

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Master en Génie des Matériaux

Thème

**Optimisation de l'efficacité d'inhibition,
contre la corrosion d'un acier
supermartensitique, en milieu acide**

Proposé et dirigé par :

Pr. F.HELLAL

Etudié par :

Amine LAKHDARI

Soutenu publiquement le 29 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	A. DAIMELLAH	Docteur	ENP
Promoteur	F. HELLAL	Professeur	ENP
Examineur	M.CHITROUB	Professeur	ENP

ENP 2016

ملخص

من خلال هذا العمل تم دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ الغير قابل التآكل « Supermartensitique » في محلول حمضي، تم كذلك تشخيص العينات بالتحليل المجهرى و قياس الصلابة من أجل متابعة تطور السلوك الكهروكيميائي قمنا بالمعالجة الحرارية في درجات حرارة و أزمنة مختلفة لسلسلة من العينات التي تم تحضيرها بعد الحصول على النتائج قمنا بتطبيق الحماية على العينات من خلال حقن مثبط ذو طبيعة نباتية في محلول العمل تم ملاحظة نقص معتبر في سرعة التآكل الذي قدر بـ 80% مقارنة بالسرعة في حالة عدم استعماله

كلمات مفتاحية: فولاذ غير قابل التآكل 'supermartensitique' التآكل 'التبريد' المعاينة المجهرية 'الصلابة' مثبط

Abstract

This work was focused on the study of the electrochemical behavior of a super martensitic stainless steel SM13CRS in acidic medium, a characterization analysis of microstructures and micro hardness measurement was made. To see the evolution of the electrochemical behavior of the heat treated samples compared with the based sample, we prepared a series of samples, at different temperatures and durations of the tempering heat treatment. After obtaining the results we proceeded to the protection of the samples by a vegetal extract inhibitor, a decreasing of 80% in the rate of corrosion is reached compared to the initial solution without inhibitor.

Key Words: Super martensitic stainless steel, corrosion, quenching, tempering, microstructure, hardness, inhibitor:

Résumé

Ce travail a été porté sur l'étude de comportement électrochimique d'un acier inoxydable super martensitique SM13CRS dans un milieu acide, une caractérisation par analyse des microstructures et mesure de microdureté a été faite. Afin de voir l'évolution du comportement électrochimique des échantillons traités par rapport à l'échantillon brut, nous avons préparé une série d'échantillon à de différentes températures et durées de revenu. Après l'obtention des résultats nous avons procédé à la protection des échantillons par un inhibiteur d'extrait végétale, une diminution de 80% de la vitesse de corrosion est enregistrée par rapport à la solution initiale sans inhibiteur.

Mots clés : acier inoxydable supermartensitique, corrosion, trempe, revenu, microstructure, microdureté, inhibiteur

Table des matières

Liste des figures	4
Liste des tableaux	5
Introduction générale.....	7
Chapitre I Corrosion des aciers inoxydables.....	8
I. Introduction.....	9
II. Définition.....	9
III. Principaux facteurs de la corrosion	9
IV. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique.....	10
V. Types de corrosion des aciers inoxydables	15
Chapitre II Protection contre la corrosion	17
I. Introduction.....	18
II. Protections classiques.....	18
III. Protection par inhibiteur	19
Chapitre III Matériau et procédures	24
I. Introduction.....	25
II. Etat brut	25
III. Etats traités thermiquement	26
IV. Essais électrochimiques.....	28
V. Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques.....	31
VI. Préparation de la solution d'inhibiteur	33
Chapitre IV Résultats et discussions	34
I. Résultats de l'électrochimie	35
II. Résultats de la protection.....	37
Conclusion générale.....	39
Bibliographie	40

Liste des figures

Figure I-1 Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C) [4].....	11
Figure I-2 Représentation d’une courbe de polarisation pour un métal passivant [4]... 12	12
Figure I-3 Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique E_A et cathodique E_k	13
Figure II-1 Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d’une étude en milieu acide [25].....	21
Figure II-2. Diagramme d’Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d’un inhibiteur de corrosion [16].	22
Figure II-3 Représentation schématique des modes d’adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [18].	23
Figure III-1 Four à résistance	26
Figure III-2. Cycles des traitements thermiques effectués.....	27
Figure III-3. Diagramme TTT de l’acier inoxydable supermartensitique AISI 420 [20].....	28
Figure III-4 Montage utilisé pour les essais électrochimiques.....	29
Figure III-5. pH-mètre électronique model HANNA 211.....	30
Figure III-6. L’échantillon BL après perçage et insertion du fil électrique.	30
Figure III-7. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [14].	32
Figure III-8 Technique de la mesure de la résistance de polarisation.	33
Figure IV-1 courbe de polarisation de l’échantillon T3.	35
Figure IV-2 Courbes de polarisation de l’échantillon T3 avec 350, 400ppm d’inhibiteurs et sans inhibiteurs.....	37

Liste des tableaux

Tableau I-1. Les principaux facteurs de corrosion [2].	9
Tableau III-1. Composition de l'acier supermartensitique.	25
Tableau III-2. Symboles des échantillons à étudié.	26
Tableau IV-1 Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillon T3 dans la solution H ₂ SO ₄ 1.5N.....	36
Tableau IV-2 Résultats électrochimiques de l'échantillon T3 après l'ajout d'inhibiteur à 350 et 400 ppm.	38

INTRODUCTION GENERALE

Ces aciers sont susceptibles d'être utilisés dans des conditions extrêmement sévères où ils peuvent réagir avec leur milieu de travail. L'une des conséquences les plus coûteuses réside dans la corrosion en milieu pétrolier. De par le monde, les pertes correspondantes sont estimées à environ 4 à 5% du PNB, en incluant les impacts directs et indirects ainsi que les frais des mesures de contrôle et de prévention.

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

De ce fait, nous nous sommes intéressés dans notre travail au comportement électrochimique d'un acier supermartensitique dans un milieu acide pour simuler l'environnement de travail, après étude de l'influence des traitements thermiques sur la vitesse de corrosion. Un inhibiteur préalable a été injecté avec des différentes proportions dans la solution qui constitue notre électrolyte pour qu'on puisse déterminer la concentration optimale qui permet de réduire considérablement la vitesse de corrosion. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la concentration d'inhibiteur afin d'obtenir une efficacité d'inhibition meilleure que celle obtenue dans notre projet de fin d'études.

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales :

- Partie théorique qui comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques électrochimiques des aciers inoxydables. L'accent a été porté sur l'effet d'un inhibiteur sur la corrosion.
- Partie expérimentale qui décrit le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre ainsi que le matériel utilisé. Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant sur des études faites sur ces types d'aciers.

Chapitre I
Corrosion des aciers
inoxydables

I. Introduction

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.

II. Définition

La corrosion est définie comme étant l’interaction physico-chimique exercée sur le métal par son milieu environnant, entraînant des modifications de ses propriétés et très souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même causant des pertes. Peu de matériaux se trouvent à l’état natif dans la nature, ils offrent une grande résistance plus au moins grande à l’altération par l’air atmosphérique, quelques-uns se trouvent sous forme métallique comme l’or ou le platine.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d’objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d’emballage laissés par insouciance [1].

III. 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 [2].

Tableau I-1.Les principaux facteurs de corrosion [2].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d’attaque	<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif. -Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S,). -Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité. -Température, Pression. -Présence de bactéries. - Addition d’inhibiteurs.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> -Composition de l’alliage, hétérogénéités cristallines. -Procédés d’élaboration. -Impuretés dans l’alliage, inclusions. -Traitements thermiques, mécaniques

Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface, défaut de fabrication. -Forme de pièces. -Sollicitations mécaniques. -Emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,). -Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> -Vieillessement. -Tensions mécaniques internes ou externes. –Température - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. -Modification des revêtements protecteurs. -Apparition d'un dépôt (calcaïque ou autre).

IV. 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^{n+} 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 [3]:

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



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



IV.1. 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 l'interface [4].

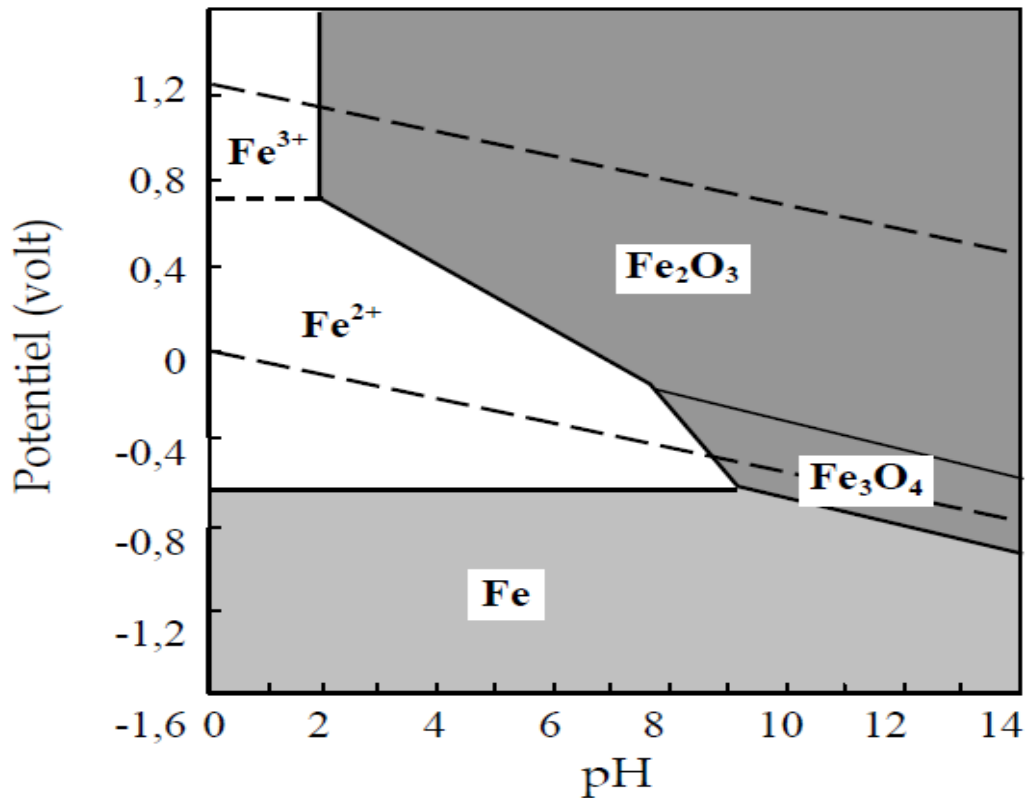


Figure I-1 Diagramme potentiel – pH du fer ($T= 25^{\circ}\text{C}$) [4].

IV.2. Passivité des métaux

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Cette couche passive est une fonction du potentiel comme le montre la figure I-1. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 10 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto passivation de l'alliage métallique dans ce milieu [2] [5].

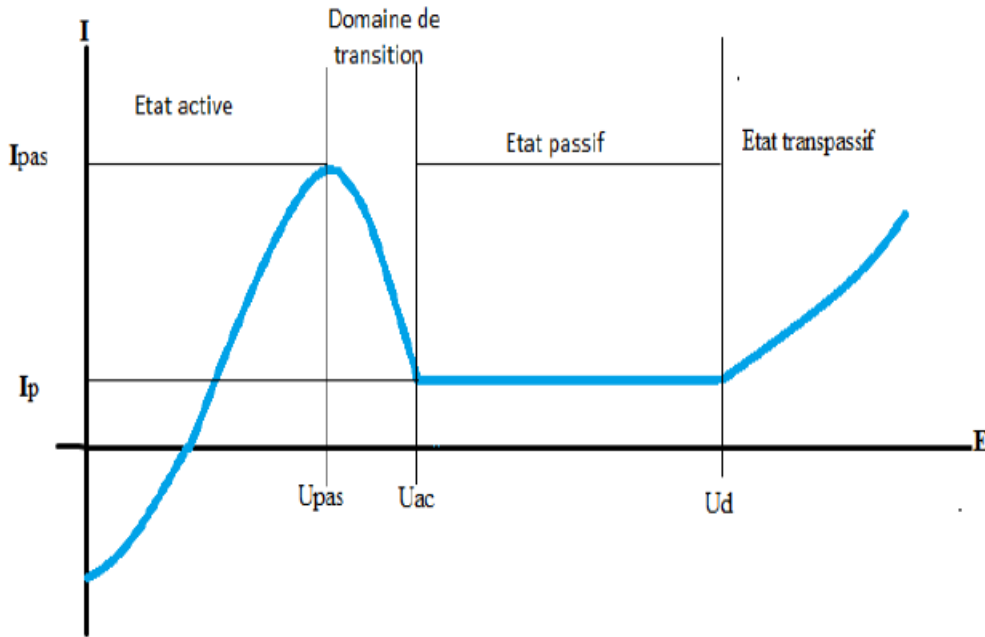


Figure I-2 Représentation d’une courbe de polarisation pour un métal passivant [4].

- U_{pas} : potentiel de passivation.
- U_{ac} : potentiel d’activation.
- U_d : potentiel de rupture.
- I_{pas} : densité de courant de passivation.
- I_p : densité de courant passif.

IV.3. 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} [6]. Si le potentiel d’une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l’interface électrode-électrolyte. La surtension η correspond à l’écart entre le potentiel d’électrode et le potentiel réversible d’une réaction d’électrode.

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

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 ζ .

$$\zeta = E - E_{corr} \tag{5}$$

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

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + i_R \quad (6)$$

η_{act} : est la surtension d'activation

η_{conc} : est la surtension de concentration

i_R : est la polarisation de résistance

IV.4. Courbes de polarisation

Les mécanismes décrits ci-dessus sont transposables à d'autres métaux non passivables. Pour qu'un métal ou un alliage puisse se corroder, il faut que le potentiel de la solution cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la solution anodique de dissolution. Dans ce cas $E_K > E_A$ et il y a corrosion

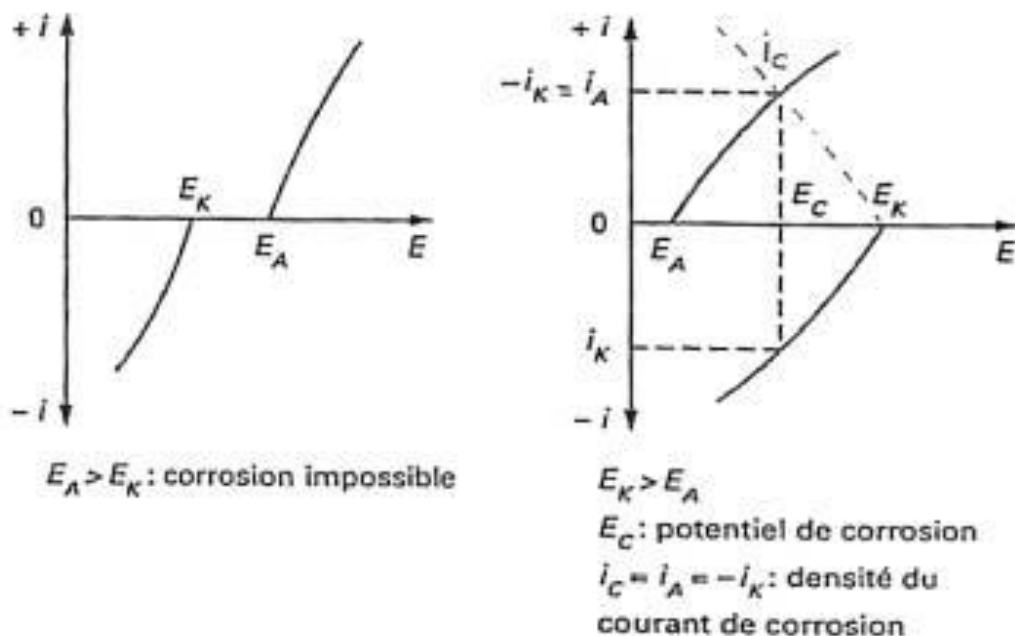


Figure I-3 Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique E_A et cathodique E_K .

Par contre, si $E_A > E_K$, la corrosion est impossible. En réalité, les phénomènes sont plus complexes car il existe une interaction entre les potentiels d'équilibre et la densité de courant de corrosion, mais le but de ce qui précède est d'arriver à comprendre le mécanisme de la corrosion, ce qui peut être ainsi résumé :

Deux conditions sont nécessaires à la corrosion :

- le potentiel de la cathode doit être supérieur au potentiel de l'anode, c'est une condition thermodynamique
- sa vitesse ou l'intensité de courant anodique doit être suffisante, c'est une condition cinétique [1] [7].

•

IV.5. Equation de Butler-Volmer

Cette équation donne la relation entre le potentiel et la densité de courant, elle est sous la forme suivante [2]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

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 ($A.m^{-2}$).

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

n : La valence du métal.

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

R : La constante des gaz parfait.

T : Température (K).

η : La surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

IV.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 [4].

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 :

$$Q = N.F.n \quad (8)$$

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,

$N = 6.023 \cdot 10^{23}$ moles.

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

$$I = nF \frac{dn}{dt} \quad (9)$$

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

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

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

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 :

$$V = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad [\text{mol/s.cm}^2] \quad (11)$$

Où

i : représente la densité du courant [A/cm^2].

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 [4].

V. Types de corrosion des aciers inoxydables

Les principaux types de corrosion rencontrés dans les aciers inoxydables sont les suivantes :

V.1. Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est associé à la précipitation des carbures de chrome de type Cr_{23}C_6 aux joints de grains.

Cette précipitation engendre une déchromisation ou appauvrissement en chrome des zones alentour (matrice). Ces zones devenant anodiques par rapport au reste de la structure, peuvent alors être le siège d'une corrosion dite intergranulaire ou intercrystalline. Plus les plages déchromées anodiques sont étroites plus la corrosion est rapide et dangereuse.

La dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains peut entraîner une décohésion totale des grains et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau. L'attaque peut être plus ou moins rapide et orientée.

V.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion caverneuse très locale, généralement due à la stagnation d'espèces chimique dépassivantes (fluorures, chlorures, bromures et iodures) piégées à la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métal. Des inclusions non métalliques distribuées à la surface d'un acier inoxydable peuvent constituer le point d'amorçage de piqûres.

Dès que la piqûre est amorcée, la solution qui l'occupe devient plus acide par concentration des ions Cl^- vers les parties anodiques, et la densité de courant d'électrolyse atteint des valeurs élevées en raison de la petite surface anodique.

V.3. Corrosion caverneuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse
- ✓ Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions Cl^- y affluent.
- ✓ Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.
- ✓ Lorsque le pH de la solution caverneuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit.
- ✓ Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches ou le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

V.4. Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau [8].

Chapitre II

Protection contre la corrosion

I. Introduction

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. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

II. Protections classiques

II.1. Contrôle du métal

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas ou du moins qui se corrode moins vite dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers dits inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques) en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation (choisir une Géométrie adéquate de la pièce, bien choisir la compositions chimique des éléments d'addition en fonction de l'effet sur la microstructure afin d'éviter les hétérogénéités.

II.2. Contrôle de l'interface

Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

- **Les traitements de surfaces**

C'est l'ensemble des traitements réalisés à la surface d'une pièce, généralement de l'ordre de quelques microns, qui confèrent aux produits des propriétés de surface différentes de celles qui existent déjà (placage, dépôt chimique, peinture...) [9].

- **Les revêtements métalliques**

On les emploie couramment pour protéger les métaux, notamment contre la corrosion atmosphérique. Les dépôts métalliques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer et parfois des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé, D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [9].

- **Les revêtements anodiques** : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant le métal de

base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [9].

- **Les revêtements cathodiques** : le métal protecteur est plus noble que le métal protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

II.3. Contrôle de la solution

Parmi les techniques conventionnelles de protection contre la corrosion, on trouve l'intervention au niveau de l'électrolyte. Ces techniques permettent de changer la composition chimique ou la nature de la solution dans laquelle est considéré un matériau. Ainsi, on recourt souvent à l'ajout de substances en petites quantités. Ces substances sont appelées « inhibiteurs » et doivent répondre à quelques conditions. Ces conditions seront détaillées davantage dans la section « Protection par inhibition

III. Protection par inhibiteur

Les protections cathodique et anodique essaient toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent être :

- actifs à faibles concentrations.
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.
- ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu
- être stable à la température d'utilisation

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [10] [11].

III.1. Définition d'un inhibiteur

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu

comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou temporaire [12].

III.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 [13] :

- 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.3. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés :

- soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux).
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur).

III.3.a Nature des molécules de l'inhibiteur

- **Inhibiteurs organiques**

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P [14].

- **Inhibiteurs inorganiques**

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule [15].

III.3.b Le mécanisme d'action électrochimique

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

- **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... [13].

- **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 [13].

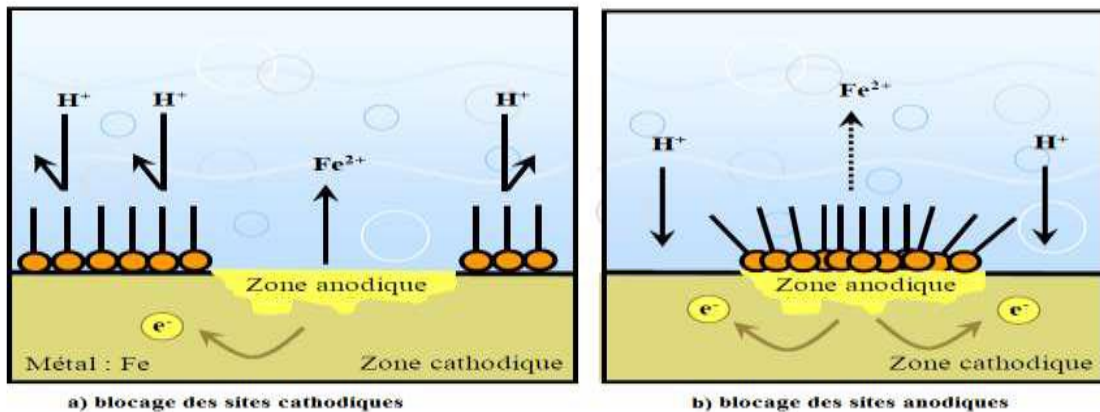


Figure II-1 Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [25].

- **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 [16]. 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 le silicate [16].

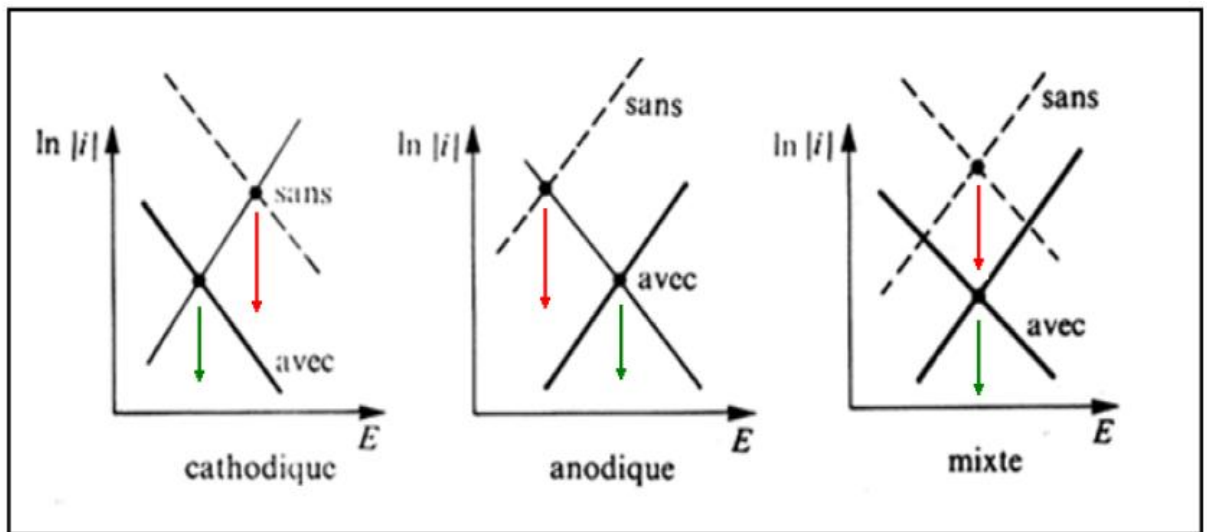


Figure II-2. Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [16].

III.3.c 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 [16].

- **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 [17].

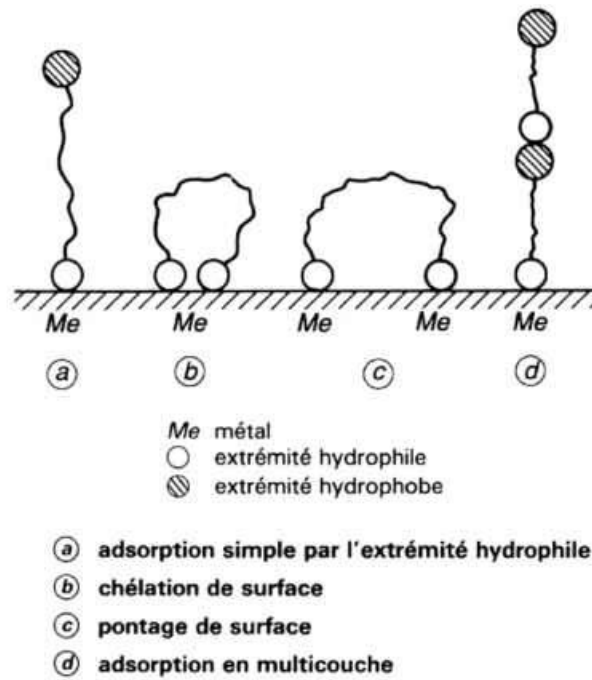


Figure II-3 Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [18].

- **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 [17].

- **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 et les sels de zinc [17].

Chapitre III Matériau et procédures

I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale. 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 SM13CRS, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.

II. Etat brut

Le matériau ayant servi aux expériences de la présente étude est un acier inoxydable supermartensitique SM13CRS qui est utilisé dans les produits tubulaires pour les champs pétroliers (Oil Country Tubing Goods), qui a été fabriqué (sans soudure) par le procédé de laminage.

Au départ le matériau était sous forme d'une canalisation de 4 pouces. Par la suite, l'échantillonnage s'est fait de la manière suivante : l'acier a été découpé à froid sous forme d'anneaux, il est ensuite coupé par scie mécanique manuelle sous forme de petits cubes. La composition chimique est donnée dans la fiche technique du constructeur NIPPON STEEL & SUMITOMO (Tableau IV.1).

Tableau III-1. Composition de l'acier supermartensitique.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
≤ 0.03	≤ 0.50	≤ 0.50	5.0 ~ 6.5	11.5 ~ 13.5	1.5 ~ 3.0

D'après la fiche technique du fournisseur, le matériau SM13CRS est obtenu par traitement de trempé-revenu.

L'échantillon utilisé dans notre étude est T3 trempé à l'eau après un maintien de 30 min à une température de 1050°C puis revenu à une température de 700°C pendant 30min

- **Estimation des températures M_s et M_f dans l'acier inoxydable à étudier**

Comme introduit au deuxième chapitre, il est possible d'avoir une estimation des températures de début et fin de la transformation martensitique d'après le pourcentage des éléments d'alliages. A l'aide de notre composition chimique voici une estimation primaire des températures M_s , M_f d'après l'équation de Goosh

$$M_s(C^\circ) = 540 - 497(0.03) - 6.3(0.5) - 36.3(5,75) - 10.8(12.5) - 46.6(2,25)$$

$$M_s(C^\circ) = 73,37^\circ C$$

La température de fin de transformation dans les aciers inoxydables martensitique est généralement inférieure par 100 °C en dessous de la température M_s

$$M_f = M_s - 100^\circ C$$

$$M_f = -26,63^\circ C$$

III. Etats traités thermiquement

III.1. Matériel utilisé pour les traitements thermiques

Pour nos essais nous avons utilisé un four à résistance de marque NÜVE MF120, afin d'effectuer les différents traitements thermiques (Figure IV-1).



Figure III-1 Four à résistance

III.2. Choix des températures des traitements thermiques

Les huit (8) échantillons de l'acier SM13CRS ont subi une trempe à l'eau après une austénitisation de 30 min à 1050°C, après la trempe les échantillons ont subi un deuxième traitement thermique de revenu, de température et de temps de maintien différent. Pour constater l'effet du revenu, un échantillon témoin subit uniquement le traitement de trempe. Les températures et temps de maintien des échantillons ayant subi un traitement thermique sont données dans le tableau IV.2 résume les traitements thermiques effectués.

Tableau III-2. Symboles des échantillons à étudié.

Symbole	Signification
BL	Brut sens Longitudinal
BT	Brut sens Transversal
T0	Trempe 1050°C, 0.5h à l'eau
T1	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 600°C, 1h à l'air
T2	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 650°C, 1h à l'air
T3	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 0.5h à l'air
T4	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 1h à l'air
T5	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 2h à l'air
T6	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 750°C, 1h à l'air

Concernant l'échantillon brut nous avons pris deux directions, le sens long et le sens transverse afin de voir s'il y a une différence entre les deux.
Les traitements thermiques effectués sont représentés dans la figure IV-2

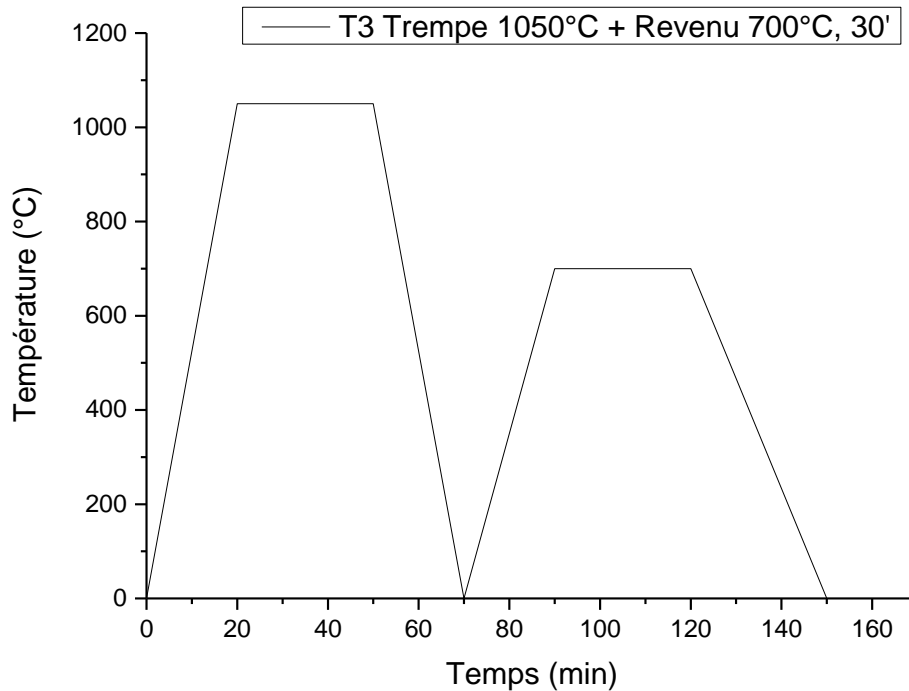


Figure III-2. Cycles des traitements thermiques effectués.

Le choix de la température 1050°C assure une parfaite mise en solution de toutes les phases préexistantes.

Le traitement de mise en solution est suivi par une trempe à l'eau, afin de rendre tous les échantillons dans le même état structurale. Après, les échantillons subissent un revenu aux températures (600°C, 650°C, 700°C et 750°C). Ces températures ont été choisies en se basant sur le diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique présenté dans la figure IV-3. Le diagramme démontre pourquoi la structure est martensitique et non pas ferritique même à des très faibles vitesses de refroidissement, l'austénite (γ) se transforme en martensite, car la température de l'équilibre thermodynamique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est entre 750°C et 800°C, par contre la température du début de la transformation martensitique est faible. Selon le constructeur SUMITOMO il n'est pas nécessaire de construire le diagramme TTT de ces aciers par ce que la structure devient martensitique quelle que soit la vitesse de refroidissement [19].

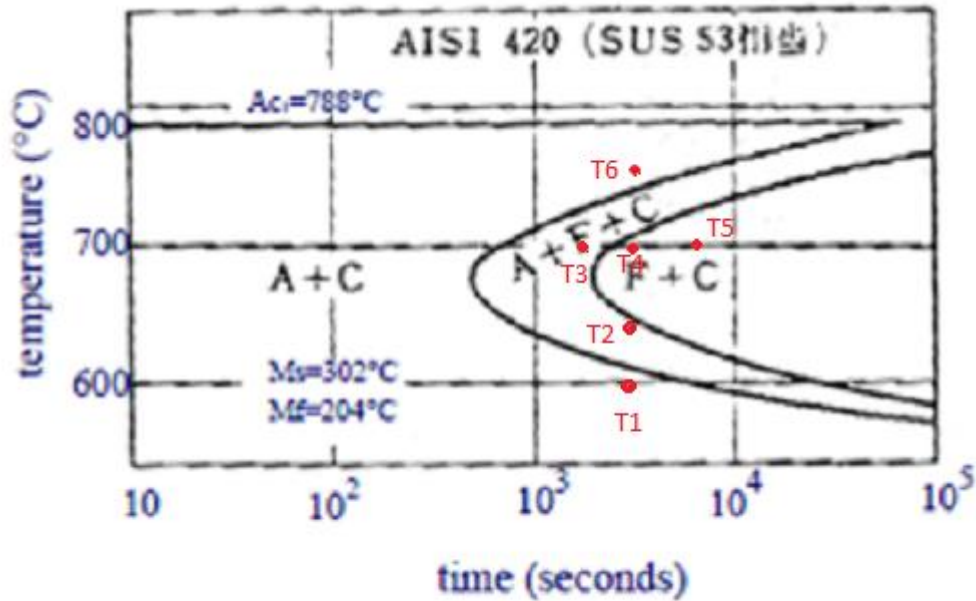


Figure III-3. Diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique AISI 420 [20].

Les températures (600°C, 650°C, 700°C et 750°C) ont été choisies afin de mettre en évidence les différentes phases figurantes dans le diagramme en jouant sur le temps de maintien.

IV. Essais électrochimiques

Dans notre étude une cellule de polarisation est constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en graphite et l'échantillon est considéré comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat. Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, généralement une solution qui ressemble le plus à l'environnement de travail effective à l'essai. Dans la solution, un potentiel électrochimique (tension) est appliqué entre les différentes électrodes. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est mesuré par le potentiostat comme une différence d'énergie entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Figure IV-7).

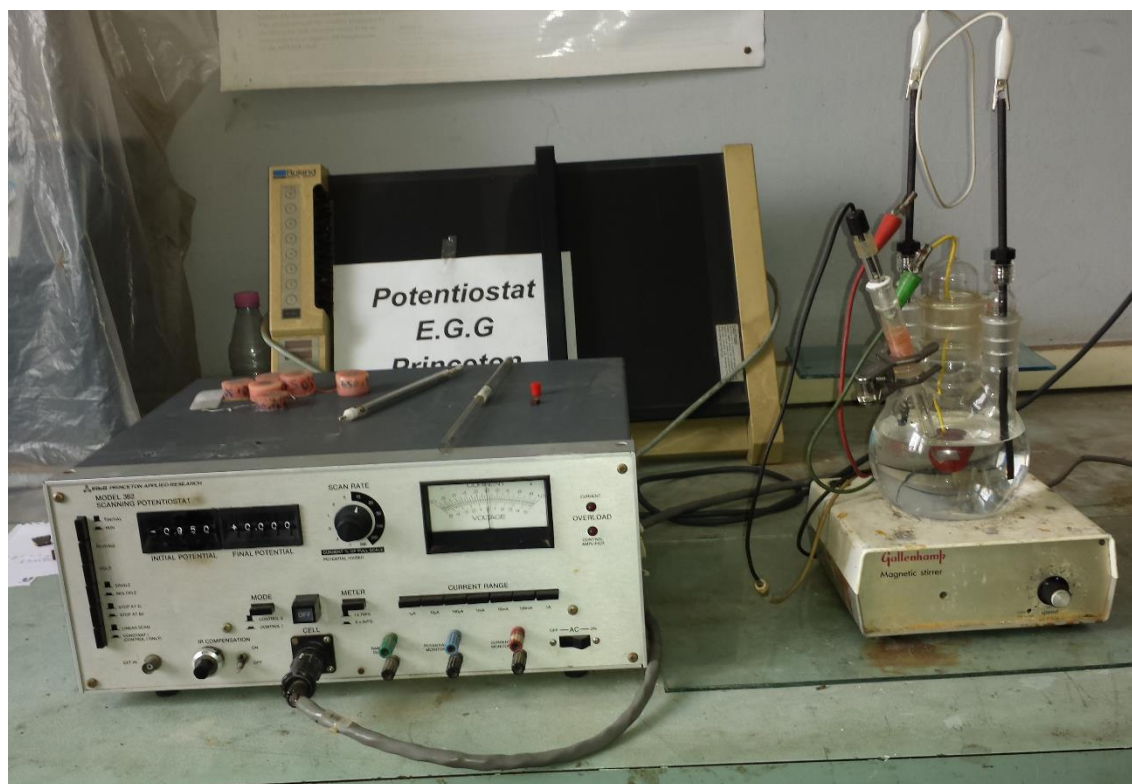


Figure III-4 Montage utilisé pour les essais électrochimiques.

IV.1. Solution de travail

L'électrolyte est préparé à partir d'une solution mère d'acide sulfurique (H_2SO_4) dont la composition est :

Pureté	Masse molaire	Densité	Normalité
96 ~ 98 %	98.07 g/mol	1.84	36.4N

Pour chaque essai on a utilisé une cellule électrochimique de 200 ml de volume de la solution H_2SO_4 à 1.5N agitée et aérée préparé comme suit :

$$\text{D'après la loi de dilution : } N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ avec } \begin{cases} N_1 = 1.5N \\ V_1 = 500 \text{ ml volume de travail} \\ N_2 = 36.4N \end{cases}$$

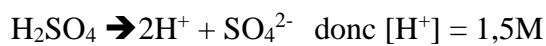
Donc le volume de la solution mère à diluer $V_2 = 20.60 \text{ ml}$.

Le pH est mesuré par un pH-mètre électronique model HANNA 211 dont la valeur est de - 0.22.



Figure III-5. pH-mètre électronique model HANNA 211.

En calculant le pH de la solution H_2SO_4 , 1,5N donc (0,75M) analytiquement



$$pH = -\text{Log}[H^+] \rightarrow pH = -\text{Log}(1,5) = -0,17$$

IV.2. Electrodes de travail

Un fil électrique est inséré dans les échantillons à l'aide d'un perçage de 2,5mm de diamètre, l'étanchéité est assurée par une colle en silicone, pour éviter toute contamination de l'échantillon (corrosion galvanique) comme illustré dans la figure IV-8.

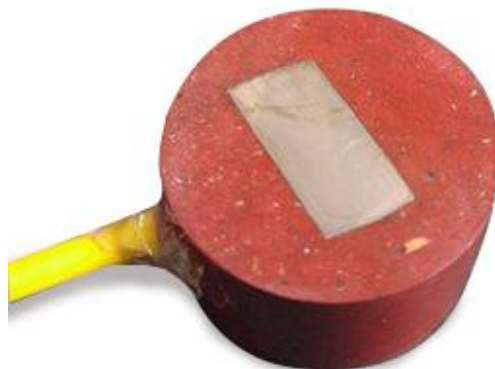


Figure III-6. L'échantillon BL après perçage et insertion du fil électrique.

Avant d'aborder les essais de polarisation, on commence par un essai d'immersion qui consiste à immerger l'échantillon à étudié dans la solution de (H₂SO₄, 1.5N) pendant une durée de 15min puis enregistrer le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

V. Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques

Pour déterminer le potentiel et la densité de courant (E_{corr} , i_{corr}) de corrosion, la représentation logarithmique de la densité de courant devient nécessaire. Cette représentation permet de mettre en évidence la relation entre le logarithme de i et le potentiel, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

La courbe $\text{Log}(i) = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison de processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Nous utilisons pour cela le logiciel OriginLab qui est un outil facilitant la manipulation des graphes et le calcul des pentes.

V.1. Extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la valeur instantanée de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe $\text{Log}(i) = f(E)$, éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), elle est basée sur l'équation de Butler –Volmer :

$$i = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{E}{\beta_a}} - i_{\text{corr}} \exp^{\frac{E}{\beta_c}} \quad (18)$$

β_a et β_c sont les coefficients de transfert

Avec : $b_i = 2,303\beta_i$

Pour la branche anodique ($E \gg E_{\text{corr}}$)

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{b_a}}$$

$$E - E_{\text{corr}} = a + b \cdot \text{Log}(i)$$

$$\eta_a = a + b \cdot \text{Log}(i)$$

Ou η_a est la surtension anodique

Pour la branche cathodique ($E \ll E_{\text{corr}}$)

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{b_c}}$$

$$E - E_{\text{corr}} = a' + b' \cdot \text{Log}(i')$$

$$\eta_c = a' + b' \cdot \text{Log}(i')$$

Ou η_c est la surtension cathodique.

Les deux équations de η_a et η_c représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe $[\log(i) = f(E)]$ doit présenter une partie linéaire appelée couramment «droite de Tafel».

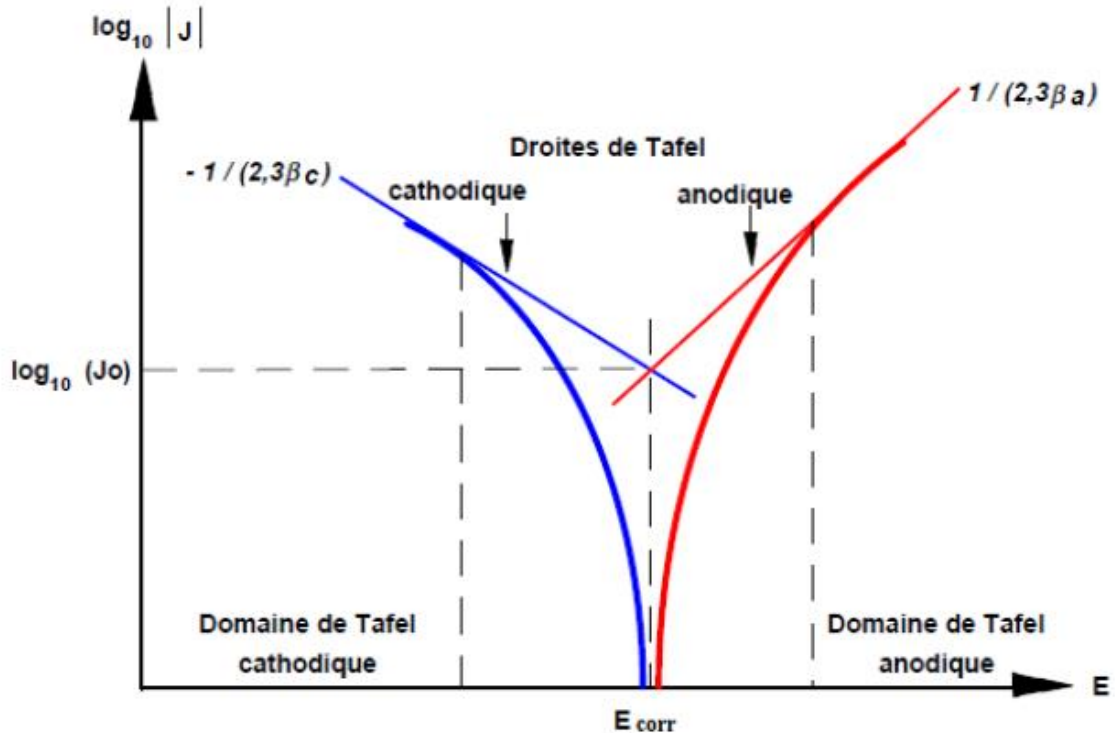


Figure III-7. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [14].

V.2. Méthode de la résistance de polarisation

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 :

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{i=0}$$

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 :

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

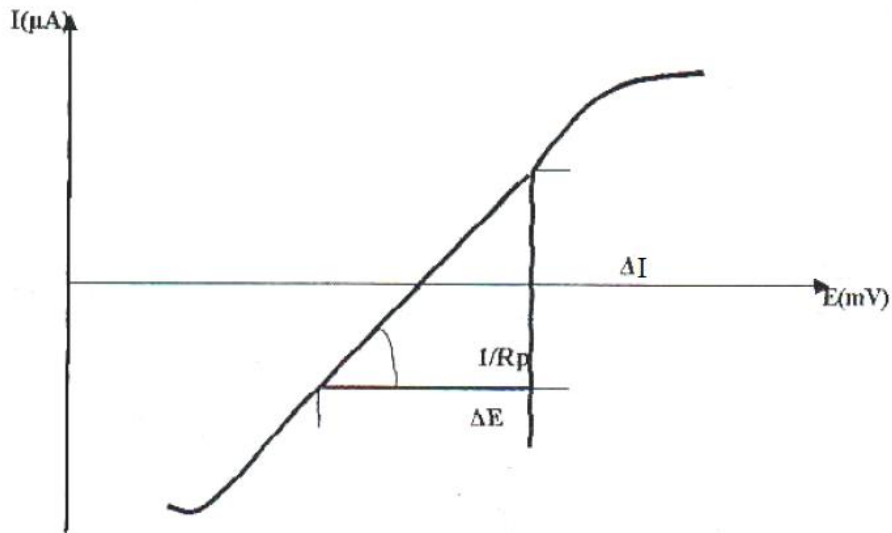


Figure III-8 Technique de la mesure de la résistance de polarisation.

VI. Préparation de la solution d'inhibiteur

Dans notre étude, nous avons utilisé une solution d'inhibiteurs d'extrait organique dont les concentrations sont (60, 125, 250, 300, 500 et 1000ppm) après avoir dilué le volume de l'inhibiteur, dans un même volume d'éthanol afin de les mélanger dans notre électrolyte (H_2SO_4 à 1.5N).

Le volume d'extrait de l'inhibiteur utilisé est de 500 μL dilué dans 500 μL d'éthanol.

Après chaque mesure l'efficacité de l'inhibiteur est calculée selon la formule [21] [22]

$$EI\% = \frac{i_{corr} - i_{corr(i)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (19)$$

Avec i_{corr} et $i_{corr(i)}$ sont les densités de courant sans et avec addition d'inhibiteurs.

Chapitre IV Résultats et discussions

I. Résultats de l'électrochimie

La figure IV-1 illustre la courbe de polarisation de l'échantillon T3 (trempe + revenu à 700°C , 30;) de l'acier SM13CRS dans une solution acide de H₂SO₄ 1.5 N de pH égal à -0.22. Un balayage potentiostatique de -1500 à 2000 mV/ECS nous a permis de constater la présence de trois zones : une cathodique, une anodique et une zone de passivation.

Pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion ($E_{init} = -1500$ mV/ECS à $E_{corr} = -532$ mV/ECS), l'acier se situe dans son domaine d'activation cathodique et est une cathode du point de vue électrochimique ; c'est alors la réaction de réduction d'hydrogène qui contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène :

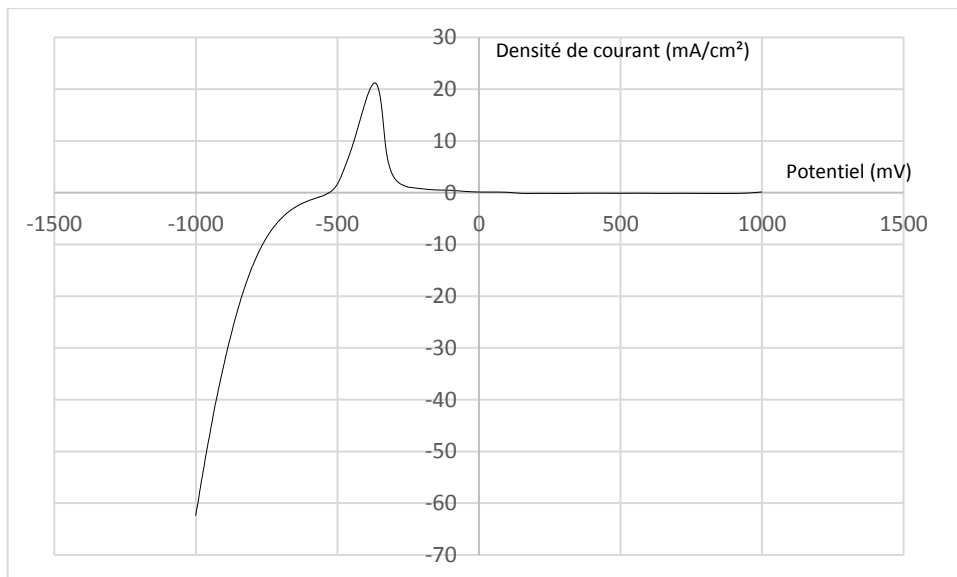
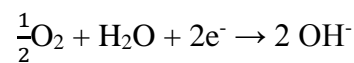
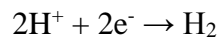


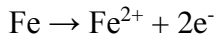
Figure IV-1 courbe de polarisation de l'échantillon T3.

Cette phase est accompagnée par un dégagement de bulles d'hydrogène à la surface métallique. La densité de courant varie de moins en moins rapidement pour atteindre la valeur nulle à E_{corr} .

Dès que les potentiels imposés dépassent le potentiel d'équilibre, l'acier se retrouve dans sa zone anodique. Nous proposons de diviser cette zone en trois domaines :

- **Domaine d'activité :**

Ce domaine s'étend sur -270mV, l'acier étudié y est une anode du point de vue électrochimique. La densité de courant s'accroît considérablement lorsque le potentiel augmente, et ce jusqu'à un point critique (Nous expliquons ça par le fait que le matériau, étant en anode, se corrode (s'oxyde) et passe en solution suivant l'équation :



- **Domaine de prépassivité :**

Nous remarquons une chute drastique de la densité de courant accompagnée de fluctuations importantes. Ces variations sont interprétées par l'apparition d'une couche d'oxyde provenant des produits de corrosion de l'acier ; cette couche freine le transport de matière et ralentit donc la corrosion que subit le matériau.

- **Domaine de passivité :**

Pour des valeurs du potentiel allant du potentiel de passivation la densité de courant oscille autour de 0 et varie faiblement, ce qui donne l'allure d'un pseudo-palier. Cette zone est en réalité une zone de pseudo-passivité, vu qu'elle est caractérisée par la pseudo-stabilité de la couche d'oxyde formée précédemment : sa présence est aussi liée à un domaine de stabilité en pH, et devient généralement instable vers les milieux acides comme celui que nous avons considéré. En conséquence, la couche d'oxyde n'est pas vraiment protectrice : elle est fragile et poreuse et se dissout en espèces Fe II et Fe III. Il se crée alors une nouvelle interface triple (électrolyte/couche d'oxyde/métal) où la couche d'oxyde gagne en épaisseur au détriment du métal, puis se dissout dans la solution.

L'exploitation semi-logarithmique nous permet de tracer les droites de Tafel extrapolées afin de situer le point triple correspondant à l'équilibre pour enfin tirer la valeur du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

Tableau IV-1 Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillon T3 dans la solution H₂SO₄ 1.5N.

Echantillon	E _{corr} (mV ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)
T3	-532	0,58

II. Résultats de la protection

l'addition de 300 ppm et de 350 ppm d'extraits d'huile de clou de girofle a diminuer potentiel E_{corr} , et réduit la densité de courant (vitesse de corrosion) et on constate une augmentation de l'efficacité de l'inhibition% IE, ce comportement reflète les actes d'extrait de clou de girofle comme inhibiteur de corrosion qui peuvent être liées à l'adsorption de l'inhibiteur au niveau des sites actifs de la surface de l'électrode. D'autre part, les valeurs numériques des deux pentes anodiques et cathodiques de tafel ont diminuées à mesure que la concentration de l'extrait a augmenté, Ces résultats indiquent que l'inhibiteur de notre l'étude agit comme un inhibiteur du type mixte.

Ces résultats confirment que l'huile de clou de girofle agit comme un inhibiteur de corrosion efficace, l'efficacité de l'inhibition a augmenté lorsque la concentration a augmenté jusqu'à 350 ppm, où l'efficacité de l'inhibition maximale (80,21%) a été obtenue à une concentration de 350 ppm. Lorsque la concentration de l'inhibiteur est supérieure à 350 ppm, l'efficacité de l'inhibition commence à diminuer. Ainsi, il est conclu que la réaction de dégagement d'hydrogène est catalysé à une concentration > 350 ppm à partir de composés de clou de girofle.

Pour voir la différence on trace la superposition des courbes de polarisation de l'échantillon T3 avec 350 et 400ppm d'inhibiteurs et sans inhibiteurs (Figure IV-2).

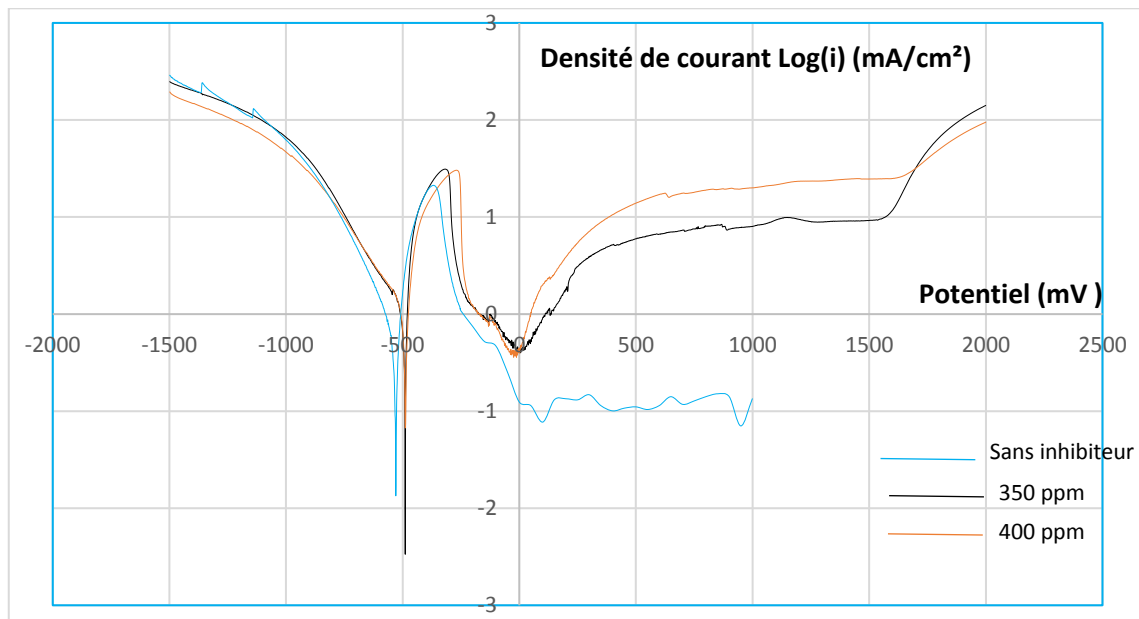


Figure IV-2 Courbes de polarisation de l'échantillon T3 avec 350, 400ppm d'inhibiteurs et sans inhibiteurs.

Nous remarquons que les domaines anodiques et cathodiques ont été changé après l'addition de l'inhibiteurs on remarque aussi que le domaine de passivation aussi a changé ce qui implique que notre inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte.

Après dépouillement de résultats on trace le tableau IV-2 suivant qui résume les paramètres de corrosion obtenus avant et après ajout de deux concentrations d'inhibiteurs.

Tableau IV-2 Résultats électrochimiques de l'échantillon T3 après l'ajout d'inhibiteur à 350 et 400 ppm.

Concentration de l'inhibiteur	E_{corr} (mV ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	Efficacité de l'inhibiteur EI%
0 ppm	-532	0,58	-
350 ppm	-515	0,114	80,21
400 ppm	-517	0,34	41,44

Nous remarquons dans le tableau ci-dessus que lorsqu'on augmente la concentration de l'inhibiteur dans la solution acide de H₂SO₄, le rendement a atteint la valeur de 80,21% à 350 ppm. Pour la concentration 400 ppm le rendement de l'inhibiteur diminue jusqu'à une valeur de 41,44%.

Le rendement optimal EI% de 80,21% est obtenu par addition de 350 ppm de l'inhibiteur (Tableau IV.2). Ces résultats indiquent que la corrosion de l'acier SM13CRS peut être inhibée efficacement avec une concentration qui atteint 300 ppm. L'augmentation du rendement EI% est proportionnelle à la diminution de la densité de courant i_{corr} . À la concentration de 300 ppm, la plus basse valeur du courant de corrosion est produite grâce à l'adsorption uniforme des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal [23]. Lorsque la concentration de l'inhibiteur est plus grande que la concentration optimale, la solution devient saturée. Il y a une possibilité d'une forte interaction, entre les molécules d'inhibiteur dans la solution et de l'inhibiteur attaché à la surface du métal de telle sorte que cette couche, sera libérée à nouveau dans la solution [24].

L'étude électrochimique a été effectuée dans la solution H_2SO_4 à une concentration de 1,5N et $pH = - 0.22$ après addition de différentes proportions d'inhibiteurs (350 et 400 ppm)

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les essais électrochimiques nous ont conduits à conclure que la concentration optimale de notre inhibiteur est : 350 ppm
- ✓ L'emploi de ce composé organique dans les milieux acide doit être effectué avec beaucoup de précautions car, l'augmentation des concentrations par rapport à la valeur optimale provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles avec une augmentation de la densité de courant de corrosion.
- ✓ 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.
- ✓ L'étude de l'efficacité inhibitrice de ce composé fait apparaître une meilleure efficacité de 80,21%.

Comme tout travail, nous pensons que ce travail a besoin d'être approfondi. Dans ce contexte, nous proposons une optimisation plus poussée de la concentration en inhibiteur. Il est vrai que la concentration de 350 ppm donne un rendement satisfaisant, mais le fait de l'optimiser davantage serait encore plus rentable et rendrait donc le travail plus productif.

D'autre part, la perspective d'effectuer une observation au MEB (microscopie électronique à balayage), permettrait une maîtrise plus poussée en ce qui concerne la microstructure des échantillons avant et après inhibition.

Bibliographie

- [1] P. J. Cunat, Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, M4541., Les techniques de l'ingénieur, édition 2000.
- [2] 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.
- [3] Fontana et Greene, « Technologie de la corrosion», Direction projets de centrale génie, 1972.
- [4] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [5] M.Ouchen, « Effet du pH DU milieu sur la corrosion de l'aciers inoxydable 304L », PFE, université de hadj lakhdar Batna, 2013.
- [6] J.J.Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, 1980.
- [7] B. J et M. G, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation,, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005.
- [8] G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, Mars 1988.
- [9] F. Hellal, Cours de Corrosion et Protection, Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [10] J. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux,, MASSON, 1995.
- [11] H. Uhlig, Corrosion et protection,, Paris: Dunod , 1970.
- [12] H. Norman, Scope and importance of inhibitor technology, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of corrosion Engineers, , 1973.
- [13] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique, 2005.
- [14] C. Fiaud, inhibiteur de corrosion, Techniques d'ingenieurs , 1990.
- [15] I. Rozenfeld, Corrosion inhibitors., McGraw-Hill, 1981.
- [16] F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), Boumerdes, 2008.
- [17] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, 2011.

- [18] F. Donahue et K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors. Adsorption and linear free energy relationships., J. Electrochem Soc, 1965, p. 886.
- [19] J. Enerhaug, A STUDY OF LOCALIZED CORROSION IN SUPER MARTENSITIC STAINLESS STEEL WELDMENTS, Trondheim: The Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2002.
- [20] Communication with dr. Ueda, Sumitomo, Tokyo: Sumitomo steels, 1998.
- [21] H. Hazwan, K. N. Jain, R. N, H. Dahon et D. Nasshorudin, “The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution”, Arabian Journal of Chemistry, 2011.
- [22] H. G. a. P. S. H. Gerengi, “The inhibition effect of mad honey on corrosion of 2007-type aluminium alloy in 3.5% Nacl Solution”, Materials Research, vol. 17, no. 1, 2014, pp. 255-265.
- [23] F. Kandemirli and S. Sagdinc, Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, Corrosion Science, vol. 49, no. 5., 2007, p. 2118–2130.
- [24] A. M. Fekry and M. A. Ameer, Electrochemical investigation on the corrosion and hydrogen evolution rate of mild steel in sulphuric acid solution, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, no. 1, 2011, p. 11207–11215.