République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique** 



Département de Métallurgie

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

Etude du comportement électrochimique de l'acier A106B d'un évaporateur de chaudière sous l'influence d'inhibiteurs de corrosion

Proposé et encadré par :

Réalisé par :

Pr. M.E.DJEGHLAL

FODIL CHERIF Youcef

Mlle. G.MAZOUZI

Promotion juin 2013

10, avenue Hacene BADI, BP.182 El-Harrach, Alger, Algérie

#### ملخص:

في هذا العمل، درسنا مقاومة التآكل للفولاذ الذي يستخدم في صناعة أنابيب مولدات البخار في الماء منزوع الأملاح المعدنية في غياب و وجود الفوسفات ثلاثي الصوديوم و الكاربو هيدرازيد كمثبطات للتآكل. و قد تم أيضا دراسة تأثير درجة الحرارة. تمت هذه الدراسة باستخدام الطرق الكهروكيميائية المستقرة : مراقبة تطور فرق الكمون بدلالة الزمن، و رسم منحنيات الاستقطاب التي تهدف الى تحديد طريقة عمل كل مثبط بالإضافة الى دراسة تأثير التركيز للحصول على الوسط الذي يمكن أن يوفر حماية جيدة ضد التآكل.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ، المياه المنزوعة المعادن، التأكل، الطرق الكهر وكيميائية، مثبط للتأكل.

#### Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié la tenue à la corrosion de l'acier A106B utilisé pour la fabrication des tubes vaporisateurs des chaudières dans l'eau déminéralisée en absence et en présence d'inhibiteurs de corrosion à savoir le carbo-hydrazide et le phosphate tri-sodique. L'effet de la température a été également étudié.

Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires : l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, et le tracé des courbes de polarisation. Le but était de déterminer le mode d'action de chaque inhibiteur, de plus, une étude de l'effet de leur concentration a été faite afin d'obtenir un milieu qui peut assurer une bonne protection contre la corrosion.

**Mots clés:** acier au carbone, eau déminéralisée, corrosion, méthodes électrochimiques, inhibiteur de corrosion.

#### Abstract:

In this work, we studied the corrosion resistance of A106B steel used in the manufacture of tubes spray boilers in deionized water in the absence and presence of corrosion inhibitors namely carbo-hydrazide and triphosphate -sodium. The effect of temperature was also studied. This study was carried out using stationary electrochemical methods: evolution of the free potential versus time plot of the polarization curves, whose purpose is to determine the mode of action of each inhibitor, in addition, a study of the effect of the concentration was made to obtain a medium which can provide good protection against corrosion.

**Key word**: Carbon steel, demineralized water, corrosion, electrochemical methods, corrosion inhibitor.

« L'oisiveté est pire que la rouille, Elle use plus que le travail. »

Pat L. WOLF

# Remerciement

Je remercie tout d'abord ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la foie, la volonté et le courage afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.

Ecrire cette première page c'est le moment que tout étudiant attend. Pour moi ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en évènements scientifiques et culturels.

Je souhaiterais remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :

Je tiens à remercier vivement Mr. M.E.DJEGHLAL mon encadreur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse, pour le travail qu'il a accompli, son soutien et surtout de m'avoir donné l'occasion de faire ce travail dans un contexte agréable.

Mlle MAZOUZI Ghania qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et me conseiller tout au long de la réalisation de ce travail par sa disponibilité et son immense savoir-faire.

Je remercie les membres du jury : Mr K.ABADLI pour avoir accepter la présidence du jury de soutenance et les examinateurs Mr E.SALHI et Mr M.BOUABDALLAH pour avoir pris part au jury.

Mes sincères remerciements et profonde gratitude à Mr. SIFI Ouahid et Mr.DJERAF Sofiane, pour m'avoir dirigé et soutenu tout au long de ce travail.

Mon grand respect pour tous les gens de SNC LAVALIN pour leur chaleureux accueil au sein de la centrale électrique de Hadjret Ennous, pour leur immense dévouement et leurs aides techniques et scientifiques.

Je tiens à remercier également les gens du Laboratoire de corrosion du CRD (Boumerdes) qui m'ont permis d'effectuer les essais électrochimiques.

Mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à ma formation depuis mon jeune âge, et aux enseignants du département de métallurgie, qu'ils trouvent dans ce mémoire le bien de ce qu'ils m'ont appris.

# Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail, ainsi que mon ingéniorat, aux meilleurs parents qui soient, pour leur sourire, bonté, générosité et soutien dans tout ce que j'entreprends.

A mes frères et sœurs, à ma chère grand-mère...

A toute ma grande famille...

Tout particulièrement à Mr. Mohamed BENBRAIKA.

A tous mes amis : Hamada, Nasrreddine, Ali, Sofiane, Bilal, Tariq, Walid, Amir, Abdekrim, Chafik, Abdelhafid, Mohamed, , Amar, Moussa, Ilyas, Adda, Fatiha, Khawla, Ibtissem, Imene ...

A ami SALAH

A tous mes collègues de polytech, de Bouraoui et de Gouraya...

### Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Présentation de la centrale à cycle combiné de Hadjret-Ennous	•
I.1. Historique de la centrale électrique de Hadjret-Ennous	3
I.2. Principe de fonctionnement de la centrale	4
I.2.1. Traitement de l'eau de mer	5
I.2.1.1. Composition de l'eau de mer	5
I.2.1.2. Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse ou dessalement membranaire	6
I.2.2. Chaudière de récupération	7
I.2.2.1. Les échangeurs de chaudière	7
I.2.2.2. Les ballons de Chaudière	8
I.2.3. Turbines à gaz et à vapeur	8

### Chapitre II : Généralités sur les aciers au carbone

II.1. Introduction	9
II.2. Généralités	9
II.2.1. Définition des aciers	9
II.2.2. Le diagramme Fer-Carbone	9
II.3. Les aciers au carbone	. 10
II.3.1. Définition des aciers au carbone	. 10
II.3.2. Aciers au carbone à structure ferrito-perlitique	. 11
II.3.2.1. La ferrite	. 11
II.3.2.2. La perlite	. 11
II.4. Les sous-familles des aciers au carbone	. 11
II.4.1. Les aciers doux	. 11
II.4.2. Les aciers à moyenne teneur en carbone	. 12

II.4.3. Les aciers à forte teneur en carbone	
II.5. Composition chimique effective des aciers au carbone	12
II.5.1. Le fer	
II.5.2. Le carbone	
II.5.3. Effet des éléments d'alliages sur les aciers	

## Chapitre III : Phénomène de corrosion dans les chaudières

III.1.Définition de la corrosion	. 14
III.2. Principaux facteurs de la corrosion	. 14
III.3. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique	. 15
III.3.1. Potentiel d'équilibre	. 15
III.3.2. Polarisation et surtension d'une électrode	. 16
III.3.3. Equation de Butler-Volmer	. 17
III.3.4. Diagramme de Pourbaix	. 17
III.3.5. Passivité des métaux	. 18
III.3.6. Vitesse de corrosion	. 19
III.4. Les formes de corrosion rencontrées dans les chaudières	. 20
III.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée	. 20
III.4.2. Corrosion par piqûres	. 20
III.4.3. Corrosion – Erosion	. 21
III.4.4. Cavitation	. 21
III.4.5.Corrosion par fatigue	. 22
III.4.6. Corrosion intergranulaire	. 22
III.4.7. Corrosion acide	. 22
III.4.8. Corrosion caustique	. 23
III.4.9. L'attaque par l'oxygène	. 23
III.4.10. Fragilisation par l'hydrogène	. 23

III.5. Autres phénomènes rencontrés dans les chaudières	. 24
III.5.1. Entartrage des chaudières	. 24
III.5.2. Moussage et primage	. 24
III.6. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	. 25
III.6.1. Définition d'un inhibiteur	. 25
III.6.2. Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs	. 25
III.6.3. Les classes d'inhibiteurs	. 26
III.6.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	. 26
III.6.3.2. Mécanismes d'action électrochimique	. 26
III.6.3.3. Les mécanismes d'interface et principes d'action	. 27

## **Chapitre IV : Techniques d'études et conditions expérimentales**

IV.1. Introduction	. 29
IV.2. Caractérisation métallographique	. 29
IV.2.1. Présentation de l'échantillon	. 29
IV.2.2. Préparation micrographique de l'échantillon	. 30
IV.2.3. Analyse au microscope optique	. 31
IV.2.4. Analyse d'image	. 31
IV.3. Etude électrochimique de corrosion	. 32
IV.3.1. Méthode électrochimique	. 32
IV.3.1.1. Suivi de potentiel libre $E = f(t)$	. 32
IV.3.1.2. Courbe de polarisation potentiostatique $i = f(E)$	. 33
IV.3.1.3. Méthode de détermination des vitesses de corrosion	. 33
a) Méthodes des droites de Tafel	. 34
b) Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)	. 35
IV.3.1.4. Pouvoir protecteur des films formés	. 36
IV.3.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux pour les mesures électrochimiques	. 36

IV.3.2.1. Préparation de l'électrode de travail	
IV.3.2.2.Milieu électrolytique	37
IV.3.2.3. Formulations inhibitrices	38
IV.3.3. Montage expérimental pour les essais électrochimiques	40
IV.3.4. Conditions des essais électrochimiques	42

## Chapitre V: Résultats et interprétations

V.1. Observation métallographique
V.2. Caractérisation électrochimique
V.2.1. Comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée 44
V.2.1.1. Evolution du potentiel d'abandon dans l'eau déminéralisée à 25°C 44
V.2.1.2. Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à 25°C 45
V.2.1.3. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'Acier A106B dans l'eau déminéralisée
V.2.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée en présence d'inhibiteurs de corrosion
V.2.2.1. Influence du Phosphate tri-sodique (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) sur le comportement de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée
V.2.2.2. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec une concentration de 3 ppm du phosphate tri-sodique
V.2.2.3. Influence de l'Elimin-ox (CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ) sur le comportement de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée
V.2.2.4. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée en présence de 15 ppm d'Elimin-ox <b>59</b>
V.2.3. Etude comparative de l'efficacité inhibitrice pour les deux composés

Conclusion générale	64
Références bibliographiques	66

# Liste des figures

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une centrale à cycle combiné	. 4
Figure I.2 : principe de l'osmose et de l'osmose inverse	. 6
Figure I.3 : Description d'un module spiralé d'osmose inverse	. 6
Figure I.4 : Principaux échangeurs d'une chaudière de récupération	. 7
Figure I.5: Vue générale de la première tranche de la centrale électrique	. 8
Figure II.1: Diagramme métastable Fer-carbone	10
<b>Figure III.1:</b> Diagramme potentiel – pH du fer ( $T=25^{\circ}C$ )	18
Figure III.2: Représentation d'une courbe de polarisation pour un métal passivant	18
Figure III.3: Corrosion uniforme	20
Figure III.4: Corrosion par piqûre	20
Figure III.5: Corrosion-Errosion	21
Figure III.6: les différentes étapes d'attaque par cavitation	21
Figure III.7: Corrosion par fatigue	22
Figure III.8: Corrosion intergranulaire	22
Figure III.9: Corrosion caustique	23
Figure III.10: Phénomène d'entartrage des tubes de chaudières	24
Figure III.11: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à présence d'un inhibiteur de corrosion	la <b>27</b>
Figure IV.1: Technique de découpage	30
Figure IV.2 : Microscope métallographique OPTIKA M-789	31
Figure IV.4 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	33
Figure IV.5: détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	34
Figure IV.6 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation	35
Figure IV.7 : Représentation schématique de la préparation de l'électrode de travail	36

Figure IV.8 : Fiche technique du Phosphate de sodium	38
Figure IV.9 : Fiche technique de l'Elimin-ox	39
Figure IV.10: Montage expérimental d'une cellule électrochimique	41
<b>Figure V.1</b> : Microstructure de l'acier A106 grade B ayant subi une attaque chimique avec o Nital 2 % avant immersion dans le milieu corrosif	du 43
<b>Figure V.2</b> : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier A106B en fonction du temps dans l'eau déminéralisée à 25°C	44
Figure V.3 : Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à 25°C	45
<b>Figure V.4</b> : Courbes de polarisation $\mathbf{i} = \mathbf{f} (\mathbf{E})$ de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes températures (25°C, 40°C, 65°c et 90°C)	46
<b>Figure V.5</b> : Courbes de polarisation <b>log i = f (E)</b> de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes températures	e <b>47</b>
<b>Figure V.6:</b> Evolution du potentiel libre de l'acier A106B immergé dans l'eau déminéralisé à différentes concentrations de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ie <b>49</b>
<b>Figure V.7:</b> Courbes de polarisation $\mathbf{i} = \mathbf{f}(\mathbf{E})$ de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50
<b>Figure V.8:</b> Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	e 50
<b>Figure V.9 :</b> Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 3ppm de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à différentes températures	54
<b>Figure V.10 :</b> Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 3 pp de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à différentes températures	m 54
<b>Figure V.11:</b> Evolution du potentiel libre de l'acier A106B immergé dans l'eau déminéralis à différentes concentrations d'Elimin-ox	sée 56
Figure V.12 : Courbes de polarisation $\mathbf{i} = \mathbf{f} (\mathbf{E})$ de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox	56
<b>Figure V.13 :</b> Courbes de polarisation <b>log i = f (E)</b> de l'acier A106B dans l'eau déminéralis à différentes concentrations d'Elimin-ox	ée 57
<b>Figure V.14 :</b> Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 15 ppm d'Elimin-ox à différentes températures	59

Figure V.15 : Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec	
15 ppm d'Elimin-ox à différentes températures	60
Figure V.16: Solubilité de l'oxygène en fonction de la température dans l'eau déminéralisée	e 61
Figure V.17 : Comparaison du courant de corrosion en fonction du milieu et de la température	61
Figure V.18: Comparaison du pouvoir protecteur des deux inhibiteurs en fonction de la température	62

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Fiche technique du Projet de la centrale	. 3
<b>Tableau I.2 :</b> Analyse d'une eau de la mer méditerranée	. 5
Tableau III.1 : Les principaux facteurs de corrosion	14
Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier A106B en % massique	29
Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques de l'acier A106B	29
Tableau IV.3: Propriétés physico-chimique de l'eau déminéralisée	37
<b>Tableau V.1</b> : Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau   déminéralisée à 25°C	46
<b>Tableau V.2:</b> Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau   déminéralisée à différentes températures	48
<b>Tableau V.3 :</b> Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eaudéminéralisée à différentes concentrations de Na3PO4	52
<b>Tableau V.4 :</b> Variation du pH de la solution en fonction de la concentration du phosphate   tri-sodique à 25°C	52
<b>Tableau V.5 :</b> Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eaudéminéralisée avec 3 ppm Na3PO4 à différentes températures	55
<b>Tableau V.6 :</b> Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau   déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox	58
<b>Tableau V.7 :</b> Variation de la quantité de l'oxygène dissout dans la solution en fonction de lconcentration d'Elimin-ox ( $H_6N_4CO$ ) à 25°C	la <b>58</b>
<b>Tableau V.8 :</b> Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau   déminéralisée avec 15 ppm d'Elimin-ox à différentes températures	60
<b>Tableau V.9 :</b> Résultats des tests électrochimiques pour les deux concentrations optimales d'inhibiteurs à 25°C et 90°C	61

# Introduction générale

Les eaux, lors de leur utilisation dans les échangeurs (Evaporateur et surchauffeur) de chaudière peuvent causer un certain nombre de problèmes tels que la corrosion et l'entartrage. Ces phénomènes peuvent entraîner une baisse de l'efficacité énergétique de la centrale, des pertes économiques importantes, des ruptures et des explosions qui mettent en péril la durée de vie de l'installation. Les désordres constatés dans ces échangeurs véhiculant de l'eau sont essentiellement liés à sa composition, à son pH, à sa température mais également à la nature du matériau et aux conditions d'exploitation du système.

Afin de réduire, voire supprimer ces problèmes, les eaux de chaudières sont couramment traitées de façon à éviter l'entartrage et la corrosion. En plus de traitement préalable de l'eau (Déminéralisation), il est souvent indispensable d'adjoindre un traitement chimique au moyen de produits de conditionnement anticorrosion.

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

Dans cette étude, des formulations d'inhibiteurs ont été utilisés, le choix de ces composés est justifié par le fait que ces produits sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les chaudières de la centrale électrique de Hadjret En Nouss.

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement à la corrosion d'un acier au carbone de nuance ASTM 106B utilisé pour la fabrication des tubes vaporisateurs de la chaudière de récupération.

Ce travail est divisé en cinq (05) chapitres :

Le premier est consacré à une présentation générale de la centrale à cycle combiné de Hadjret En Nouss, avec une explication de son principe de fonctionnement et ses principaux constituants.

Le second chapitre présente des généralités sur les aciers au carbone qui sont très utilisés dans la fabrication des différents échangeurs de la chaudière de récupération, dont plus de 80% de tubings (pipe) véhiculant l'eau dans la chaudière sont fabriqués en acier au carbone.

Le phénomène de corrosion dans les chaudières a été cité dans le troisième chapitre avec une explication des notions et mécanismes électrochimiques, différents types de corrosion, et la lutte contre ce phénomène par l'utilisation des inhibiteurs.

Le matériau étudié, le milieu d'essai, et les formulations inhibitrices utilisées sont décrits dans le quatrième chapitre, le dispositif expérimental et le protocole retenu pour la caractérisation métallographique et les mesures électrochimiques sont également précisées.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le cinquième chapitre qui est scindé en deux préoccupations :

- D'une part, optimiser les concentrations des deux composés dans la formulation, et apporter une contribution à la connaissance de leur mécanisme d'action, de même, l'efficacité inhibitrice de chaque composé a été caractérisée.
- Et d'autre part, décrire le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée sous l'effet de la température avec et sans inhibiteurs.

Nous avons dans la conclusion générale un résumé de l'ensemble des résultats obtenus avec proposition de quelques perspectives.

# Chapitre I

Présentation de la centrale électrique de Hadjret-Ennous

#### I.1. Historique de la centrale

La centrale thermique à cycle combiné de Hadjret Ennous est située dans le nord Algérien dans la wilaya de Tipaza, elle a été réalisée par la société « SKH SPA » en Décembre 2006 et elle est rentrée en exploitation officielle en juin 2009.

« SKH SPA » Shariket Kahraba Hadjret En Nouss est une société par actions créée en partenariat entre les sociétés : Algerian Utilities International Limited « AUIL » (elle-même étant créée par SNC LAVALIN - Canada & MUBADALA Development Company - Emirats Arabes Unis), Algerian Energy Company « AEC », SONELGAZ et Holding SIP (Sonatrach Investissement et Participations).

L'objet social de SKH était la réalisation de la Centrale à Cycle Combiné de Hadjret En Nouss (Wilaya de Tipaza), et actuellement a pour objet son exploitation, sa maintenance et la commercialisation de l'électricité produite. Cette Centrale a une puissance de 1227 MW et une capacité annuelle de production d'environ 9900 GWh.

L'énergie produite est destinée en totalité au renforcement du réseau électrique national et a fait l'objet d'un Contrat de conversion du gaz en énergie électrique conclu entre SKH et les sociétés SONELGAZ Distribution d'Alger « SDA », SONELGAZ Distribution Centre « SDC », SONELGAZ Distribution Est « SDE » et SONELGAZ Distribution Ouest « SDO » [1].

Constructeur et opérateur	SNC LAVALIN CONSTRUCTORS INTERNATIONAL INC. « SLCI »		
Type de centrale	Cycle combiné en Single Shaft		
Puissance totale	3 x 409 MW		
Source de refroidissement	Eau de mer.		
Combustible principal	Gaz naturel de Hassi R'Mel		
Combustible de secours	GASOIL		
Evacuation d'énergie	A travers un avant poste blindé 400 KV Vers le Poste d'El Affroun		
Durée du contrat d'exploitation par SNC LAVALIN « SLCI »	20 Ans		

Tableau I.1: Fiche technique du Projet de la centrale [1].

#### I.2. Principe de fonctionnement de la centrale

Une centrale à cycle combiné qui est appelée souvent « centrales à co-génération» comprend deux étapes de production d'énergie à savoir : les gaz d'échappement résultant de la combustion de gaz naturel actionnent une première turbine appelée turbine à gaz, couplée à un alternateur. En deuxième étape, la chaleur de ces gaz d'échappement (Environ 600°C) est récupérée dans une chaudière où l'eau se transforme en vapeur.

Cette vapeur actionne une deuxième turbine, appelée turbines à vapeur, reliée à un autre alternateur. En sortie de turbine, la vapeur est dirigée vers le condenseur dans lequel circule de l'eau froide qui permet de transformer la vapeur en eau. Cette eau retourne vers la chaudière de récupération ou elle est de nouveau transformée en vapeur, et le cycle recommence [2].

Ainsi, dans un cycle combiné, avec la même quantité de combustible, il y a une double production d'électricité et donc un rendement beaucoup plus important : soit environ de 57 % à 35 % pour une centrale classique.

Dans de nombreux cas, les turbines à gaz et à vapeur sont standardisées. Pour un cycle combiné ces deux machines doivent être compatibles. Comme elles sont couplées thermiquement par la chaudière de récupération, le rôle de celles-ci dans la détermination de l'ensemble est primordial pour l'optimisation du cycle [2].



Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une centrale à cycle combiné [3].

#### I.2.1. Traitement de l'eau de mer

Comme toutes les centrales électriques dans le monde, l'eau de mer est une composante déterminante dans le fonctionnement de la centrale électrique. En effet l'eau de mer est utilisée en grande quantité pour le refroidissement des équipements de la centrale. Ces eaux ne subissent ni traitement ni transformation au cours des procédures d'utilisation à l'exception d'une élévation de température uniforme et constante [4].

De plus au niveau des centrales, les eaux de mer sont utilisées pour l'alimentation de la station de dessalement pour avoir de l'eau dessalée (déminéralisée) nécessaire pour :

- l'alimentation de la chaudière (Production de vapeur).
- la production de l'eau déminéralisée.
- l'usage quotidien des agents (douche, toilette, lavage...).

Un excellent contrôle de la composition chimique de l'eau des chaudières est indispensable pour maintenir l'efficacité énergétique et l'intégrité des systèmes générateurs de vapeur et de chaleur [4].

#### I.2.1.1. Composition chimique de l'eau de mer

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates...).

La salinité moyenne de l'eau de mer est de l'ordre de 35 g/l, cependant cette valeur varie fortement selon les régions et la saison : Mer méditerranée : 36 à 39 g/l et sa conductivité de à 22°C est de 0,55 S/cm avec un pH de 8,1.

Paramètre	Valeur (mg/l)	Paramètre	Valeur (mg/l)
$\mathbf{Ca}^+$	449	Cl	21555
$\mathrm{Mg}^+$	1 387	F	2
Na <sup>+</sup>	12 182	Br	65
$\mathbf{K}^+$	418	SiO <sub>2</sub> .	8
Sr <sup>+</sup>	13	Résidu sec à 180°C	39 358
HCO <sub>3</sub> -	158	СОТ	10
$SO_4^-$	3 200	TDS	39 437

Tableau I.2 : Analyse d'une eau de la mer méditerranée [4]:

# I.2.1.2. Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse ou dessalement membranaire

Le dessalement de l'eau de mer nécessite d'abord un prétraitement très poussé pour éviter le dépôt de matières en suspension sur les membranes qui conduirait très rapidement à une diminution des débits produits.

Il est nécessaire de retenir toutes les particules de dimension supérieure à 10 à 50  $\mu$ m selon le type de module d'osmose inverse. Ceci est réalisé à l'aide d'une préfiltration grossière puis d'une filtration sur sable pour éliminer les matières en suspension les plus grosses. Puis, un traitement biocide et une acidification sont nécessaires pour éviter le développement de micro-organismes sur la membrane. Enfin, une filtration sur cartouches permet de retenir les particules de taille de l'ordre de quelques dizaines de micromètre qui n'ont pas été retenues par le filtre à sable.

La pompe haute pression permet ensuite d'injecter l'eau de mer dans le module d'osmose inverse dans lequel se trouve la membrane. Les sels et les micro-organismes sont retenus par cette dernière. Ce procédé nécessite toutefois un traitement de l'eau en amont.

La membrane est constituée d'une surface plane, dont la perméabilité est sélective. Son objectif principal est d'éliminer le sel. Elle assure également la rétention des composants indésirables dans l'eau (micro algues, bactéries, certains virus, microorganismes, micropolluants), supprime la turbidité (eaux troubles), limite les sous-produits de désinfection et permet la production d'une eau épurée [5].



# Figure I.2 : principe de l'osmose et de l'osmose inverse [5].

**Figure I.3 :** Description d'un module spiralé d'osmose inverse [5].

#### I.2.2. Chaudière de récupération

Une chaudière à vapeur ou générateur de vapeur est un appareil destiné à produire une certaine quantité de vapeur à une pression et à une température déterminées.

Une chaudière de récupération de chaleur est utilisée pour récupérer la chaleur qui serait autrement perdue dans l'échappement d'une turbine à gaz. Cette chaleur est alors utilisée pour générer de la vapeur qui fait fonctionner la turbine à vapeur [6].

#### I.2.2.1. Les échangeurs de chaudière

Le transfert de chaleur dans une chaudière se fait dans un ensemble d'échangeurs [6]:

#### a) L'économiseur

Il est le dernier échangeur sur le trajet des fumées. Son but est d'élever la température de l'eau d'appoint au ballon basse pression jusqu'à des valeurs proches à la température de saturation, tout en s'assurant de ne pas commencer la vaporisation avant le ballon de vapeur.

#### b) L'évaporateur ou vaporisateur

Il est le seul échangeur du dispositif qui n'élève pas la température du fluide, sa fonction fondamentale est celle d'assurer le changement de phase de l'eau, de liquide à vapeur, à travers un circuit de circulation naturelle.

#### c) Le surchauffeur

Il est généralement situé sur le parcours de fumées entre la sortie du foyer et l'économiseur, il ne reçoit que de la vapeur plus ou moins sèche, à laquelle il ajoute de la chaleur. Son but est, pour les turbines, d'améliorer leur rendement global tout en préservant de l'érosion pour leurs ailettes, puisque aucune présence de gouttelettes d'eau n'est possible dans la vapeur surchauffée .Pour les réseaux de grande longueur, la vapeur surchauffée réduit ou évite la présence de condensats qui ne peuvent se former que si la vapeur est saturée.



Figure I.4 : Principaux échangeurs d'une chaudière de récupération [6].

#### I.2.2.2. Les ballons de Chaudière

La chaudière de récupération comporte trois étages de pression : Basse, Moyenne et haute pression qu'on les appelle Ballons, dont lequel règne un équilibre eau-vapeur. Ces ballons assurent un certain relai entre les différents échangeurs et leur états (pression, température, niveau, ...etc.), car ils sont garants du bon fonctionnement de la chaudière de récupération [6].

#### I.2.3. Turbines à gaz et à vapeur

La production d'électricité dans une centrale à cycle combiné commence par la combustion de gaz naturel dans la chambre de combustion d'une turbine à gaz. Les gaz de combustion chauds entraînent la turbine.

Celle-ci est couplée à un alternateur qui produit de l'électricité une première fois. Un transformateur élève la tension de l'électricité avant que celle-ci ne soit injectée dans le réseau de transport.

Les gaz de combustion quittent la turbine à gaz et aboutissent dans la chaudière de récupération. Ils servent à chauffer la tuyauterie dans laquelle circule de l'eau qui sera transformée en vapeur sous l'effet de la chaleur. Les gaz de combustion s'échappent ensuite par une cheminée.

À son tour, la vapeur chaude entraîne une turbine à vapeur couplée à un alternateur. De l'électricité est ainsi produite une deuxième fois [7].



Figure I.5: Vue générale de la première tranche de la centrale électrique de Hadjret-Ennous.

# **Chapitre II**

# Généralités sur les aciers au carbone

#### **II.1. Introduction**

La place privilégiée qu'occupe aujourd'hui l'acier dans de multiples secteurs de l'industrie est justifiée par plusieurs raisons, notamment l'abondance relative des minerais et la maitrise des techniques et couts de production. De plus un choix judicieux d'éléments d'alliages et de traitements thermiques permet de conférer à l'acier une large gamme de propriétés.

Les tubes de la chaudière véhiculant l'eau et la vapeur sont en général constitués d'acier de construction au carbone qui possède de bonnes propriétés technologiques : se prêter bien au formage, à l'usinage et au soudage [8].

#### II.2. Généralités

#### II.2.1. Définition des aciers

Selon le dictionnaire ROBERT, un acier est un « alliage de fer et de carbone (moins de 1,5%) auquel on donne, par traitement mécanique ou thermique, des propriétés variées (malléabilité, résistance...) ».

Selon la norme NF EN 10020, « on appelle acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant, sa teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et il contient d'autres éléments ; un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte » [9].

#### II.2.2. Le diagramme Fer-Carbone

Si l'on se limite aux états d'équilibre métastable, dans lesquels le carbone ne se présente jamais sous formes de graphite, les alliages fer-carbone sont représentés à la pression ordinaire par le diagramme d'équilibre de la Figure II.1.

Ce diagramme est caractérisé essentiellement :

- ✓ En ce qui concerne la solidification, par l'existence de deux solutions solides distinctes, la solution solide (ferrite) et la solution solide (austénite), et d'un composé défini Fe<sub>3</sub>C (cémentite), donnant avec l'austénite un eutectique.
- ✓ En ce qui concerne les transformations à l'état solide, par la transformation au refroidissement entre 1500 et 1400°C de la solution solide delta (δ) en solution solide gamma (γ), puis la transformation entre 1140 et 700°C de la solution solide gamma (γ) avec, selon la teneur en carbone, apparition de Fe<sub>3</sub>C ou d'une nouvelle solution solide Alpha (α) (ferrite), et finalement formation, à partir de l'austénite résiduelle, d'un eutectoïde (perlite) de ces deux constituants [9].



Figure II.1: Diagramme métastable Fer-carbone [9].

#### II.3. Les aciers au carbone

#### II.3.1. Définition des aciers au carbone

On définit par aciers au carbone, des aciers de haute qualité élaborés avec un soin particulier, en général au four à arc et calmés au silicium dont la teneur en carbone peut aller de 0,005 à 1,3%. Caractérisés par une faible pénétration de trempe, ils peuvent être considérés comme les représentants classiques des aciers fins.

Les aciers au carbone représentent environ 90 % en volume de l'acier utilisé. Les aciers au carbone occupent une place privilégiée dans tous les secteurs industriels dans notre pays; ils sont souvent destinés à la production, au transport et stockage des produits pétroliers et de gaz naturel, des ponts, des conteneurs, des poutres, des tôles de Châssis de voiture...etc.

Vu ces applications, les exigences principales aux aciers au carbone sont: résistance mécanique élevée, ductilité/ténacité élevée, et soudabilité [10].

#### II.3.2. Aciers au carbone à structure ferrito-perlitique

La très grande majorité des aciers d'usage générale est livrée et employée à l'état férritoperlitique. Ceci signifie qu'ils sont constitués de grains de ferrite juxtaposés avec des grains de perlite - agrégat, constitué lui-même de particules de ferrite et de particule de carbure de fer Fe<sub>3</sub>C [11].

#### II.3.2.1. La ferrite

La ferrite est constituée essentiellement de fer  $\alpha$  qui ne peut contenir en solution solide d'insertion qu'au maximum 0,02 % de carbone, vers 725 °C, et encore bien moins à plus basses températures.

Par contre, ce fer  $\alpha$  est susceptible d'admettre en solution solide de substitution des éléments d'alliages tels que Mn, Si, Ni, Cu ..., ou des impuretés comme P. Par effet de solution solide, tous ces éléments vont engendrer un durcissement de la ferrite.

#### II.3.2.2. La perlite

La perlite contient pratiquement tout le carbone de ces aciers sous forme de carbures précipités. L'agrégat perlitique est ainsi constitué d'une juxtaposition de petites particules de ferrite et de carbure. Ces particules sont d'autant plus fines que cette perlite s'est formée :

• à partir d'une austénite à grains fins.

• au cours d'un refroidissement relativement rapide dans son domaine de formation.

L'accélération du refroidissement, en affinant la taille des constituants formés, augmente très sensiblement la dureté et donc les performances mécaniques de résistance de l'acier [11].

#### II.4. Les sous-familles des aciers au carbone

Les aciers au carbone se divisent en trois sous-familles: les aciers doux, les aciers à moyenne teneur en carbone et les aciers à forte teneur en carbone.

#### II.4.1. Les aciers doux

Dans tous les aciers, ce sont les aciers à faible teneur en carbone qui sont produits en plus grand nombre. Généralement, ces aciers contiennent moins de 0,25 % de carbone environ, sont insensibles aux traitements thermiques destinés à former de la martensite et peuvent être renforcés par écrouissage.

L'acier à basse teneur en carbone est celui qui est le plus facile à souder puisque la chaleur de soudage ne modifie pas de façon significative les propriétés de l'acier de cette catégorie [11].

#### II.4.2. Les aciers à moyenne teneur en carbone

La concentration en carbone de ces aciers varie de 0,25% à 0,60%. Leurs propriétés mécaniques s'améliorent par austénitisation, trempe, puis revenu. On les utilise le plus souvent à l'état revenu, auquel cas ils apparaissent sous la microstructure de martensite revenue.

L'acier à moyenne teneur en carbone est sensible à la fissuration sous cordon. Il est presque toujours possible d'éviter ces risques en prenant certaines précautions [11].

#### II.4.3. Les aciers à forte teneur en carbone

Avec une teneur en carbone habituellement comprise entre 0,60% m et 1,4% m, les aciers à forte teneur en carbone sont à la fois plus dure, les plus résistants et les moins ductiles des aciers au carbone. Puisqu'ils sont presque toujours durcis et revenus, ils résistent particulièrement bien à l'usure et supportent bien les pièces a bord tranchant [11].

#### III.5. Composition chimique effective des aciers au carbone

Le fer et le carbone sont les constituants de base d'un acier au carbone. En fait, en raison d'une part des additions d'affinage, et d'autre part des impuretés contenues dans les matières utilisées, un acier au carbone contient presque toujours, en plus du fer et du carbone, les cinq éléments suivants :

• Le Silicium (Si), le Manganèse (Mn), le Soufre (S), le Phosphore (P) et le Cuivre (Cu).

Ils existent d'autres éléments qui peuvent s'introduire dans les aciers au carbone par les riblons :

- Ni  $\leq 0.5 \%$ ; W, Co, Ti, Al, chacun  $\leq 0.3 \%$ ; Cr  $\leq 0.25 \%$ ; V  $\leq 0.05 \%$ .
- Autres éléments, chacun  $\leq 0,1$  %. Elles excluent la présence du bore [12].

#### III.5.1. Le fer

Le fer pratiquement pur n'est pas mécaniquement très performant. Ses caractéristiques de résistance (la limite d'élasticité, la résistance à la traction mais aussi la dureté, la ténacité...) sont faibles ; en contre partie ses caractéristiques de plasticité (l'allongement à la rupture, la striction mais aussi l'énergie de rupture par choc sur éprouvette entaillée...) sont très élevées [12].

#### III.5.2. Le carbone

Le carbone est un constituant essentiel, sa présence confère aux aciers leurs propriétés. Pour des raisons de corrosion, la teneur en C est dans la plupart des cas maintenu très basse [12].

#### III.5.3. Effet des éléments d'alliages sur les aciers

Les aciers d'usage général de base sont des aciers au carbone ; ils contiennent toutefois quelques éléments autres, présents pour différentes raisons [11]:

#### • Le cuivre

Il est additionné aux aciers dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroitre l'aptitude à la frappe à froid.

#### • Le manganèse

Il stabilise le fer ( $\gamma$ ) et n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion. Il rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr Ni.

#### • Le soufre

Il améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux. L'augmentation de la teneur en S conduit cependant à remettre en cause la résistance à la corrosion ce qui est à considérer lors du choix des aciers dans certaines conditions.

#### • Le phosphore

Impureté résiduelle, cet élément est présent en solution solide de substitution. Il durcit la ferrite et dégrade sa résistance à la rupture fragile.

#### • Le silicium

C'est un élément formateur de fer ( $\alpha$ ). Il améliore la résistance à l'oxydation à chaud. A teneurs élevées et dans certaines conditions, il augmente la résistance à la corrosion.

#### Nickel

C'est un élément stabilisateur du fer ( $\gamma$ ). Il élargit en effet le domaine d'existence de l'austénite en fonction de sa teneur jusqu'aux températures inférieures à 20°C. Le Nickel améliore la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension.

#### • Chrome et molybdène

Ils participent à la formation de la cémentite de la perlite, ils améliorent la résistance à la corrosion en milieux réducteurs. En présence d'ions halogènes, ils améliorent en particulier la résistance à la corrosion par piqure. De plus, ils augmentent la résistance mécanique à chaud.

#### • Niobium et vanadium

Ils participent à la formation de carbures et carbonitrures. Ces précipités très fins, bien dispersés dans la ferrite, engendrent un durcissement important qui est utilisé pour la fabrication des aciers à haute limite d'élasticité.

# **Chapitre III**

# Phénomène de corrosion dans les chaudières

#### III.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion évoque pour la plupart des personnes, l'image de la rouille propre aux métaux ferreux, comme si seul le fer était susceptible de présenter ce phénomène. En réalité, la corrosion est la cause générale de l'altération de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme le phénomène de dégradation d'un substrat métallique par le milieu dans lequel il se trouve placé. Elle est due à la tendance des métaux à retourner à l'état stable des minéraux naturels : oxydes, sulfates, carbonates [13].

#### III.2. Principaux facteurs de la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Ces facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux [14].

	-Concentration du réactif.		
Facteurs relatifs au	-Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,		
milieu et définissant	$H_2S$ ,).		
le mode d'attaque	-Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité.		
	-Température, Pression.		
	-Présence de bactéries.		
	-Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines.		
Facteurs	-Procédés d'élaboration.		
métallurgiques	-Impuretés dans l'alliage, inclusions.		
	-Traitements thermiques, mécaniques.		
	-Etat de surface, défaut de fabrication.		
Facteurs définissant	-Forme de pièces.		
les conditions	-Sollicitations mécaniques.		
d'emploi	-Emploi d'inhibiteurs.		
	-Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,).		
	-Force électromotrice extérieure (électrolyse).		
	-Vieillissement.		
Facteurs dépendant	-Tensions mécaniques internes ou externes.		
du temps	-Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous.		
	-Modification des revêtements protecteurs.		
	-Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).		

#### Tableau III.1 : Les principaux facteurs de corrosion [14].

#### III.3. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels. La phase métallique solide comprend des ions métalliques M<sup>n+</sup> disposés suivant un réseau cristallin, et les électrons de conduction libres se déplacent dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal.

A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres, des ions positifs et des ions négatifs. A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre.

Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse, ils se fixent sur des molécules ou sur des cations en réduisant leurs charges électriques. Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre. En électrochimie, on appelle habituellement [13]:

• *Réaction anodique* : toute réaction qui entraîne la libération d'électrons; en terme chimique, il s'agit d'une réaction d'oxydation (III.1).

(M)  $_{métal}$  (Mn+)  $_{solution}$  + n. (e<sup>-</sup>)  $_{métal}$  (III.1)

• *Réaction cathodique* : toute réaction qui entraîne la capture d'électrons; en terme chimique, c'est une réduction cathodique (III.2).

 $(Ox^{q^+})_{solution} + n. (e^-)_{m \in tal} \longrightarrow (Réd^{(q-x)+})_{solution}$  (III.2)

#### III.3.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre  $(E_{eq})$  et le potentiel réversible d'une électrode représentent la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution; ou à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

Le potentiel d'une électrode ne peut pas être mesuré dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique. Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre. L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de Nernst. [15]. L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température. Pour dériver cette équation, il faut se référer à la réaction d'oxydoréduction [15].

Equation de NERNST :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \mathbf{C}$$
(III.3)

Avec:

E : potentiel du couple redox.

 $E_0$ : potentiel standard (mesuré généralement par rapport à l'électrode d'hydrogène) ;

R : Constante des gaz parfait (8,31 J).

T : température absolue.

F : constante de Faraday (F=96500 C).

n : nombre d'électrons mise en jeu.

C : La concentration des ions.

Si le milieu est quelconque et que l'électrode n'est alors plus réversible thermodynamiquement, ce qui est toujours le cas en corrosion, le potentiel mesuré n'est plus un potentiel d'équilibre il est appelé potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon ou potentiel libre.

La température ayant souvent une influence non négligeable sur la valeur du potentiel, la mesure doit être faite dans des conditions bien contrôlées [15].

#### III.3.2. Polarisation et surtension d'une électrode

Lorsque dans un système métal/milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, il s'agit d'un système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible,  $E_{rev}$  [15].

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension  $\eta$  correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{rev} \tag{III.4}$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système métal/électrolyte, il s'agit d'un système d'électrode mixte. Dans le cas d'électrode mixte, le potentiel au repos équivaut au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . Au passage de courant, le potentiel

que prend l'électrode diffère du potentiel de corrosion. Cet écart de potentiel est appelé polarisation  $\xi$ .

$$\xi = E - E_{corr} \qquad (\text{III.5})$$

Généralement le processus électrochimique est caractérisé par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + i_R \qquad \text{(III.6)}$$

 $\eta_{act}$ : est la surtension d'activation

 $\eta_{conc}$ : est la surtension de concentration

*i<sub>R</sub>*: est la polarisation de résistance

#### III.3.3. Equation de Butler-Volmer

Cette équation donne la relation entre le potentiel et la densité de courant, elle est sous la forme suivante (III.7) [14] :

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]$$
(III.7).

Où :

i : La densité de courant de transfert de charge  $(A.m^{-2})$ .

 $i_0$ : La densité de courant d'échange de la réaction d'électrode en équilibre (A.m<sup>-2</sup>).

 $\alpha$  : Coefficient de transfert de charge ( $0 < \alpha < 1$ ).

n : La valence du métal.

F : La constante de Faraday (96500  $\text{C.mol}^{-1}$ ).

R : La constante des gaz parfait.

T : Température (K).

 $\eta$ : La surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

#### III.3.4. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut se corroder ou s'immuniser, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution. Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à

[16].



**Figure III.1:** Diagramme potentiel – pH du fer ( $T=25^{\circ}C$ ) [16].

#### III.3.5. Passivité des métaux

Lorsqu'un métal est placé dans un milieu aqueux de corrosion non stable du point de vue thermodynamique, la réaction de corrosion peut être fortement ralentie de telle sorte que le métal offre une résistance suffisante. Les couches passives oxydées ayant une épaisseur microscopique jouent un rôle important par leur formation sur des métaux tels que le magnésium, le fer, le chrome, le nickel, etc. De même les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive. Elle est constituée par un film oxydé n'ayant qu'une épaisseur de l'ordre du (nm) et dont la formation est fonction du potentiel comme le montre la figure (III.2) [14].



Figure III.2: Représentation d'une courbe de polarisation pour un métal passivant [16].

- U<sub>pas</sub> : potentiel de passivation.
- U<sub>ac</sub> : potentiel d'activation.
- U<sub>d</sub> : potentiel de rupture.
- I<sub>pas</sub> : densité de courant de passivation.
- I<sub>p</sub> : densité de courant passif.

#### III.3.6. Vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [17].

Selon la loi de Faraday, lorsque n moles d'un métal réagissent, une quantité de charges électriques proportionnelles Q, passe à travers l'interface électrode/électrolyte :

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{N}.\boldsymbol{F}.\boldsymbol{n} \tag{III.8}$$

F : désigne la constante de Faraday, F = 96490 c/mol.

n : nombre de charge, exprime le coefficient stoechiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrodes.

N : nombre d'Avogadro, N =  $6.023 \ 10^{23}$  moles.

En dérivant l'équation de Faraday par rapport au temps, on obtient la loi de Faraday sous sa forme la plus utilisée :

$$\mathbf{I} = \mathbf{n}F\frac{d\mathbf{n}}{dt} = \frac{d\mathbf{Q}}{dt} \tag{III.9}$$

 $I = \frac{dQ}{dt}$ : représente l'intensité du courant électrique, en Ampères.

 $v = \frac{dn}{dt}$ : représente la vitesse de réaction en mol/s.

Donc: 
$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{1}{nF} \text{ [mol/s]}$$
 (III.10)

Etant donné que les réactions électrochimiques sont hétérogènes, leurs vitesses de réaction peuvent s'exprimer aussi en mol/s et par unité d'aire, on a donc :

$$v = \frac{1}{nFA} = \frac{i}{nF}$$
 [mol/s.cm<sup>2</sup>] (III.11)
Où i: représente la densité du courant [A/cm<sup>2</sup>].

La loi de Faraday indique que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité de courant électrique à travers l'interface électrode / électrolyte [17].

#### III.4. Les formes de corrosion rencontrées dans les chaudières

La chaudière reçoit de l'eau d'alimentation qui est un mélange en proportions variables d'eau d'appoint et de vapeur condensée récupérée après utilisation. Si cette eau n'est pas correctement traitée, des phénomènes surviennent, qui altèrent la fiabilité du matériel, perturbent son fonctionnement et augmentent les coûts d'exploitation [18].

#### III.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Elle se manifeste avec la même vitesse dans tous les points du métal. On l'observe bien dans le cas de la corrosion sèche que s'il s'agit de corrosion en milieu liquide. Les caractéristiques mécaniques du métal rapportées à l'unité de section ou de longueur, ne sont pas modifiées [18].



Figure III.3: Corrosion uniforme [14].

#### III.4.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres (pitting) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant sensiblement pas attaqué. Cela se traduit souvent par la formation de trous de faibles dimensions mais de profondeur importante.

La conséquence d'une telle attaque peut être la destruction rapide et inattendue des structures sur lesquelles elle se manifeste [19].



20

#### Figure III.4: Corrosion par piqûre [19].

#### III.4.3. Corrosion – Erosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [15].



Figure III.5: Corrosion-Errosion [19].

#### **III.4.4.** Cavitation

Ce phénomène dû à des pressions locales situées de part et d'autre de la tension de vapeur de l'eau. En effet des bulles de gaz ont tendance à se former dans l'eau lorsque sa pression devient inférieure à la tension de vapeur de liquide. Lorsque la pression augmente ces bulles se condensent ou éclatent. D'où une destruction hétérogène et caverneuse du métal.

La figure III.8 illustre les étapes de ce phénomène [16].



Figure III.6: les différentes étapes d'attaque par cavitation [16].

#### **III.4.5.** Corrosion par fatigue

Ce type de corrosion est un effet combiné de la fatigue et d'un environnement agressif agissant simultanément, qui conduit à une dégradation du comportement en fatigue.

La fatigue-corrosion se distingue de la corrosion sous contrainte mécanique par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques mais cycliques, par exemple contraintes périodiques alternées [17].



Figure III.7: Corrosion par fatigue [15].

#### **III.4.6.** Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est un type d'attaque localisée aux joints des grains d'un métal ou alliage. La pénétration de l'attaque à travers les grains du métal peut être rapide et cause une perte de résistance mécanique et de ductilité [17].



Figure III.8: Corrosion intergranulaire [15].

#### III.4.7. Corrosion acide

Une eau d'alimentation à faible pH peut causer de sérieuse attaque acide sur la surface des métaux dans les systèmes de préchauffage et de chaudière. L'eau d'alimentation peut aussi

devenir acide à cause de contamination du système (contamination du condensat ou contamination de l'eau de refroidissement par les condenseurs).

La corrosion acide peut aussi être causée par des opérations chimiques de nettoyage (surchauffe de la solution de nettoyage, exposition excessive du métal aux agents de nettoyage, concentration élevé en agent de nettoyage) [19].

#### **III.4.8.** Corrosion caustique

La concentration en caustique (NaOH) peut se produire en raison d'un étouffement de vapeur (qui permet aux sels de se concentrer sur la surface en métal des chaudières) ou par l'ébullition localisée sous les dépôts poreux sur la surface des tuyauteries. Les caustiques sont concentrés et dissolvent la couche de protection de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), entraînant des pertes du métal de base et, éventuellement des ruptures.

L'étouffement de la vapeur est une condition qui se produit lorsque la couche de vapeur se forme entre l'eau de la chaudière et la paroi des tuyaux. Sous cette condition, une insuffisance d'eau atteint la surface des tuyaux pour effectuer le transfert de chaleur. L'eau qui atteint la paroi surchauffée de la chaudière se vaporise rapidement, laissant ainsi une concentration en solution caustique suffisamment élevée pour être corrosive [19].



Figure III.9: Corrosion caustique [19].

#### III.4.9. L'attaque par l'oxygène

Sans une désaération mécanique et chimique adaptée, l'oxygène de l'eau d'alimentation entre dans la chaudière. La plupart est dégagée avec la vapeur; les restes peuvent attaquer le métal des chaudières. L'oxygène de l'eau entraîne une corrosion par piqûre qui est très sévère du fait de son aspect localisé. L'eau contenant de l'ammoniaque, particulièrement en présence d'oxygène, attaque aisément les aciers et les alliages de cuivre. Le résultat de cette corrosion conduit à des dépôts sur la surface de transfert de chaleur de la chaudière et réduit ainsi son efficacité et sa fiabilité [18].

#### III.4.10. Fragilisation par l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène dans la tuyauterie des chaudières en acier a lieu dans les chaudières à haute pression (supérieur à 10 bars) quand l'hydrogène atomique se forme sur la surface de tube de chaudière en raison de la corrosion.

L'hydrogène imprègne le métal de la tuyauterie, où il peut réagir avec les carbures de fer pour former le gaz de méthane, ou avec d'autres atomes d'hydrogène pour former le gaz d'hydrogène. Ces gaz évoluent principalement le long des joints de grain du métal. En résultat, la pression augmente et mène à la rupture du métal [19].

#### III.5. Autres phénomènes rencontrés dans les chaudières

#### III.5.1. Entartrage des chaudières

L'entartrage des chaudières est causé par les impuretés ayant précipitées hors de l'eau directement sur les surfaces de transfert de chaleur ou par les matières en suspension se déposants sur le métal et devenant dures et adhérentes. L'évaporation dans les chaudières augmente la concentration en impuretés. Celles-ci interfèrent avec les transferts de chaleur et peuvent entraîner des points chauds menant à des surchauffes locales. Le mécanisme de l'entartrage est l'excès des limites de solubilité des substances minérales dues à l'élévation de la température et la concentration en solides à l'interface tube/eau. Les dépôts de précipités cristallins sur les parois des chaudières interfèrent avec le transfert de chaleur et peut causer des points chauds, menant à des surchauffes locales. Moins la chaleur est conduite, plus les surchauffes peuvent être dangereuses.

S'il n'est pas traité, l'entartrage entraîne une baisse progressive du rendement de la chaudière, en agissant comme un isolant. Eventuellement, la composition du tartre causera une surchauffe et une rupture [18].



Figure III.10: Phénomène d'entartrage des tubes de chaudières [23].

#### III.5.2. Moussage et primage

Le primage de l'eau de chaudière est la contamination de la vapeur par des solides présents dans l'eau. Les bulles ou la mousse sont créés à la surface de l'eau des chaudières et sortent avec la vapeur. Ceci est appelé le **moussage** et est causé par une forte concentration en solides dans l'eau des chaudières. Cependant, on croit généralement que les substances spécifiques telles que les semences alcalines, les huiles, les corps gras, les graisses, certains types de matière organique et les solides suspendus sont particulièrement favorables à la formation de moussage [18].

#### III.6. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs, ou d'agir sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [21].

#### III.6.1. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers" (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [22].

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou temporaire [22].

#### III.6.2. Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [23] :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe .
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

#### III.6.3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [23] :

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

#### III.6.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

#### a) Les inhibiteurs Organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [24].

#### b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n^-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [24].

#### III.6.3.2. Mécanismes d'action électrochimique

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors: les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

#### a) Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic... [23].

#### b) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux, Ce sont généralement des substances inorganiques, sont surtout des composés salins dont l'anion forme avec le métal un produit insoluble se déposant sur la surface. La protection est efficace à la condition que ce produit soit parfaitement adhérent et sans présence de pores qui pourraient initier une corrosion par piqûres, de même, l'inhibiteur doit être en quantité suffisante afin de recouvrir la totalité des microanodes sinon, la diminution de la surface active risquerait alors d'entraîner des dommages plus importants que ceux qui se produiraient sans cette protection [23].

#### a) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium.

L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres [24].

Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme l'orthophosphate ou le silicate [24].



**Figure III.11:** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur de corrosion [24].

#### III.6.3.3. Les mécanismes d'interface et principes d'action

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [24].

#### a) Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [21].

#### b) Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [21].

#### c) Les inhibiteurs agissant par précipitation

Ils provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [21].

# **Chapitre IV**

# Techniques d'études et conditions expérimentales

#### **IV.1. Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement à la corrosion de l'acier A106B, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.

#### IV.2. Caractérisation métallographique

#### IV.2.1. Présentation de l'échantillon

Nous avons retenu dans cette étude un échantillon d'un tube vaporisateur d'une chaudière fabriqué en acier au carbone, de nuance A106B. Ce matériau nous a été fourni par la centrale électrique de Hadjert-Ennous. Sa composition chimique, ses propriétés mécaniques sont données dans les tableaux IV.1 et IV.2 respectivement :

	Tableau	IV.1	: Com	position	chimique	de l'acier	A106B	en %	massique.
--	---------	------	-------	----------	----------	------------	-------	------	-----------

Elément	Teneur %
Carbone	0,30 max
Phosphore	0,035 max
Silicium	0,10
Manganèse	0,30 (1,06 max)
Soufre	0,035 max
Cuivre	0,40 max
Nickel	0,40 max
Chrome	0,35 (0,4 max)
Molybdène	0,12 (0,15 max)
Vanadium	0,08 max
Columbium	0,02 max

Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques de l'acier A106B.

Propriétés mécaniques	Résistance à la rupture (MPa)	Limite conventionnelle d'élasticité (MPa)	Elongation (%)	Microdureté H <sub>v</sub> mesurée
	415	240	21	161,44

#### IV.2.2. Préparation micrographique de l'échantillon

#### a) Découpage des échantillons

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour ne pas favoriser une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de ce dernier entraînant un écrouissage.

Dans notre cas, les échantillons sont découpés avec la tronçonneuse de Laboratoire de science et génie des matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique en dimensions usuelles d'épaisseur de 8mm. La figure (IV.1) illustre le procédé de découpage.



Figure IV.1: Technique de découpage.

#### b) Enrobage à froid

Cette opération consiste à revêtir les échantillons par des matières plastiques durcissantes à froid (résine) afin de :

- faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique.

- Préserver l'échantillon des altérations chimiques extérieures

L'opération consiste à positionner l'échantillon au centre d'un moule puis on verse le mélange (résine, durcisseur) dessus jusqu'à immersion totale, après un laps de temps opportun la substance durcit ainsi l'échantillon est enrobé.

#### c) Polissage

Le polissage se fait généralement en deux étapes :

1- Une abrasion avec des disques de papiers abrasifs dont la granulométrie est décroissante variant de 120P jusqu'à 1200P.

2- Un polissage de finition s'appliquant sur un papier feutre avec de la poudre d'alumine mélangée avec de l'eau distillée.

#### d) Attaque chimique

L'échantillon subit une attaque chimique pour sa préparation aux observations microscopiques, l'attaque est effectuée avec une solution alcoolique nitrique (Nital 2%) constituée de 2 ml d'acide nitrique  $HNO_3 + 98$  ml d'Ethanol, pendant 10 secondes, puis rincé à l'eau distillée et enfin séché à l'air libre.

#### IV.2.3. Analyse au microscope optique

L'observation des microstructures a été réalisée à l'aide d'un microscope métallographique de marque OPTIKA M-789 qui permet l'observation des échantillons, avec différents grossissement. Ce microscope est connecté à un ordinateur muni d'une caméra numérique, en utilisant le logiciel « OPTIKA VIEW » de traitement d'image. La figure (IV.2) montre une image du microscope optique qui a servi à l'observation de l'échantillon.



Figure IV.2 : Microscope métallographique OPTIKA M-789.

#### IV.2.4. Analyse d'image

Après observation par le microscope optique, nous prenons l'image obtenue sur l'ordinateur, puis on la traite avec un logiciel de traitement d'image. Pour faire ce traitement on utilise le logiciel « Visilog ».

Le logiciel « Visilog » permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours et d'avoir les taux de phases existantes dans le métal.

#### IV.3. Etude électrochimique de corrosion

#### IV.3.1. Méthode électrochimique

Pour déterminer la résistance à la corrosion d'un matériau vis-à-vis d'un milieu déterminé, on a recours, en général, à diverses méthodes électrochimiques.

#### **IV.3.1.1.** Suivi du potentiel libre en fonction du temps : **E** = **f** (t)

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ....), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiostatiques.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon. Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température, ...) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface [26].

Les courbes de la figure (IV.5.) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation [27] :

**Courbe a :** le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-àdire, formation d'une couche protectrice passivante.

**Courbe b :** le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque continue du métal.

**Courbe c :** le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

**Courbe d :** le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps.



Figure IV.4 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [27].

#### **IV.3.1.2.** Courbe de polarisation potentiostatique i = f (E)

Les courbes intensité-potentiel (i-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, Log (i) exprimé en  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en mV/ (Ag/AgCl).

Le traitement des courbes de polarisation potentiodynamique permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal plongé dans un réactif donné, en particulier, sa tendance à la passivation ou à la corrosion par piqûres [27].

#### IV.3.1.3. Méthode de détermination des vitesses de corrosion

Comme pour tous les cas d'utilisation de matériaux en milieu agressif, le problème majeur reste celui de l'évaluation de la vitesse de corrosion, qui n'est jamais aisée. Il est bien clair que la notion de vitesse de corrosion n'a de sens que si le phénomène de corrosion concerne la totalité de la surface métallique de manière uniforme.

Deux méthodes électrochimiques peuvent être employées pour mesurer les vitesses de corrosion : la méthode des pentes de Tafel et la méthode de la résistance de polarisation.

#### a) Méthodes des droites de Tafel

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation i=f(E) de **Butler-Volmer.** 

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées log i = f(E), (Figure. IV.5), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  (A.cm<sup>2-</sup>) [29].



Figure IV.5: détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [29]

A partir de la loi de **Faraday**, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion **[29]**:

$$\mathbf{V}_{corr} = \mathbf{i}_{corr}.\mathbf{t}.\mathbf{M} / \mathbf{n}.\mathbf{F}.\boldsymbol{\rho}$$
(IV.1)

Où : M : La masse molaire du métal (g/mol).

- $\rho$ : La masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>).
- t : La durée de l'immersion du métal dans la solution (Seconde).
- n: le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution.
- F: Le nombre de Faraday (96500 C/mol).

#### b) Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

C'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation [28] :

$$\mathbf{R}_{\mathbf{p}} = \left(\frac{dE}{di}\right)_{i=0} \tag{IV.2}$$



Figure IV.6 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation

La connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary [28] :

$$\mathbf{i}_{\text{corr}} = \frac{1}{Rp \left(Ba + Bc\right)} \tag{IV.3}$$

Les constantes Ba et Bc  $[V^{-1}]$  sont reliées aux pentes de Tafel ; ba et bc [V/unité de log décimal (i)] tels que :

$$\mathbf{B} = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b}$$
(IV.4)

De sorte que (IV.4) s'écrit aussi:

$$\mathbf{i}_{corr} = \frac{1}{2,3 \cdot Rp} \left( \frac{bc \ ba}{bc + ba} \right)$$
(IV.5)

#### IV.3.1.4. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation **[24]** :

**Pouvoir protecteur (%)** = 
$$i_{corr} - i_{corr}^{inh} / i_{corr}$$
 (IV.6)

Où :  $i_{corr}$  et  $i_{corr}$  <sup>inh</sup> représente respectivement les courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

#### IV.3.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux pour les mesures électrochimiques

#### IV.3.2.1. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un acier au carbone, de nuance A106B. Elle est réalisée selon le protocole ci- dessous:

- On coupe l'échantillon précédent à l'aide de la scie à métaux pour obtenir des plaquettes rectangulaires de (10x10) mm<sup>2</sup> de surface et de 8 mm d'épaisseur.
- Ensuite, les échantillons sont enrobés à froid dans une résine époxy après qu'un fil électrique de cuivre a été soudé sur l'autre surface, (Figure IV.7).





Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à :

- un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie croissante allant de 100 jusqu'à 1200 pour rendre la surface plane, lisse, brillante et supprimer les fissures et les aspérités.
- Un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée; ensuite, un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

#### IV.3.2.2. Milieu électrolytique

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une eau déminéralisée d'une grande pureté et de conductivité très faible. Cette eau est obtenue à partir de l'opération de dessalement de l'eau de mer dans la station de dessalement de la centrale électrique de Hadjret-Ennous.

Cette nous a été fournie par la centrale électrique de Hadjret-Ennous.

Tableau IV.3: Propriétés physico-chimique de l'eau déminéralisée.

Paramètres	Valeur
Etat physique	liquide limpide
рН	6,65
Résistivité à 20°C (KΩ)	320
Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	3,35
Cl <sup>-</sup> (ppm)	-
SiO <sub>2</sub> (ppm)	Trace
Fe <sup>2+</sup> (ppm)	-
Cu <sup>2+</sup> (ppm)	-
<b>PO</b> <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ( <b>ppm</b> )	-

#### **IV.3.2.3.** Formulations inhibitrices

Des formulations d'inhibiteurs ont été utilisées pour tester leur pouvoir protecteur, il s'agit du Phosphate trisodique et de la carbohydrazide (Elimin-ox). Le choix de ces deux composés est justifié par le fait que ces produits sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les échangeurs de chaudières. Ces produits nous ont été fournis par la centrale électrique de Hadjret-Ennous.

#### a) Le phosphate de sodium ou phosphate tri-sodique

Le phosphate tri-sodique est un composé chimique de formule Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Lors de son utilisation dans l'eau chaude celui-ci cause une modification du potentiel de corrosion du métal, en forçant la surface du métal à entrer dans une phase passive. Ce produit est considéré comme inhibiteur inorganique (minéral), il nous a été fourni sous forme liquide avec une densité de 1,84g/mole, et une pureté de 98%.

Product Bulletin	
NALCO® 72215 PROPRI	ÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES
Remarque : Ces propriétés physique modifiées.	es sont des valeurs caractéristiques de ce produit et sont susceptibles d'être
9.1 Informations sur les propriétés	s physiques et chimiques essentielles:
ÉTAT PHYSIQUE	Liquide
ASPECT	Incolore
Odeur	Inodore
Seuil olfactif	Aucune donnée n'est disponible.
pH (100 %)	> 13
POINT DE CONGÉLATION	-3 °C
POINT INITIAL D'ÉBULLITION / INTERVALLE D'EBULLITION	Aucune donnée n'est disponible.
POINT ECLAIR	Aucun(e)
TAUX D'ÉVAPORATION	Aucune donnée n'est disponible.
INFLAMMABILITÉ (solide, gaz)	Aucune donnée n'est disponible.
LIMITE INFÉRIEURE D'EXPLOSIVITÉ	Aucune donnée n'est disponible.
LIMITE SUPÉRIEURE D'EXPLOSIVITÉ	Aucune donnée n'est disponible.
PRESSION DE VAPEUR	Aucune donnée n'est disponible.
DENSITÉ DE VAPEUR	Aucune donnée n'est disponible.
Densité relative	1.09 - 1.12
MASSE VOLUMIQUE	Aucune donnée n'est disponible.
SOLUBILITÉ DANS L'EAU	Complète
COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU (log Kow)	Aucune donnée n'est disponible.
TEMPÉRATURE D'AUTO- INFLAMMATION	Aucune donnée n'est disponible.
TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION	Aucune donnée n'est disponible.
VISCOSITÉ	Aucune donnée n'est disponible.
PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES	Sans objet
	Sans objet

Figure IV.8 : Fiche technique du Phosphate de sodium.

#### b) L'Elimin-ox ou Carbohydrazide

L'Elimin-ox est appelé souvent piégeur d'oxygène, il peut être utilisé dans tous les types de chaudières. L'elimin-Ox contient la carbohydrazide de formule chimique  $CH_6N_4O$  qui réagit directement avec l'oxygène et l'élimine. Ce produit est de nature organique, il nous a été fourni sous forme liquide incolore avec une solubilité complète dans l'eau et une pureté de 8% avec une densité de 0,84g/mole.



Figure IV.9 : Fiche technique de l'Elimin-ox.

#### IV.3.3. Montage expérimental pour les essais électrochimiques

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est composé de :

#### • Potentiostat / Galvanostat :

Le potentiostat utilisé est de type **EG&G Princeton Applied Research**, permet d'appliquer entre l'électrode de travail et la contre électrode une tension suffisante pour vaincre la chute ohmique du milieu, entre autre, et de contrôler, à l'électrode de travail, le potentiel (en mode potentiostatique ou potentiodynamique) ou l'intensité du courant (en mode galvanostatique ou galvanodynamique).

#### • Un micro-ordinateur :

Il est muni d'un logiciel **Analysis** qui asservit le potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation.

#### • Cellule électrochimique :

Elle est fabriquée en verre Pyrex de type EGC, son volume est de 400 ml, elle est munie de 05 orifices pour supporter les accessoires électrochimiques suivants :

- Une électrode de travail.
- ➢ Une électrode de référence Ag/AgCl.
- > Deux électrodes auxiliaires ou contre-électrodes en graphite.
- > Thermomètre de l'agitateur chauffant.

#### • L'électrode de référence :

C'est une électrode Ag/AgCl, elle est très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes ; son potentiel est fixe, il est de 195mV à 25 °C par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH). L'électrode de référence est reliée au milieu de travail par l'intermédiaire d'un pont rempli d'une solution saturée au chlorure d'argent (AgCl). L'extrémité de cette électrode se termine par un tube capillaire fin en verre conçu de façon à être placé à proximité de l'électrode de travail à une distance d'environ 2mm pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

#### • Les électrodes auxiliaires :

Les électrodes auxiliaires ou contre-électrodes sont formées par deux tiges en graphite immergées dans la solution. Elles sont en court-circuit et placées symétriquement de part et d'autre de l'axe de l'électrode de travail et l'électrode de référence pour assurer une meilleure répartition des lignes de courant.

#### • Un agitateur chauffant

C'est un agitateur de type IKA RET basic permet de maintenir le milieu homogène (20 tours par minute), et à la température voulue. Cet agitateur est muni d'un thermomètre pour mesurer la température du milieu.

- Pour les mesures de pH, nous avons utilisé un pH-mètre de type HANNA instruments.
- Pour les mesures de la teneur de l'oxygène dissout dans la solution, nous avons utilisé un appareil de mesure d'oxygène HQ40D de type HACH-MULTI avec une sonde de type HACH-IDO<sup>TM</sup>. Les mesures ont été effectuées dans le laboratoire de la centrale électrique de Hadjret-Ennous.



Figure IV.10: Montage expérimental d'une cellule électrochimique.

#### IV.3.4. Conditions des essais électrochimiques

Pour mener à bien les essais électrochimiques, nous avons fixé les conditions expérimentales comme suit :

- ✓ Les courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion sont effectuées à l'état stationnaire.
- ✓ Les courbes I = f(E) ont été réalisées dans l'eau déminéralisée sans et avec inhibiteur, avec agitation de 20 tours par minute pour garder le milieu homogène.
- ✓ Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiostatique avec une vitesse de balayage de 10 mV/mn.
- ✓ La température des essais est celle du milieu ambiant. Excepté pour l'étude de l'influence de la température, elle est de (40°C, 65°C et 95°C).
- ✓ La surface de l'électrode de travail de l'acier A106B égale à 1 cm<sup>2</sup> et avant chaque essai, elle doit être polie jusqu'au grade 1200.
- ✓ L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte.
- ✓ La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai.

**Chapitre V** 

# Résultats & discussions

#### V.1. Observation métallographique

Cette analyse révèle que cet acier présente une microstructure caractéristique d'un acier ferrito-perlitique (figure V.1). Les zones blanchâtres correspondent à la phase  $\alpha$  (ferrite) et les zones foncées correspondent au mélange eutectoïde (perlite) composé de lamelles de phase ( $\alpha$ ) et de cémentite (Fe<sub>3</sub>C).



Figure V.1 : Microstructure de l'acier A106 grade B ayant subi une attaque chimique avec du Nital 2 % avant immersion dans le milieu corrosif

La micrographie de l'acier est caractérisée par la présence de deux phases distinctes, Le pourcentage des deux phases a été quantifié, en utilisant le logiciel « Visilog », qui a abouti à 23,78 % de perlite et 76,22 % de ferrite.

#### V.3. Caractérisation électrochimique

Afin de comprendre le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec et sans inhibiteur et sous l'influence de la température, on a d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps pour chaque étude, puis, pour compléter et valider ces premiers résultats, des mesures de polarisation et résistance de polarisation ont été réalisées.

#### V.3.1. Comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée

#### V.3.1.1. Evolution du potentiel d'abandon dans l'eau déminéralisée à 25°C

Afin de voir l'évolution globale du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée, on a effectué une mesure qui consiste à immerger l'échantillon dans l'eau déminéralisée pendant les trois (03) premières heures. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V.2).



**Figure V.2**: Evolution du potentiel d'abandon de l'acier A106B en fonction du temps dans l'eau déminéralisée à 25°C.

L'examen des résultats obtenus montre que le potentiel de l'acier par rapport à l'eau déminéralisée est instable, il devient d'abord plus négatif avec une chute de potentiel à partir de (-310 mV) jusqu'à (-358 mV) pendant les premières 20 minutes, puis se déplace vers des valeurs plus nobles (-347mV), puis tend vers des valeurs plus négatives et se stabilise à la valeur de (-399mV) à la fin de l'expérience, qui donne une première idée sur le temps

nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés des courbes de polarisation.

L'évolution du potentiel dans ce cas traduit l'attaque de la surface métallique avec formation d'une couche protectrice .Celle-ci se développe pendant quelques minutes puis elle est détruite, l'acier est alors mis à nu.

#### V.3.1.2. Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à 25°C

Les courbes de polarisation (E-i) et (E-log i) ont été tracées pour le milieu d'étude (eau déminéralisée) à température ambiante (25°C). Les résultats de l'essai sont présentés par la Figure (V.3) et le tableau (V.1) :



Figure V.3 : Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à 25°C.

L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines distincts :

• Un domaine cathodique correspondant à une croissance limitée du courant, ce domaine est caractérisé par une réaction de réduction des ions H<sup>+</sup> avec dégagement d'hydrogène :

$$H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$$
 (V.1)

• Un domaine anodique, ou l'augmentation du courant devient importante dû à la dissolution du métal :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (V.2)

Cette dissolution est suivie par un changement de couleur du milieu vers le marron clair (orange).

**Tableau V.1** : Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à 25°C.

Flactrolyta	Par extraj	polation	Par résis polari	V <sub>corr</sub>		
Electronyte	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (µA/cm²)	(µm/an)	
Eau déminéralisée	- 361	11,87	4,52	13,27	138,75	

## V.3.1.3. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'Acier A106B dans l'eau déminéralisée

Pour se rapprocher le plus possible des conditions de fonctionnement de la chaudière, il est très intéressant d'étudier le comportement de l'acier A106B pendant l'échauffement de l'eau.

Pour atteindre ce but nous avons chauffé l'eau déminéralisée à des températures comprises entre 2°C et 90°C. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (V.4), (V.5) et le tableau (V.2).



Figure V.4 : Courbes de polarisation  $\mathbf{i} = \mathbf{f} (\mathbf{E})$  de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes températures (25°C, 40°C, 65°c et 90°C).



Figure V.5 : Courbes de polarisation  $\log i = f(E)$  de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes températures.

D'après les résultats obtenus, nous observons que l'augmentation de la température décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques et cathodiques sont activés thermiquement.

La vitesse de réaction est régi par la loi d'Arrhenius qui confirme les résultats obtenus, car plus la température augmente plus la vitesse de la réaction augmente, donc la vitesse de dissolution du fer sera plus importante aux hautes températures.

La constante de vitesse **k** varie avec la température. Cette variation est donnée par la loi d'Arrhenius :

$$K=A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$
(V.3)

Avec :

- k : constante de vitesse.
- A : constante d'Arrhenius.
- E<sub>a</sub> : l'énergie d'activation en KJ/mol.
- R : constante des gaz parfait en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.
- T : température en K.

**Tableau V.2:** Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes températures.

Tomoránotomo	Par extrap	oolation	Par résistance de polarisation		V <sub>corr</sub>
Temperature	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	(µm/an)
25 °C	-361	11,87	4,13	13,27	138,75
40 °C	-438	13,52	2,49	14,02	158,04
65 °C	-522	15,84	2,31	14,89	185,17
90 °C	-564	19,08	1,19	18,90	223,04

Nous observons que l'augmentation de la température a provoqué :

- Un changement de l'allure des courbes de polarisation.
- Un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles.
- Une diminution des résistances de polarisation.
- Une croissance des courants partiels de corrosion.

On peut noter que la température induit une diminution des pentes anodiques et cathodiques au cours du temps d'immersion, ce qui n'a pas été observé pour les essais réalisés à 25 °C. Il semblerait donc que le rôle des sites anodiques et cathodiques sur la cinétique de corrosion est mieux défini avec une augmentation de température.

# V.3.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée en présence d'inhibiteurs de corrosion

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier en eau déminéralisée. Les composés retenus ont été choisis pour leur efficacité de lutter contre l'entartrage et la corrosion.

Dans cette étude, on va utiliser deux formulations inhibitrices de corrosion utilisées pour le traitement des eaux de chaudière, il s'agit du Phosphate de sodium (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et de l'Eliminox (H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>CO).

Dans une première partie, le mode d'action de chaque inhibiteur a été analysé puis, la concentration de chaque composé a été optimisée afin d'obtenir un mélange (eau+inhibiteur) qui puisse assurer une bonne protection vis-à-vis de la corrosion au moindre coût.

# V.3.2.1. Effet du Phosphate tri-sodique (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sur le comportement de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée

#### V.3.2.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

La figure (V.6) présente l'évolution du potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>) de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée au cours des trois (03) premières heures d'immersion pour différentes concentrations du phosphate tri-sodique.

Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.



**Figure V.6:** Evolution du potentiel libre de l'acier A106B immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Cette étude nous a permis d'établir les points suivants :

- ✓ On note que le potentiel de corrosion est fortement influencé par la concentration en phosphate tri-sodique.
- ✓ On observe un anoblissement de E<sub>corr</sub> d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'essai mené à 1 ppm présente une évolution similaire à celle obtenue sans inhibiteur mais E<sub>corr</sub> est décalé d'environ 80 mV vers des valeurs plus positives.
- ✓ En présence de 2, 3 et 4 ppm on obtient la même évolution d'E<sub>corr</sub> avec une stabilisation à des potentiels fortement anodiques (-265 mV/ECS).
- ✓ Cette allure est caractéristique de la formation d'un film passif à la surface de l'électrode active, à cause de l'augmentation continue dans le temps du potentiel en circuit ouvert à l'adsorption spontanée des molécules inhibitrices à la surface métallique.

#### V.3.2.1.2. Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier A106B en présence du phosphate tri-sodique sont montrées sur les figures (V.7) et (V.8). Celles-ci ont été obtenues après trois (03) heurs d'immersion.

Les courbes obtenues en présence de  $Na_3PO_4$  ont été comparées à la courbe obtenue sans inhibiteur afin de révéler le mode d'action de ce dernier.



Figure V.7: Courbes de polarisation  $\mathbf{i} = \mathbf{f}$  (E) de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Figure V.8: Courbes de polarisation log i = f(E) de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Ces courbes de polarisation nous ont permis de déterminer les observations suivantes :

- Pour la solution « Eau déminéralisée », donc sans inhibiteur de corrosion, la branche anodique de la courbe de polarisation présente un pseudo plateau de passivation suivi par une forte augmentation des densités de courants anodiques, qui prédit une attaque par piqûres de la surface.
- L'ajout d'inhibiteur en solution induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles avec une diminution importante du courant partiel anodique, cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en phosphate tri-sodique augmente.
- A l'examen des branches cathodiques, il semble qu'il n'y ait pas de différence notable entre les courbes obtenues avec et sans inhibiteur. Cela peut s'expliquer par la présence de produits de corrosion qui limitent la surface active pour la réaction de réduction.
- Pour des concentrations de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> allant de 1 à 4 ppm, le domaine cinétique mixte est élargi. Ceci est lié à l'anoblissement du potentiel de corrosion.
- Bien que l'augmentation de la concentration en inhibiteur produise une meilleure résistance à la corrosion uniforme, ces concentrations ne sont pas appropriées pour inhiber la corrosion. En effet, pour une concentration de 4 ppm du phosphate tri-sodique, on remarque une diminution du potentiel avec une augmentation de l'intensité de courant de corrosion.
- Ces résultats montrent une action anodique importante du Phosphate tri-sodique par rapport aux résultats de l'essai sans inhibiteur.

Tableau V.3 : Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'ec	lU
déminéralisée à différentes concentrations de $Na_3PO_4$ .	

Concentration	Par extrapolation		Par résistance de polarisation		Pouvoir
de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	(%)
0 ppm	-361	11,87	4,13	13,27	-
1 ppm	-331,2	3,88	10,41	4,55	67,31
2 ppm	-309	1,52	18,69	1,88	87,19
3 ppm	-275	0,38	26,25	0,22	96,79
4 ppm	-296,8	0,71	21,87	0,58	94,01

D'après ces résultats, on observe que l'efficacité inhibitrice est maximale pour une concentration de 3 ppm du phosphate tri-sodique (Elle atteint 96,79%). Au dessus de cette valeur, le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus négatives et la résistance de polarisation diminue, ce qui favorise la corrosion.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur peuvent être calculés par la relation (IV.6) du chapitre précédent (IV) :

Pouvoir protecteur (%) =  $i_{corr} - i_{corr}^{inh} / i_{corr}$  (IV.6)

Où :  $i_{corr}$  et  $i_{corr}$  <sup>inh</sup> représente respectivement les courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Le tableau (V.4) présente les différentes valeurs du pH à différentes concentrations du  $Na_3PO_4$ 

*Tableau V.4* : Variation du pH de la solution en fonction de la concentration de phosphate tri-sodique à 25°C.

Concentration de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	рН	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )
0 ppm	6,65	11,87
1 ppm	7,79	3,88
2 ppm	8,51	1,52
3 ppm	9,35	0,38
4 ppm	10,28	0,71

L'addition de  $Na_3PO_4$  à l'eau déminéralisée à des concentrations croissantes allant de 1 ppm jusqu'à 4 ppm a pour effet d'augmenter le taux d'inhibition, Nous avons attribué la protection à l'augmentation du pH du milieu par libération des ions OH<sup>-</sup> selon la réaction :

$$Na_3PO_4 + 3H_2O \longrightarrow 3Na^+ + 3OH^- + H_3PO_4 \quad (V.3)$$

On peut s'inspirer du diagramme de Pourbaix (cité avant dans le paragraphe III.3.4 du chapitre III) pour confirmer les résultats des courants de corrosion en fonction des pH obtenus :

✓ Dans le cas de l'absence d'inhibiteur, l'eau déminéralisée est considérée comme milieu agressif (pH=6,65), le fer se dissout selon la réaction d'oxydation :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (V.5)

✓ Avec l'injection d'inhibiteur, le pH de la solution augmente (8,5 - 9,5) ce qui favorise la formation de la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), qui présente une protection contre la corrosion selon la réaction :

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \tag{V.6}$$

Pour des concentrations supérieures à la concentration optimale (3ppm), l'efficacité inhibitrice diminue et le taux de corrosion augmente du nouveau. Ce comportement serait dû au milieu électrolytique qui devient plus alcalin. Dans ce cas, les oxydes de fer formés à l'interface (électrode/électrolyte) ne peuvent pas créer des couches isolantes s'opposant à l'accès des réactifs à la surface métallique et diminuent la vitesse de corrosion.

### V.3.2.1.3. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec une concentration de 3 ppm de phosphate tri-sodique

Un autre point de cette étude a été d'observer l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du  $Na_3PO_4$ . Cette partie présente une comparaison entre les résultats obtenus aux différentes températures en absence de l'inhibiteur, avec ceux en présence de 3ppm de  $Na_3PO_4$ , qui présente la meilleure efficacité inhibitrice d'après l'étude précédente.

Les résultats électrochimiques des différents essais sont illustrés par les figures (V.9), (V.10) et le tableau (V.5).


**Figure V.9 :** Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 3ppm de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes températures.



Figure V.10 : Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 3 ppm de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes températures.

**Tableau V.5 :** Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 3 ppm de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes températures.

Température (°C)	Sans inhibiteur		3 ppm de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA/cm²)	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA/cm²)	Pouvoir protecteur (%)
25	-361	11,87	-275	0,38	96,79
65	-522	15,84	-321	0,97	93,87
90	-564	19,08	-364	1,58	91,71

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 25- 90 °C, et montrent que même en présence d'inhibiteur, les densités de courants augmentent avec l'élévation de la température de  $0,38\mu$ A/cm<sup>2</sup> jusqu'à 25°C à  $1,58\mu$ A/cm<sup>2</sup> à 90°C, et on note un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus négatives (-364 mV à 90°C). De même, l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température de (96,79% à 25°C) à (91,71% à 90°C).

La diminution du pouvoir protecteur avec la température est peut être corrélée à une évolution importante de la cinétique de dissolution du fer qui est régie par une activation importante des branches anodiques.

## V.3.2.2. Influence de l'Elimin-ox $(CH_6N_4)$ sur le comportement de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée

#### V.3.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

La figure (V.11) présente l'évolution du potentiel de repos de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée au cours des trois (03) premières heures d'immersion pour différentes concentrations d'Elimin-ox (4, 8,12 et 15 ppm).

Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.



**Figure V.11:** Evolution du potentiel libre de l'acier A106B immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur (Elimin-ox), on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante, et on obtient la même évolution du potentiel libre avec une stabilisation à des potentiels fortement anodiques (> -270 mV/ECS).

#### V.3.2.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été tracées pour le milieu d'étude en présence de différentes concentrations d'Elimin-ox. Les résultats d'essai sont regroupés dans les figures (V.12), (V.13) et le tableau (V.6).



Figure V.12 : Courbes de polarisation  $\mathbf{i} = \mathbf{f}$  (E) de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox.

L'allure de cette courbe nous a permis d'établir les points suivants :

- ✓ Dans le domaine anodique, l'ajout d'inhibiteur en solution modifie l'allure de la courbe comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur et induit une diminution importante du courant partiel anodique.
- ✓ La présence d'un plateau anodique pour caractériser le blocage de la réaction d'oxydation du métal par la formation du film protecteur. Ce plateau anodique est d'autant plus important que la concentration de l'inhibiteur augmente.



Figure V.13 : Courbes de polarisation  $\log i = f(E)$  de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox.

Toutes ces constatations plaident en faveur d'une action anodique importante de l'inhibiteur, Donc il est considéré comme un inhibiteur anodique. En effet, ces essais ont révélé que :

- L'ajout de l'inhibiteur décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.
- sa présence en solution ne perturbe pas la réaction cathodique, et diminue de façon importante la densité de courant anodique.

Concentration	Par extrapolation		Par résistance de polarisation		Pouvoir
de l'Elimin-ox	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (KΩ.cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	(%)
0 ppm	-361	11,87	4,13	13,27	-
4 ppm	-302	1,21	19,93	1,38	89,80
8 ppm	-287	0,68	27,96	1,02	94,27
12 ppm	-188,7	0,23	45,78	0,41	98,06
15 ppm	-258	0,49	33,21	0,55	95,87

**Tableau V.6 :** Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations d'Elimin-ox.

D'après les résultats obtenus dans le tableau (V.6), nous pouvons déduire que l'Elimin-ox présente de bonnes efficacités inhibitrices dues aux taux élevés des pouvoirs protecteurs atteints.

Une bonne efficacité de l'inhibiteur est obtenue quand celui-ci est ajouté à 12 ppm, néanmoins, le plateau anodique est d'autant plus important que la concentration en inhibiteur est élevée.

Le tableau (V.7) représente les différentes mesures pour l'oxygène dissout dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations d'Elimin-ox.

**Tableau V.7 :** Variation de la quantité de l'oxygène dissout dans la solution en fonction de la concentration d'Elimin-ox ( $H_6N_4CO$ ) à 25°C.

Concentration d'Elimin-ox	Oxygène dissout (mg/l)	i <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )
0 ppm	9,39	11,87
4 ppm	6,83	3,88
8 ppm	3,77	1,52
12 ppm	0,81	0,38
15 ppm	-	0,71

L'addition de l'Elimin-ox à l'eau déminéralisée à des concentrations croissantes allant de 2 ppm jusqu'à 15 ppm a pour effet d'augmenter le taux d'inhibition, Nous avons attribué la protection à la diminution de la teneur d' $O_2$  du milieu par dégagement du  $CO_2$  selon la réaction :

$$H_6N_4CO + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O \qquad (V.7)$$

Pour des concentrations supérieures à la concentration optimale (12 ppm), l'efficacité inhibitrice diminue et le taux de corrosion augmente de nouveau. Ce comportement serait dû au milieu très pauvre en oxygène qui perturbe la formation de la couche d'oxyde, et empêche la passivation du métal.

### V.3.2.2.3. Effet de la température sur le comportement électrochimique de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec une concentration de 12 ppm d'Elimin-ox

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement de l'acier A106B en présence d'inhibiteur, nous avons effectué une étude de cet alliage dans l'eau déminéralisée à 12 ppm d'Elimin-ox, à différentes températures 25°C, 65°C et 90°C.

Les résultats électrochimiques des différents essais sont illustrés par les figures (V.14), (V.15) et le tableau (V.8).



**Figure V.14 :** Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 12 ppm d'Elimin-ox à différentes températures.



**Figure V.15 :** Courbes de polarisation de l'acier A106B dans l'eau déminéralisée avec 12 ppm d'Elimin-ox à différentes températures.

Tableau V.8 : Résultats des essais électrochimiques de l'acier A106B dans l'eau
déminéralisée avec 12 ppm d'Elimin-ox à différentes températures.

Température (°C)	Sans inhibiteur		12 ppm d'Elimin-ox		
	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	<sub>icorr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	Pouvoir protecteur (%)
25	-361	11,87	-188,7	0,23	98,06
65	-564	19,08	-289	0,55	97,11
90	-522	15,84	-231	0,41	97,74

Les résultats obtenus des courbes de polarisation montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'élévation de la température même en présence d'inhibiteur. Conjointement, il semble que l'efficacité inhibitrice reste constante dans ce domaine de température.

Dans le domaine de température (70-90°C), cette tendance est plus faible à cause d'une diminution marquée de la solubilité de l'oxygène dans l'eau quand la température s'élève,

d'après la figure (V.16), qui montre que la teneur en oxygène baisse avec l'élévation de la température.



Figure V.16: Solubilité de l'oxygène en fonction de la température dans l'eau déminéralisée.

#### V.2.3. Etude comparative de l'efficacité inhibitrice pour les deux composés

Dans cette étude, nous allons comparer les pouvoirs protecteurs des deux inhibiteurs et leurs courants de corrosion à 3 ppm du  $Na_3PO_4$  et 12 ppm d'Elimin-ox.

Le tableau (V.9) représente les différentes valeurs correspondantes à cette étude.

**Tableau V.9 :** Résultats des tests électrochimiques pour les deux concentrations optimales d'inhibiteurs à 25°C et 90°C.

Milieu	à 2:	5°C	à 90°C		
	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Pouvoir protecteur (%)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Pouvoir protecteur (%)	
Sans inhibiteur	11,87	-	19,08	-	
3 ppm de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,38	96,79	1,58	91,71	
12 ppm d'Elimin-ox	0,23	98,06	0,41	97,74	

Les figures (V.17) et (V.18) représentent les histogrammes des comparaisons des courants de corrosions et des pouvoirs protecteurs pour les deux concentrations optimales des deux inhibiteurs à  $25^{\circ}$ C et  $90^{\circ}$ C.



Figure V.17 : Comparaison du courant de corrosion en fonction du milieu et de la température.





La comparaison des résultats des tests électrochimiques des deux inhibiteurs, montre que les vitesses de corrosion apparaissent plus faibles pour l'Elimin-ox. En effet, pour 12 ppm d'Elimin-ox, la densité de courant de corrosion est de  $0,23 \,\mu\text{A/cm}^2$ , alors que pour 3 ppm de Phosphate tri-sodique, le courant de corrosion est de l'ordre de  $0,38 \,\mu\text{A/cm}^2$ .

Aux hautes températures, cette tendance reste toujours la même, pour 12 ppm d'Elimin-ox, la densité de courant de corrosion est de  $0,41\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pour 3 ppm de Phosphate tri-sodique, le courant de corrosion est de l'ordre de  $1,58 \mu$ A/cm<sup>2</sup>.

Ces résultats ont montré ainsi, une très bonne efficacité de l'Elimin-ox (Pour les deux températures) comparée à celle du  $Na_3PO_4$ . On peut dire que ce résultat est dû au fait que la corrosion par oxygène (par piqûre) est dominante, et l'utilisation de l'Elimin-ox pour éliminer l'oxygène augmente la résistance à la corrosion, donc elle donne une bonne protection et une bonne efficacité d'inhibition.

# Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement à la corrosion d'un acier au carbone de nuance A106B utilisé pour la fabrication des tubes évaporateurs de chaudières.

Cette étude de caractérisation comportementale de ce matériau a été menée en se basant sur les tests électrochimiques stationnaires dans l'eau déminéralisée sous l'effet du Phosphate trisodique (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et de l'Elimin-ox (Carbo-hydrazide -  $H_6N_4CO$ ). Le mode d'action de chaque inhibiteur ainsi que l'effet de la concentration et de la température ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'acier A106B subit une attaque continue dans l'eau déminéralisée : le potentiel libre se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps (-399 mV). Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans un intervale compris entre 20°C et 90°C. Ces essais ont révélé que la vitesse de corrosion augmente et que les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs moins nobles avec l'élévation de la température.
- ✓ Le processus d'inhibition a été mis en évidence par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles, et par la diminution des densités de courant de corrosion. Ces modifications plaident en faveur d'une action anodique importante de ces deux inhibiteurs.
- ✓ Les essais électrochimiques nous ont conduits à conclure que les concentrations optimales de ces deux inhibiteurs dans l'eau déminéralisée sont : 3 ppm pour le Phosphate tri-sodique et 12 ppm pour l'Elimin-ox.
- ✓ L'emploi de ces deux composés dans l'eau déminéralisée doit être effectué avec beaucoup de précautions car, l'augmentation des concentrations par rapport aux valeurs optimales provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles avec une augmentation de la vitesse de corrosion.
- ✓ Ces essais ont aussi montré, que la vitesse de corrosion augmente avec l'élévation de la température même en présence d'inhibiteur.
- ✓ L'étude comparative de l'efficacité inhibitrice des deux composés fait apparaitre une meilleure efficacité de l'Elimin-ox (98,06% à 12 ppm) par rapport à celle du Phosphate tri-sodique (96,79% à 3ppm).

### Perspectives

Les méthodes électrochimiques stationnaires utilisées dans ce travail pour l'étude du comportement à la corrosion de l'acier A106B sont insuffisantes pour aboutir à des résultats plus précis ; elles doivent être complétées par d'autres méthodes comme les mesures d'impédance électrochimique, et suivies par des observations micrographiques pour mieux cerner les mécanismes et les différents types de corrosion.

# Références bibliographiques

[1]. Documentations techniques de la centrale électrique de Hadjret Ennous.

[2]. M. Pluviose, « Génie énergétique, conversion d'énergie par turbomachines éoliennes, turbines à gaz, cogénération, cycle combiné gaz-vapeur », IEPM, Année 2005.

[3]. H.Bouteldja, M. Moumen, « *Récupération des Gaz d'échappements d'une turbine à gaz pour la production d'électricité dans les stations de pompage et de compression »*, Thèse de magister, USTHB 2012.

[4]. D.Raymond, « *Le traitement des eaux* », Édition de l'école Polytechnique de Montréal, 2e édition, 2002.

[5]. V.Renaudin, G.Champion, « *Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres »*, Article 18 novembre 2003.

[6]. M.Friedrich, K.NUBER, « Calcule thermique des chaudières », Dunod, Année 1972.

[7]. L.Vivier, « Turbines à vapeur et à gaz », Edition Albin Michel, Année 1965.

[8]. I.Lakhtinz, « *Métallographie et traitements thermiques des métaux »*, Tome II, Edition MIR.MOSCOU 1978.

[9]. G.Murry, « *Aciers. Généralités* », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, Année 2004.

[10]. A.Ross, B.Milot, « Précis de métallurgie appliquée »», Dunod, paris 1982.

**[11]. M.Colombié et coll**, *« Matériaux industriels, matériaux métalliques »*. Dunod, Paris, Année 2000.

[12]. H.De leiris, « *Métaux et alliages, Tome II (fers, aciers et fontes)* », 6ème édition, MASSON, paris 1971.

**[13]. Fontana et Greene,** *« Technologie de la corrosion»*, Direction projets de centrale génie, Année 1972.

[14]. H. Boulmeche, « *Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel* », Mémoire de Magister. Université de Skikda, 2006.

[15]. J.J.Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, Année 1980.

**[16]. D.Landolt,** *« Corrosion et chimie de surface des métaux »*, (Traité des matériaux). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.

[17]. L.Dieter, *« Traités des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux »*, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V12, 1993.

**[18]. H.E.Homig,** « *METAL+EAU, Le bréviaire de la corrosion* », Documentations techniques DIA-Prosim 1966.

[19]. S. Khireche, « *Elaboration et étude de corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution de 3% en poids de NaCl »*, Mémoire de Magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Année 2008.

**[20]. B. Normand**, *« Prévention et lutte contre la corrosion »*, collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon, Année 2002.

[21]. F.Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Mémoire de Doctorat, cotutelle Franco-Roumaine, 2011

**[22]. H.Norman**, *« Scope and importance of inhibitor technology »*, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of corrosion Engineers, Année 1973.

[23]. P.Bommersbach, « *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique* », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Année 2005.

[24]. F. Khoukhi, « *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)* », Mémoire de Magister, Université M'hamed Bouguerra, Boumerdes, Année 2008.

[25]. J.BARRALIS, G.MAEDER, «Précis de Métallurgie», AFNOR/NATHAN, 2005.

[26]. H. Mazille, G. Beranger, « *Corrosion des Métaux et alliage, Mécanismes et Phénomènes* », Paris: Lavoisier, ISBN 2-7462-0466-5, Année 2003.

[27]. E.L.Liening, « *Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion* », NACE, Houston, 1986.

[28]. S. BRIOUA, « *Etude du comportement de l'acier au carbone X52 par la mesure de la résistance de polarisation, influence des paramètres expérimentaux* », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2003.

[29]. L.JAUBERT, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non allies et inoxydables : *utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques* », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2004.