurs de densités de courant diminuent vers des valeurs plus faibles impliquant une bonne protection de l’acier, ce qui confirme les valeurs de la conductivité électrique inscrites dans le tableau ci-dessus.

III-3.2. Influence du temps de protection

a) Courbe de polarisation après protection

La figure III.22 présente les courbes de polarisation de l’acier après différents temps de protection cathodique au potentiel -0.7 V/Ag-AgCl.

Les courbes sont déplacées vers les potentiels cathodiques ce qui indique une activation de l’échantillon. Les pentes de Tafel cathodiques ont la même valeur (Tab. III.10) dans les

premières heures puis augmente ce qui indique un processus mixte au début qui devient de diffusion pure lié à la couche poreuse de produits de corrosion. Les densités de courant de corrosion, i_{corr} , augmentent avec le temps, ce qui est probablement dû au dégagement de l'hydrogène.

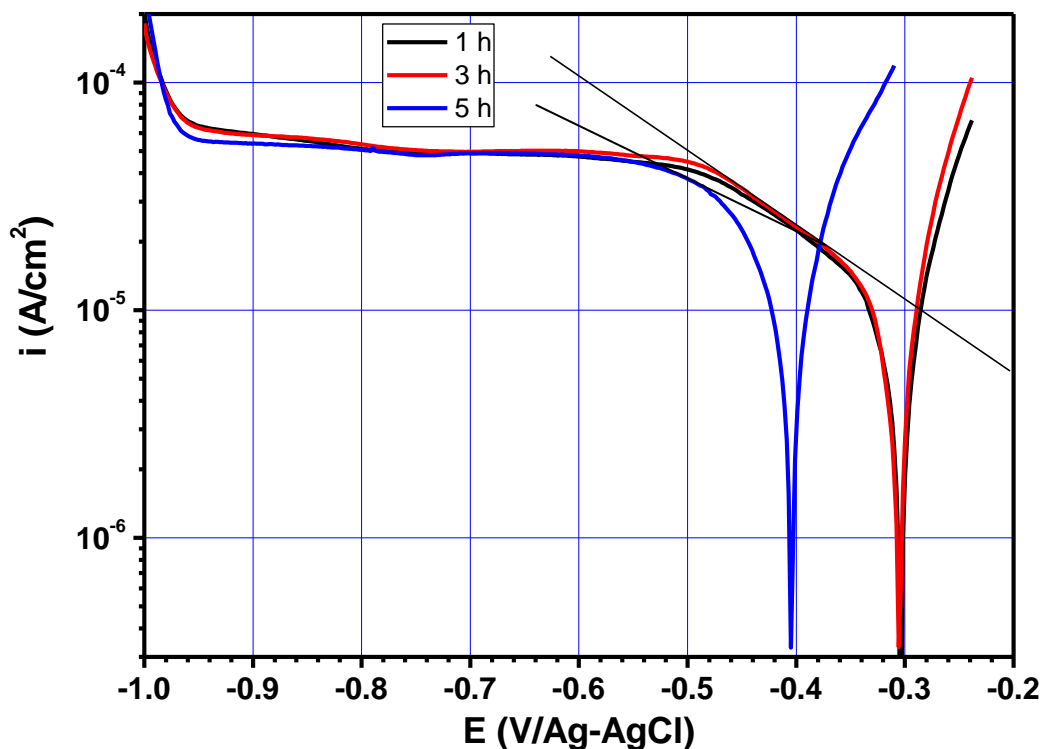


Figure III.22 : Courbes de polarisation de l'acier après différents temps de protection cathodique au potentiel -0.7 V/Ag-AgCl.

On observe que le potentiel se décale vers des valeurs plus cathodiques avec les temps alors la protection cathodique devient plus importante.

Temps (h)	CE($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
1	442	4.17	-0.305	-305	11.9	0.03
3	548	5.4	-0.305	-310	11.8	0.03
5	914	5.55	-0.405	-1130	33.29	0.01

Tableau III-10 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de Fig. III.22.

III-4. Protection cathodique plus longue

La protection cathodique pour une durée de 24h a été effectuée utilisant une source extérieure en imposant une tension de protection de 2V qui fournit une tension électrique entre l'électrode de platine (l'anode) et l'électrode en acier (la cathodique). La figure III.23 présente la courbe cathodique de l'acier et la courbe anodique du Pt pour déterminer la f.e.m du couple +100mV ($0.6+0.23+100\text{ mV}$) donc une tension qui doit être supérieure à 0.83V.

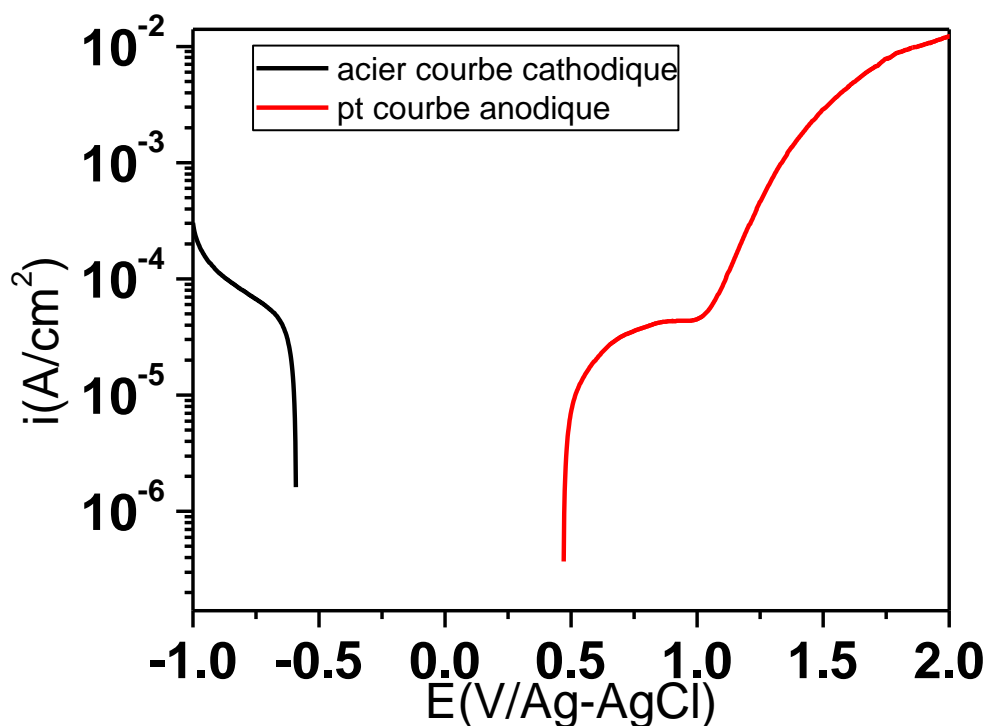


Figure III.23. Courbe de polarisation cathodique de l'acier et la courbe anodique du platine pour déterminer la valeur du potentiel à imposer.

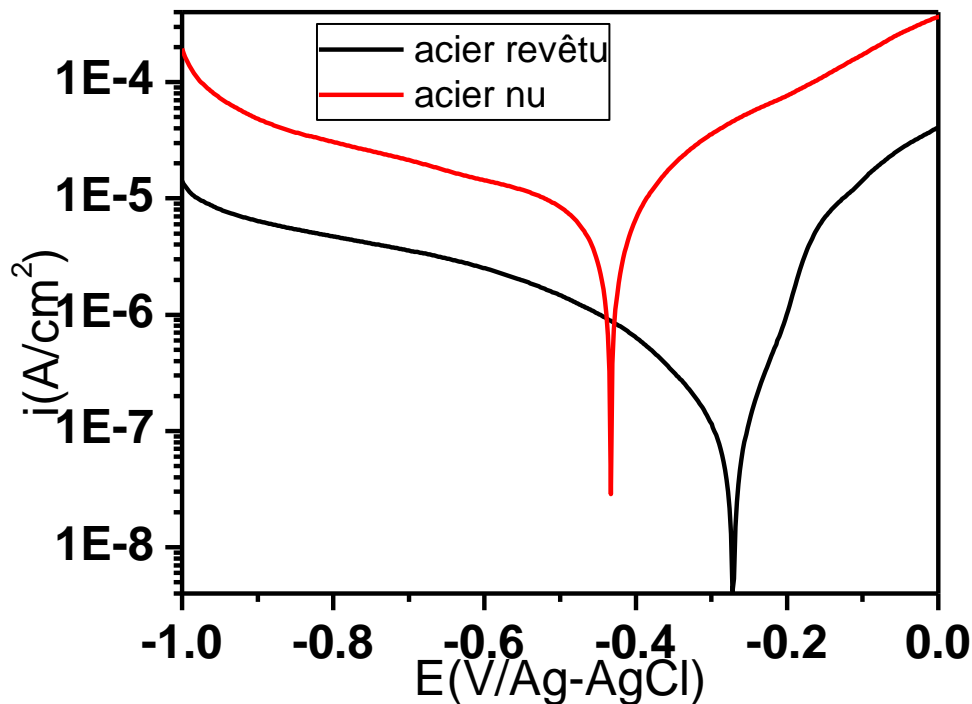


Figure III.24. Courbe de polarisation de l'acier sans et avec protection avec un potentiel de protection imposé de 2V.

D'après la figure III.24, on remarque que le potentiel de corrosion E_{corr} est plus anodique après 24h de corrosion libre qu'après 24h de protection à 2V. Par contre pour une tension 0.7 V (inférieur à la fem : 0.83 V) le potentiel de corrosion est plus négatif indiquant une corrosion de l'échantillon.

Echantillon	Tension protection (V)	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Acier nu	2	-0.430	-600	180	7.42	15.06
Acier revêtu	2	-0.273	-270	75	0.23	196.30
	0.7					

Tableau III-11 : Valeurs des paramètres électrocinétiques de l'acier extraits des courbes de

Fig. III.24.

➤ Résultats d'adsorption atomique

La spectroscopie d'adsorption atomique est utilisée pour déterminer la concentration du fer après 5 et 35 jours d'immersion. Les résultats montrent une augmentation de la concentration

du fer passant de 1.488 ppm à 1.788 ppm, pour 5 et 35 j, respectivement, indiquant une dissolution de l'acier.

Conclusion générale et perspective

L'objectif de ce travail est d'étudier la protection de l'acier au carbone par revêtement (polymère) et par protection cathodique dans une solution préparée à partir de sol sableux pris du sud Algérien par différentes techniques électrochimique stationnaires (Chronopotentiométrie, chronoampérométrie, Voltampérométrie) et transitoires (SIE), ainsi que par des techniques non électrochimique (microscope optique et électronique à balayage MO et MEB). L'effet du temps du pH, du potentiel de protection et du revêtement, ont été traités.

L'étude de l'effet du pH sur la corrosion de l'acier nu a montré que le phénomène de corrosion est accentué par le pH acide comparé au milieu neutre du fait de la valeur très cathodique de l'OCP et de E_{corr} et aussi de la valeur élevée de i_{corr} obtenue à partir des courbes de polarisation potentiodynamique. Cette dernière augmente au premier jour puis diminue pour des temps d'immersion plus long suite à la dissolution de l'acier suivie de la formation d'une couche de produits de corrosion.

Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'impédance (EIS) qui ont montré une diminution de la résistance de transfert de charge, R_{tc} (inversement à i_{corr}) en milieu acide. La diminution puis l'augmentation de cette résistance avec le temps d'immersion suggère la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier.

Dans la seconde partie l'effet protecteur du revêtement polymère a été montré par la faible valeur de i_{corr} (courbes de polarisation) et sa grande résistance R_{tc} et R_p (EIS), comparé aux valeur de l'acier nu. La diminution de i_{corr} avec le temps d'immersion est expliquée par la dissolution de l'acier suivie de l'épuisement de l'oxygène et de la formation de produits de corrosion bloquant les sites actifs dans le revêtement. Ceci est traduit par l'augmentation de la résistance de polarisation avec le temps.

La protection cathodique a permis de déplacer le potentiel de l'acier vers les valeurs très cathodiques (domaine d'immunité). Pour des potentiels plus cathodiques et des temps d'immersion plus longs, les valeurs de i_{corr} augmentent (R_p diminuent), ceci a été expliqué par la corrosion par la formation de l'hydrogène. Cette corrosion engendre la formation d'une couche de produits de corrosion plus nobles et une concentration en fer qui augmente en solution. Les observations par microscope électronique à balayage et par microscope optique, ont confirmés ces résultats.

Conclusion générale

Il est à conclure qu'une bonne corrélation est obtenue entre les différentes méthodes utilisées (électrochimiques et non électrochimiques).

Il serait plus éclairé d'étudier la corrosion et la protection pour de plus longue durée et pouvoir tracer les diagrammes d'impédance à différentes valeurs de potentiels cathodique pour différents temps de protection aussi faire des analyses EDS et DRX pour déterminer les pourcentages des éléments dans les produits formés.

[A. Dib] « Etude des Phénomènes de Transfert par la Méthode Electrochimique » Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bejaia, Algérie, (2012).

[Agostinis 2008] : Agostinis, N. «Corrosion Control of Ductile Iron Pipe with Polyethylene Encasement». In *Protecting Our Water–60 years of Service: 60th Annual WCCWA Conference and Trade Show* (Delta Regina Hotel, 23 – 26 September 2008). Ductile Iron Pipe Research Association. 2008.

[Belmokre 1998]: Belmokre K., Azzouz N., Kermiche F., Wery M., Pagetti J., *Materials and Corrosion*, (1998).

[Bashi 2003]: Bashi, S.M. , Maillah, N.F., et Radzi, M.A., members , IEEE, « cathodic protection system , National Power and Energy conference, Bangui, Malaysia, 2003

[Bouzidi 2011] : D. Bouzidi, *Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines*, mémoire Des ingénieurs, école de technologie supérieure université du Québec 2011.

[Belabbaci 2014] : Belabbaci, directeur SONATRACH. Séminaire sur les défaillances et technique de réhabilitation des pipelines , /DRC 2014.

[Ben Ali Ahmed.2009] : Ben Ali Ahmed, Synthèse et caractérisation électrochimique du poly-pyrrole, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2009, page 32-33-34-35-36-37.

[Ehsani 2011] : A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian «Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of AlCl₄ ions into graphite in basic molten salt.» *Turk J Chem*, 35 (2011), 735 – 743.

[Frédérique 2002] :Frédérique Coeuille. Revêtements polymères de canalisation de fluide : caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.

[Fiaud, 1993] : Fiaud, C., « utilisation es méthodes électrochimiques pour la mesure des vitesses de corrosion » deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).

[Gabrielli 1994, Dib 2012]:C. Gabrielli «Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances» Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994).

[Ghellai 2013] :M. Ghellai Etude sur le système de protection Cathodique PC et Maintenance de la Canalisation Multi produit ASR/ NAFTAL mémoire master, université de Tlemcen 2013.

Références bibliographiques

[Gastaudi 2006] : S. GASTAUD1, TSM numéro 6 - 2012 - 107e année.

[J. Muller.2010]:J. Muller «Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate » Thèse de Doctorat, Université de Paris Est - Créteil, France, (2010).

[Kamel 2011] : Kamel CH,Formation2de protection cathodique, département de protection cathodique/RTO **2011**.

[Mehanna 2009] : Mehanna.M. Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers. Thèse de Doctorat Insitut National Polytechnique de Toulouse France,2009.

[Monsempès 2000] : T. Monsempès «Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphteniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.» Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, (2000).

[Mameri 2016] :Mameri Sonia, evaluation de la protection cathodique de l'acier dans NaCl a 3‰ par des anodes a base de l'aluminium. Mémoire master université mouloud Mammeri tizi Ouzou . 2016.

[Ntienoue 2013].J. Ntienoue «Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens.» Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).

[Paul 1990] : Paul, S.. «Minimizing Infrastructure Corrosion ». Technical Articles Providing Total Corrosion Control Solution. Peabody, Arland Wentworth. 1976. Control of Pipeline Corrosion. Houston, Tex: National Association of Corrosion Engineers, 1990.

[Pruckner 2001] : Pruckner, F. «Corrosion and Protection of Reinforcement in Concret Measurment and Interpretation ». Vienna, University of Vienna. 2001.

[Rim-rukeh 2006] : Rim-rukeh, A. and J. Kehinde A.. Investigation of Soil Corrosivity in The Corrosion of Low Carbon Ssteel Pipe in Soil .Coll. « Rapport technique de Journal of Applied Science Research», 466-469.College of Education: Agbor (Delta State): Department of Integrated Science & Department of Chemistry, 2006.

[Ribaut 2008] : C. Ribaut «Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée.» Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, (2008).

Références bibliographiques

[Scully 1983] : Scully. J.C. Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films. Materials Science and Technology, 1983.

[Starkey R. L 1945]: Starkey R. L., Wright K.M., Anaerobic Corrosion of Iron in Soil, (1945).

[Stern (1957)] :M. Stern and A. L. Geary. J. of the Electrochemical Society, 104 (1957) 56-63.