

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

Mémoire de Master

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Génie des Matériaux

**Etude de la protection cathodique par courant
imposé, obtenu par énergie solaire, d'un système
métallique.**

Proposé et dirigé par :

Pr F. HELLAL

Etudié par :

Fadi Ahmed Islam KHALFALLAH

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

Président	M. Chitroub	Professeur	ENP
Encadreur	F. HELAL	Professeur	ENP
Examineur	A. DAIMELLAH	M.A.T	ENP

Promotion 2016

ملخص

مكافحة التآكل استلزام ذو أهمية اقتصادية وكذلك أمنية، في هذا السياق، تعتبر الحماية المهبطية بالتيار المُطبَّق من أكثر الطرق فعالية. يدرس هذا العمل إمكانية استخدام الطاقة الشمسية لتطبيق الحماية المهبطية على نظام معدني يمكن وجوده في البيئات الصناعية. إذن، يسمح التشخيص التحت بنوي و الكهروكيميائي للمادة بتقييم احتياجاتهما من الطاقة. من ناحية أخرى، يمكّننا تشخيص النظام الضوئي من تكميم العرض الطاقوي. وأخيرا، سُخِّتَم هذه الدراسة، بعد الموازنة بين العرض والطلب الطاقويين، بتطبيق حماية مهبطية كلية وجزئية.

كلمات المفتاح: التآكل , الكهروكيمياء , الاستقطاب الكهروكيميائي، الحماية المهبطية، كثافة التيار، سرعة التآكل.

Abstract

Corrosion-control engages economic and security issues, in this context, impressed current cathodic protection stands as one of the most effective ways. This work investigates the feasibility of using solar energy to protect cathodically a metallic system likely to be found in industrial environments. Thus, a microstructural and electrochemical characterization of this material allows assessment of its energy needs. On the other hand, a characterization of the photovoltaic system quantifies the energy supply. Finally, this study leads, after matching the energetic supply with the demand, to the implementation of a total and a partial cathodic protection.

Key-words: stainless steel AISI 316L, corrosion, electrochemistry, polarization, cathodic protection, current density, electrochemical potential, corrosion rate.

Résumé

La lutte contre la corrosion est un besoin aussi bien économique que de sécurité, dans ce contexte, la protection cathodique à courant imposé se dresse comme l'un des moyens des plus efficaces. Ce travail étudie la faisabilité de l'utilisation de l'énergie photovoltaïque pour protéger cathodiquement un système métallique susceptible de se trouver en milieu industriel. Ainsi, une caractérisation microstructurale et électrochimique du matériau permet l'évaluation de ses besoins énergétiques. D'autre part, une caractérisation du système photovoltaïque permet de quantifier l'offre énergétique. Finalement, la présente étude aboutira, en faisant correspondre l'offre à la demande, à l'application d'une protection cathodique totale et partielle.

Mots-clés : acier inoxydable AISI 316L, corrosion, électrochimie, polarisation, protection cathodique, densité de courant, potentiel électrochimique, vitesse de corrosion.

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout puissant de nous avoir donné patience, santé et volonté tout au long de nos études ;

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance ;

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier notre encadreur Pr F. HELLAL qui nous a encadrés tout au long de ce projet de fin d'études et qui nous a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il nous a prodigués ;

Nous remercions également Pr. M. Chitroub pour nous avoir honoré en acceptant de présider le jury, M.A.T. A. DAIMELLAH d'avoir accepté de juger notre humble travail ;

Nous ne saurions oublier ici de remercier les enseignants du département de métallurgie à l'école nationale polytechnique pour nous avoir offert, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département ;

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de notre démarche, pour tous les moments agréables partagés durant cette formation ainsi que pour la bonne ambiance de travail qui a régné pendant la période de préparation de nos PFE.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	8
Chapitre I Synthèse bibliographique.....	9
I. Introduction	10
II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse	10
III. Thermodynamique électrochimique	11
IV. Cinétique électrochimique	14
V. Protection cathodique.....	19
Chapitre II Techniques expérimentales	22
I. Introduction	23
II. Système (matériau/électrolyte)	23
III. Caractérisation microstructurale	24
IV. Potentiel d'abandon	26
V. Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique	26
VI. Exploitation de la courbe de polarisation	28
VII. Caractérisation du système photovoltaïque.....	29
VIII. Protection cathodique.....	30
IX. Conclusion	32
Chapitre III Résultats et interprétations	33
I. Caractérisation microstructurale	34
II. Suivi du potentiel d'abandon	35
III. Essai de polarisation potentiostatique	36
IV. Application de la protection cathodique	39
Conclusion générale.....	45
Bibliographie.....	46

Liste des figures

Figure I.1 Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C [5].	13
Figure I.2 Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C [11].	14
Figure I.3 Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox ^{z+} ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [14].	16
Figure I.4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [14].	18
Figure I.5 Représentation selon Evans du principe de la protection cathodique par courant imposé [21].	20
Figure I.6 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [23].	21
Figure II.1 Montage potentiocinétique utilisé pour l'essai de polarisation potentiocinétique.	27
Figure II.2 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	28
Figure II.3 Dispositif de la protection cathodique par courant imposé.	30
Figure II.4 Schéma du dispositif de la protection cathodique par courant imposé.	30
Figure II.5 Circuit simplifié équivalent de la protection cathodique par courant imposé.	31
Figure III.1 Microstructure du 316L après attaque chimique au réactif de Kalling.	34
Figure III.2 Evolution du potentiel d'abandon du 316L dans la solution FeCl ₃ 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.	35
Figure III.3 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique du 316L dans la solution FeCl ₃ 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.	36
Figure III.4 L'état de surface attaquée de l'acier inoxydable AISI 316L après polarisation potentiostatique dans la solution acide de FeCl ₃ 0.1 M de pH égal à 2. ..	38
Figure III.5 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique du 316L polarisation dans la solution FeCl ₃ 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.	39
Figure III.6 Détermination du potentiel et le courant de protection pour l'acier inoxydable 316L dans FeCl ₃ 0.1M.	40
Figure III.7 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale du 316L la solution FeCl ₃ 0.1M.	42
Figure III.8 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle du 316L la solution FeCl ₃ 0.1M.	43

Liste des tableaux

Tableau II.1 <i>Composition chimique en pourcentage massique du 316L</i>	23
Tableau II.2 <i>Caractéristiques du milieu d'étude</i>	24
Tableau II.3 <i>Réactif chimique utilisé pour l'acier AISI 316L</i>	25
Tableau II.4 <i>Caractéristiques des batteries</i>	29
Tableau II.5 <i>Caractéristiques du panneau solaire</i>	29
Tableau III.1 <i>Mesures de la microdureté de l'acier inoxydable 316L</i>	34
Tableau III.2 <i>Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillon 316L dans la solution $FeCl_3$ 0,1M</i>	39
Tableau III.3 <i>Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé</i>	41

Introduction Générale

La corrosion est définie comme étant la dégradation des matériaux métalliques par des réactions chimiques ou électrochimiques. Des processus analogiques peuvent se manifester pour les autres classes de matériaux (composites, céramiques et plastiques). Ce phénomène naturel complexe a toujours été un problème industriel majeur.

D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion l'OMC, 3 à 4% du PIB des pays industrialisés. On estime, par exemple, que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

Ce mal industriel peut revêtir des formes variées allant d'une simple corrosion uniforme à des aspects plus complexes, rencontrés dans les environnements industriels sévères. Selon les secteurs concernés, les remèdes varient, leur choix étant toujours le résultat d'un compromis tout à la fois technique, économique et souvent maintenant écologique.

Les moyens d'anticorrosion d'ordre électrochimique se sont imposés au fil des années comme étant les moyens les plus efficaces. Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous nous intéressons à l'étude de la protection cathodique par courant imposé. Encore, faut-il disposer d'une source de courant continu fiable.

De par sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un des gisements solaires les plus élevés au monde. Selon les estimations du ministère national de l'énergie, la durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire national dépasse les 2000 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara). L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1m² est de l'ordre de 5 kWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700 kWh/m²/an au Nord et 2263 kWh/m²/an au Sud du pays.

Avec les enjeux écologiques qui prennent de l'importance de jour en jour, et en considérant l'essor que connaissent les énergies renouvelables palliatives aux énergies classiquement adoptées, nous avons choisi de faire l'étude de la protection cathodique par courant imposé prenant comme appoint l'énergie solaire, vu la disponibilité de cette richesse au niveau national. L'étude comporte un système (matériau/milieu) réaliste, à savoir, un acier inoxydable AISI 316L dans une solution d'acide de chlorure ferrique.

Le présent mémoire se divise en trois chapitres principaux. Le premier est une synthèse bibliographique traitant des notions de corrosion et de protection cathodique. Le deuxième traite du matériau et électrolyte étudiés, ainsi que des procédures expérimentales suivies durant les différentes manipulations. Le troisième chapitre présente les différents résultats que nous avons obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

Chapitre I Synthèse bibliographique

I. Introduction

La corrosion est généralement définie comme étant l'altération d'un matériau au travers d'interactions avec l'environnement. Cette définition englobe les différentes classes de matériaux (plastiques, céramiques et métaux).

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à la corrosion des métaux qui est un phénomène naturel qui peut s'expliquer par un principe de thermodynamique qui stipule qu'un matériau cherche toujours à se situer dans l'état énergétique le plus bas possible. En effet, la majorité des métaux se rencontre naturellement dans des minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates, de carbures ou de chlorures : c'est leur état le plus thermodynamiquement stable. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel (par le biais de réactions chimiques avec les espèces environnantes) qui est leur forme la plus stable du point de vue thermodynamique. La corrosion désigne justement le processus par lequel les métaux se convertissent en oxydes (ou autres composés chimiques) ayant un niveau énergétique plus bas.

Il existe deux grands types de corrosion :

- La corrosion sèche : c'est le phénomène d'oxydoréduction avec transfert d'électrons qui survient lorsqu'un métal est attaqué par un gaz.
- La corrosion aqueuse : c'est le cas le plus rencontré et est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième phénomène vu que c'est ce qui nous intéresse. Après une description globale des différents types de la corrosion aqueuse, nous nous intéresserons aux mécanismes sous-jacents [1].

II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

La corrosion de la plupart des matériaux, aux températures proches de l'ambiante, prend place dans des environnements aqueux (c'est-à-dire contenant de l'eau) et est de nature électrochimique. L'environnement aqueux est aussi appelé « électrolyte » et, dans le cas de la corrosion d'un pipeline souterrain par exemple, est le sol humide [2].

Le processus de la corrosion implique l'arrachement d'électrons (oxydation) au métal [réaction (I.1)] et leur consommation dans une deuxième réaction de réduction, comme celle du dioxyde ou de l'eau [réactions (I.2) et (I.4)]. La corrosion aqueuse est donc le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

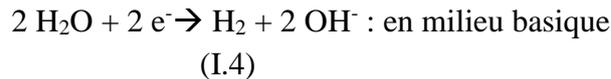
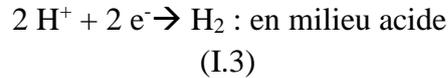
- Réaction anodique : passage du métal en solution, ou oxydation, dans le cas du fer :



- Réaction cathodique : plusieurs réactions sont possibles :
 - Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau :



- Réduction de protons ou de l'eau avec dégagement de l'hydrogène :



La réaction d'oxydation est communément appelée réaction anodique, alors que la réaction de réduction est appelée réaction cathodique. C'est à l'anode que se fait l'altération du métal, mais il faut qu'il y ait une cathode (système réceptif d'électrons) où se consommeront les électrons cédés lors de l'oxydation afin de préserver la neutralité des charges. Les deux réactions sont indispensables à la manifestation de la corrosion : s'il n'y a pas de réaction cathodique, il y aurait un excès de charge négative entre le métal et l'électrolyte ce qui causera l'arrêt de la corrosion [3].

L'étude de la corrosion est fondamentalement divisée en deux parties : la thermodynamique et la cinétique. La première sert à savoir si un processus de corrosion spécifique (sous des conditions définies) pourrait avoir lieu, alors que la deuxième sert à prévoir avec quelle vitesse le processus se ferait.

Dans ce qui suit, nous allons détailler ces deux aspects nécessaires à la maîtrise de toute étude de la corrosion.

III. Thermodynamique électrochimique

III.1. Relation de Nernst

Comme pour le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre de la réaction électrochimique (qui est égale à la somme de l'enthalpie libre de la réaction chimique et de l'énergie électrique) est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$n F E = \Delta G_{r,c}^0 + R T \text{Ln} [M^{n+}] \quad (\text{I.5})$$

Soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} + \frac{R T}{nF} \text{Ln} [M^{n+}] \quad (\text{I.6})$$

Et en posant :

$$E^0 = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} \quad (\text{I.7})$$

On obtient la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \text{Ln} [M^{n+}] \quad (\text{I.8})$$

Où :

- $\Delta G_{r,c}$ est la variation d'enthalpie libre chimique produite par la réaction de dissolution ;
- $\Delta G_{r,c}^0$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée ;
- $[M]$ est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) ;
- $[M^{n+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution ;
- R est la constante universelle des gaz parfaits (égal à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- T est la température exprimée en Kelvin.

La relation (I.8) fut formulée pour la première fois par le chimiste allemand W. Nernst, en 1889. Elle exprime la tension d'équilibre d'une électrode en fonction du potentiel standard E^0 du couple redox mis en jeu et des activités des espèces chimiques concernées [4,5,6].

Les valeurs d' E^0 (potentiel standard de l'électrode de métal M) sont déterminées expérimentalement à partir d'une électrode de référence telle que l'électrode standard à l'hydrogène (c'est l'électrode de référence absolue mais elle est difficile à réaliser, c'est pour cela qu'on a souvent recours à d'autres électrodes de référence comme l'électrode au calomel saturé par exemple). C'est ainsi qu'on obtient l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur aptitude à passer en solution (figure I-1).

	Réaction	E ₀ à 25° C (Volts)
↑	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1.498
Noble	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1.200
	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0.987
	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0.799
	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+0.788
	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ = 4OH ⁻	+0.401
	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0.337
	2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	0.000
	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0.126
	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0.136
	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0.250
	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0.277
	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0.403
	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0.440
	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0.744
	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0.763
	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1.662
	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2.363
Vil	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2.714
↓	K ⁺ + e ⁻ = K	-2.925

Figure I.1 Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C [5].

Cette classification permet de mettre en relief les métaux dits « nobles » tels que l'or, le platine, l'argent ou le cuivre, qui ne seront pas attaqués par l'eau car ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. On y remarque aussi la présence d'éléments beaucoup moins nobles tels que l'étain, le plomb ou le fer, ils sont dits « vils » et ils présentent une grande aptitude à la corrosion aqueuse.

Il est pertinent de mentionner qu'en pratique, de nombreuses réactions d'électrodes, et notamment celles produisant des oxydes en milieu aqueux, font intervenir les ions H⁺ : la stabilité d'un métal dans un électrolyte dépend alors de deux facteurs essentiels :

- Le pH, lié directement à la concentration des ions H⁺ dans la solution (il traduit directement l'effet de l'électrolyte dans la corrosion) ;
- Le potentiel électrique de la pièce métallique par rapport à la solution (il correspond à l'aptitude du matériau à se corroder)

C'est donc pour cela qu'il est primordial de considérer ces deux paramètres pour une meilleure visibilité et compréhension de tout problème de corrosion. Dans ce qui suit, nous nous pencherons sur les diagrammes potentiel-pH [7,8]

III.2. Diagrammes de Pourbaix (E-pH)

Un diagramme E-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques.

En 1938, Mr. Pourbaix, proposa et développa ces diagrammes qui font apparaître les domaines de stabilité (c'est-à-dire la prédominance pour les solutés ou l'existence pour

les phases condensées pures) des différentes formes (ions, précipité, métal) d'un élément ; La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet donc, par une méthode graphique simple, de prévoir les réactions mises en jeu ainsi que leurs sens de développement pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

Les diagrammes de Pourbaix découlent essentiellement de l'équation de Nernst ; on y représente, pour les différents couples redox mis en jeu, les variations du potentiel redox E en fonction du pH [9,10].

Pour une meilleure lisibilité, il est intéressant de superposer le diagramme E - pH de l'eau à celui du métal. De cette manière la prévision du comportement du métal étudié en milieux aqueux devient claire et facile.

Nous prendrons comme exemple la figure I-2, qui représente le diagramme de Pourbaix du fer.

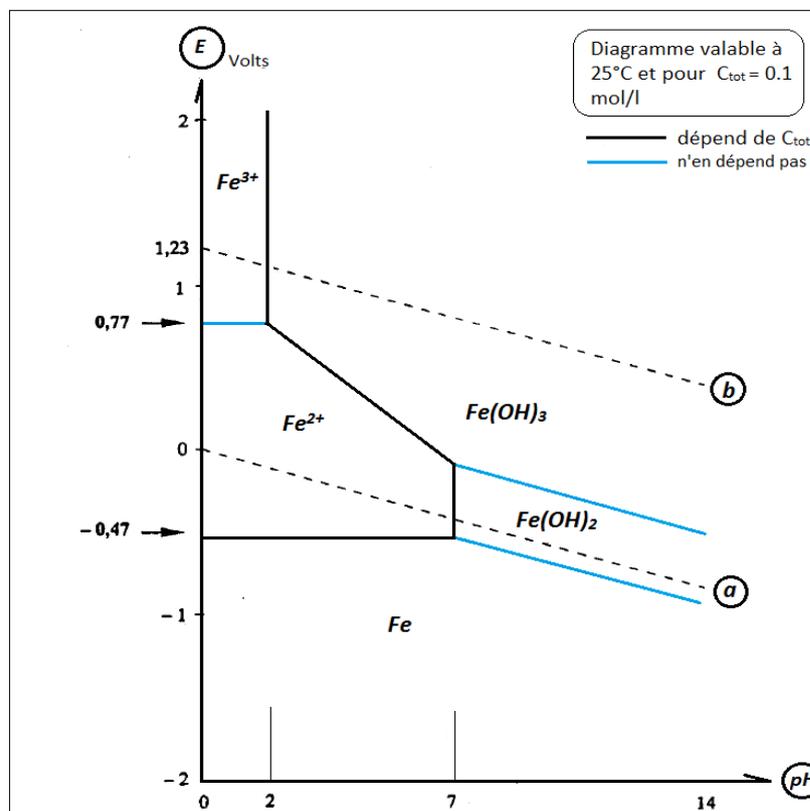


Figure I.2 Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C [11].

IV. Cinétique électrochimique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction avec deux processus cinétiques complémentaires : le transfert de charge et le transfert de matière.

Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne.

Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre [12].

IV.1. Equation de Butler-Volmer

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution [13,14].

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

La vitesse d'une réaction dépend du transfert de charge, du transfert de matière (diffusion) et du transport de matière (convection).

En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrode (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal/électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse qui contrôle les concentrations interfaciales [15].

Soit la réaction : $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + nF.e^-$

$$i_{\text{globale}} = \vec{i}_a + \vec{i}_c \quad i_{\text{globale}} = i_a - i_c \quad (\text{I.9})$$

$$i = i_a - i_c = nFK_{\text{red}}C_{\text{red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT}E\right) - nFK_{\text{ox}}C_{\text{ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right) \quad (\text{I.10})$$

i : Courant global de la réaction ;

i_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

i_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

α : Facteur de symétrie ;

n : nombre d'électrons échangés ;

F : Constante de Faraday ;

$K_{\text{Red}}, K_{\text{Ox}}$: Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode ;

C_{Red} : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode ;

C_{Ox} : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode ;

E : Potentiel ;

R : Constante des gaz parfaits ;
T : Température.

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E (lorsqu'un courant circule) et le potentiel de repos E^0 appelée surtension η [16].

A l'équilibre, $E = E_{rev}$ et le courant global est nul. $|i_a| = |i_c| = |i_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{rev}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a :

$$i_{globale} = i_0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (I.11)$$

IV.2. Droites de Tafel

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure I.3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-Volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel [14, 16].

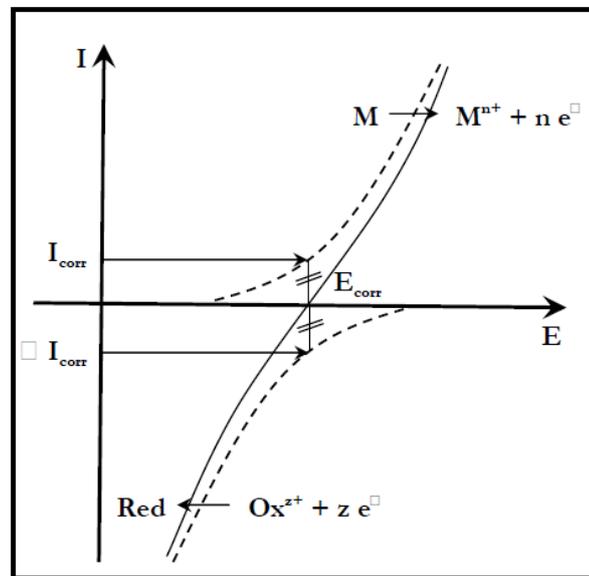


Figure I.3 Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox^{z+}; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [14].

IV.2.a. Le processus réactionnel cathodique

$$i = i_c = i_0 \exp \left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta_c \right) \quad (I.12)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln}(i_c) - \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln}(i_0) \quad (\text{I.13})$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln}\left(\frac{i_c}{i_0}\right) = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_c = \frac{-2.303 RT}{(1-\alpha)nF} > 0$$

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad (\text{I.14})$$

IV.2.b. Le processus réactionnel anodique

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{I.15})$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln}(i_a) + \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln}(i_0) \quad (\text{I.16})$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \text{Ln}\left(\frac{i_a}{i_0}\right) = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha nF} < 0$$

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (\text{I.17})$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern-Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{I.18})$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade. R_p est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné [17].

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log(i_0) \quad (\text{I.19})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (\text{I.20})$$

Les relations (I.19) et (I.20) sont les droites de Tafel qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. Et leur intersection correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions nulles ce qui permet en effet, une détermination

graphique (le diagramme obtenu est schématisé dans la figure I.4) de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre ainsi que les coefficients β_a et β_c [17, 18, 19].

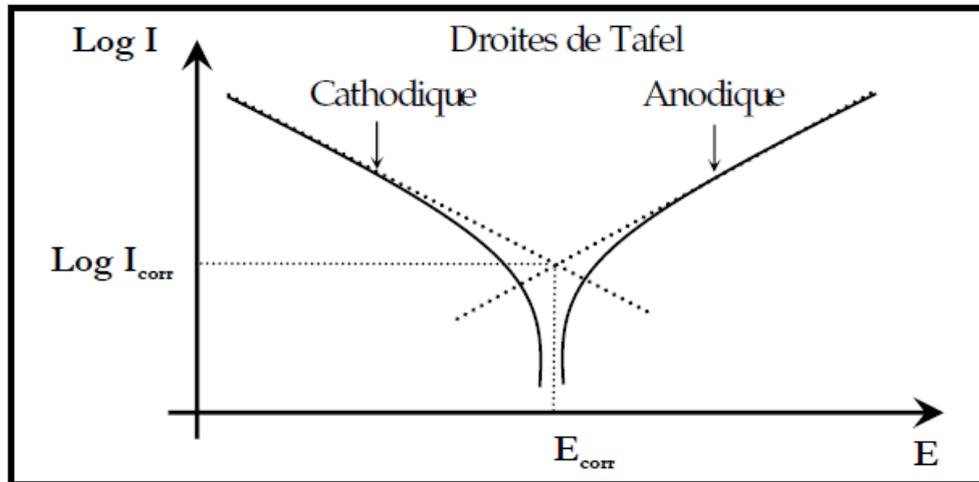


Figure I.4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [14].

IV.3. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est le rapport entre le potentiel appliqué et la réponse en courant qui en résulte.

Au voisinage du potentiel de corrosion, la courbe du courant en fonction de la tension $i = f(E)$ est approchée par sa tangente. La résistance de polarisation R_p est définie comme la pente de cette tangente obtenue à $i=0$, (figure I.3).

Dans le cas d'une surtension relativement faible, il est admissible de remplacer les relations exponentielles, dans la relation de Butler-Volmer, par leur développement limité au premier ordre ($e^x = 1+x$ et $e^{-x}=1-x$).

On obtient alors la valeur du courant en fonction de la différence de potentiel [17].

$$i = i_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right] \quad (\text{I.21})$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{I.22})$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par :

$$R_p = \frac{RT}{i_0 nF} \quad (\text{I.23})$$

IV.4. Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution [12].

La loi de Faraday permet la détermination de cette perte de masse m (g):

$$m = \frac{M i_{\text{corr}} t}{nF} \quad (\text{I.24})$$

- M : masse atomique du métal (g) ;
- i_{corr} : intensité du courant de corrosion (Ampère) ;
- t : temps (s) ;
- n : le nombre d'électrons de valence ;
- F : la constante de Faraday égale à 96500C/mole.

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion. Dans la pratique, la résistance d'un métal en service dans un électrolyte, se caractérise par la cinétique de corrosion exprimée en mm/an.

V. Protection cathodique

La protection cathodique consiste en l'abaissement du potentiel de la structure à protéger, à un niveau suffisamment bas, pour que la corrosion soit éliminée [20, 21].

La figure I.5 donne une représentation selon Evans du potentiel en fonction de l'intensité. On y voit que lorsque tout point de l'ouvrage aura atteint le potentiel E_p et comme E_p est inférieur à E_a , point de la courbe où le courant anodique est nul, il n'y a plus de réaction d'oxydations possibles, l'ensemble sera devenu une seule cathode annulant de ce fait le courant de corrosion (i_{corr}) par un courant de protection minimal ($I_{\text{prot.min}}$). On a alors réalisé la protection cathodique du métal.

On peut abaisser l'ensemble à un potentiel plus bas que E_p avec un courant I_p . Il faut remarquer que le courant I_p est toujours supérieur au courant de corrosion I_{corr} et qu'il dépend des pentes respectives des courbes de l'anode et de la cathode.

En contrepartie, il est nécessaire de fournir, par un système extérieur des électrons en quantité suffisante. Ce flux d'électrons est mesuré par l'intensité I_p [22].

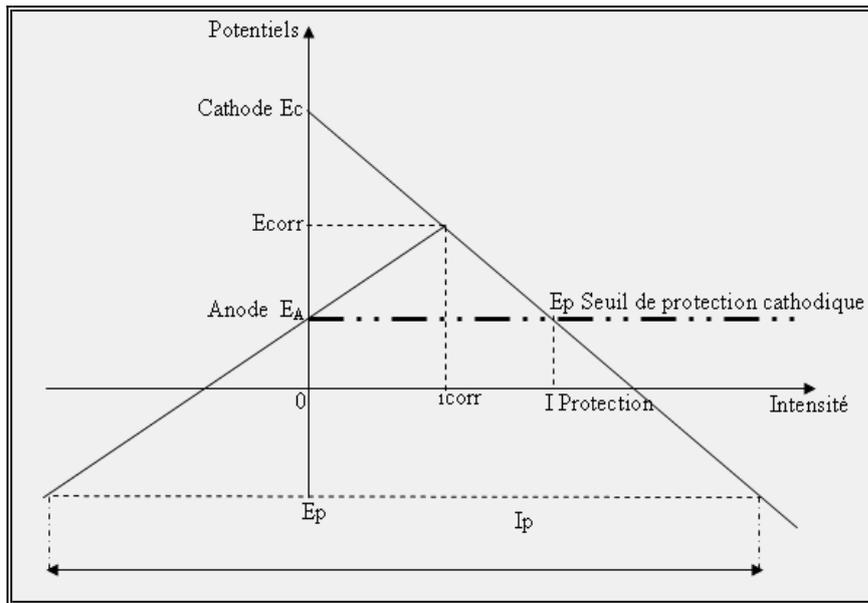


Figure I.5 Représentation selon Evans du principe de la protection cathodique par courant imposé [21].

V.1. Potentiel de protection

Si le principe est simple, l'application est plus difficile. C'est pourquoi les praticiens ont adopté plusieurs critères de protection cathodique souvent basés sur l'expérience.

Le (NBS) « National Bureau Standard » aux Etats-Unis a fait de nombreux essais de laboratoire dans des sols naturels très divers, et a admis pour l'acier dans le sol, la valeur seuil d'immunité de (-850 mV) par rapport à l'électrode de référence (Cu/CuSO₄). Ce chiffre est retenu dans le document standard de (NACE) (National Association Corrosion Engineering's) [23, 24].

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut pour des raisons thermodynamiques dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal en lui imposant un potentiel tel que [25] :

Le seuil de protection cathodique dépend du milieu au contact duquel l'équipement est en contact. Il est toutefois difficile de définir théoriquement le seuil de protection cathodique d'un métal dans un milieu donné (impossibilité de tracer avec précision la courbe individuelle de polarisation anodique, calcul thermodynamique basé sur l'hypothèse d'équilibre de la teneur en cation métallique avec le métal dans le milieu corrosif). Les critères pratiques sont donc basés sur l'expérience pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en une cathode d'une cellule électrochimique.

V.2. Densité de courant de protection

La densité de courant nécessaire à l'obtention du seuil de protection est fonction du matériau à protéger et des paramètres physico-chimique de l'électrolyte au contact de celui-ci. Elle augmente quand le pH diminue, la teneur en oxygène dissout augmente ou la vitesse de circulation augmente [23].

La dissolution du métal se fait dans un processus anodique. On a vu théoriquement que si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel de la protection cathodique, alors la dissolution s'interrompt puisque thermodynamiquement la réaction devient impossible. Il en résulte une perte de poids nulle. Pour atteindre le potentiel correspondant au seuil de la protection cathodique, la surface entière de l'objet doit être parcourue par un courant s'exprimant en densité de courant (A/m^2). Cette situation est décrite dans la Figure I.6 [21].

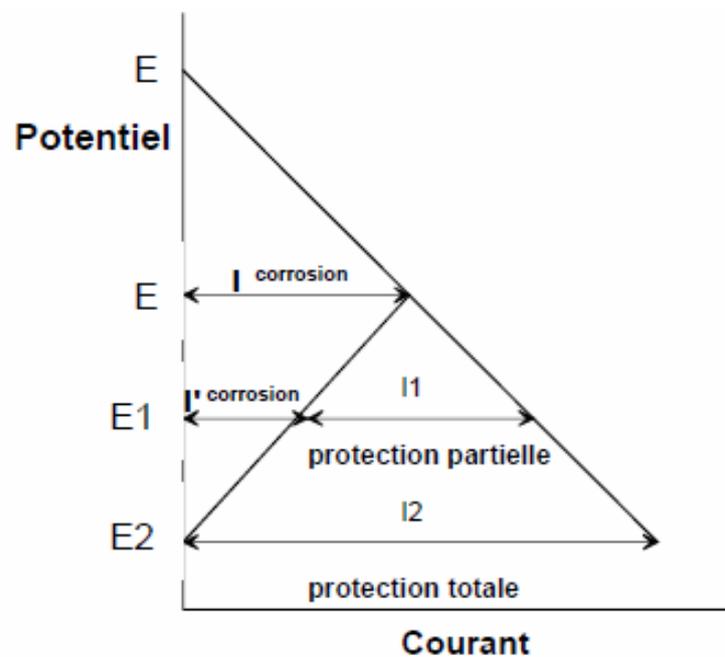


Figure I.6 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [26].

Dans les conditions de corrosion libre, la structure métallique a un potentiel de corrosion mixte E et se corrode à une vitesse proportionnelle à $I_{\text{corrosion}}$. Si l'on applique la polarisation cathodique afin que le potentiel de la structure diminue jusqu'à E1 par le courant I1 appliqué extérieurement, alors l'objet est partiellement protégé, puisque la vitesse de corrosion a diminué et vaut $I'_{\text{corrosion}}$. Si l'on augmente le courant extérieur jusqu'à I2 pour que le potentiel descende à E2 correspondant au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique sera stoppée. L'objet est alors sous protection cathodique [26].

Chapitre II Techniques expérimentales

I. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons définir le système (matériau/électrolyte) étudié. La composition chimique de l'alliage et solution considérés sera donc exposée.

Nous présenterons aussi le matériel utilisé au cours des manipulations ainsi que les différentes techniques et procédures suivies. Nous détaillerons ainsi les méthodes d'enrobage, de polissage, d'attaque chimique, d'observation microscopique et d'essais de microdureté ayant permis une caractérisation microstructurale des alliages étudiés.

Nous aborderons aussi la caractérisation électrochimique qui s'est faite suivant des essais de mesure du potentiel à circuit ouvert et des essais de polarisation potentiocinétique.

Nous nous pencherons aussi sur la façon dont nous nous sommes pris pour appliquer les protections cathodiques totale et partielle.

II. Système (matériau/électrolyte)

Nous avons fait l'étude d'un acier inoxydable AISI 316 L dans une solution acide d' FeCl_3 0.5 molaire. Ce choix s'est fait de façon à ce que ce système se rapporte à des cas qu'on trouve dans les conditions d'emploi industrielles.

Ce système représente donc les différents équipements utilisés dans l'élaboration des plastiques, où le chlorure ferrique est utilisé comme catalyseur. Nous allons, dans ce qui suit, définir le matériau et le milieu en détail.

II.1. Matériau

L'acier inoxydable étudié est un matériau très largement utilisé dans les applications où la résistance à la corrosion est un facteur important. Les aciers inoxydables ont une nature résistante à la corrosion, découlant de la présence de l'élément d'alliage Cr, formant une couche passive très stable protégeant l'acier. Néanmoins, ils sont susceptibles à la corrosion par piqûres en milieux chloruré.

Nous avons étudié un acier inoxydable austénitique dont la désignation, suivant la norme américaine, est AISI 316L ; il est disponible sous forme de tôle de 3 mm. Sa composition chimique en pourcentage massique est directement tirée de la fiche technique fournie par le constructeur et est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Composition chimique en pourcentage massique du 316L.

C	Mn	Cr	Ni	Mo	Pb	Si	P	S
0.023	1.65	16.72	11.15	2.05	0.001	0.4	0.03	0.006

II.2. Electrolyte

La solution d'acide de chlorure ferrique est préparée au laboratoire afin d'obtenir les concentrations voulues. Son pH est calculé et vérifié par des mesures après la préparation.

Nous avons effectué une caractérisation (mesures pratiques et calculs théoriques) afin d'en savoir le plus de détail ; les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-2 [27].

Tableau II.2 *Caractéristiques du milieu d'étude.*

Milieu électrolytique	Concentration	pH	Conductivité (S/m)	Résistivité ($\Omega.m$)	Composition chimique
FeCl ₃	0.1 molaire	2	3.22	0.31	16.22 g d'FeCl ₃ 100% pur dans un litre d'eau distillée

III. Caractérisation microstructurale

III.1. Enrobage

Afin de faciliter et de rendre plus pratiques les différentes manipulations que subissent les matériaux ; comme le polissage, les essais de corrosion et de protection, nous avons appliqué un enrobage à chaud. Cette procédure consiste à piéger un petit échantillon de forme irrégulière dans une résine polymère thermodurcissable qui le recouvrera, ne laissant apparaître qu'une surface définie a priori par un échantillonnage adéquat. Cette technique est primordiale au déroulement de l'étude, dans la mesure où elle assure une certaine maniabilité des échantillons, et donc, facilite toutes les manipulations à venir.

III.2. Polissage

Le polissage est une étape nécessaire pour amener le matériau à l'état de surface requis pour des manipulations postérieures comme l'observation microscopique ou encore les essais de corrosion¹.

Cette technique consiste à abraser la surface, à l'aide de disques de papiers abrasifs, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse de rotation est de 200-300 tr/min. La diminution de la taille des grains abrasifs d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne de la surface à observer.

Le polissage de finition est effectué avec un papier feutre de velours imbibé d'une suspension d'alumine. Cette dernière étape a pour objectif d'enlever les rayures qui subsistent aux

¹ Sachant que l'état de surface d'un matériau peut avoir des répercussions conséquentes sur son comportement électrochimique, nous avons pris le soin de polir les échantillons avant chaque essai de corrosion

polissages précédents, et amener ainsi l'échantillon à un état de surface miroir prêt pour l'attaque chimique.

III.3. Attaque chimique

L'attaque chimique est faite avant de procéder à l'observation microscopique ; elle permet d'obtenir un maximum d'informations sur la surface du matériau. Nous avons choisi le réactif le mieux adapté ; les choix des réactifs, des conditions d'application ainsi que de la durée d'attaque sont rapportés dans le tableau II.3 [28].

Après l'attaque, les échantillons sont rincés à l'eau de robinet, puis à l'eau distillée ; après, ils sont séchés à l'air comprimé. Un dernier nettoyage à l'acétone est effectué pour s'assurer de l'effet miroir.

Tableau II.3 Réactif chimique utilisé pour l'acier AISI 316L.

Matériau	Réactif	Composition	Application	Durée d'attaque	conditions d'application
Acier inoxydable AISI 316L	Réactif de Kalling	- 15 ml d'HCl - 20 ml d'HNO ₃ - 15 ml d'eau distillée	Révèle la structure (joints de grain, macles, précipités)	De 40 à 130 secondes	Immersion à la température ambiante, rinçage et séchage

III.4. Observation microscopique

Nous utilisons la microscopie optique pour la caractérisation métallographique, ainsi que pour l'observation de la microstructure après les essais de corrosion et de microdureté.

Les observations sont faites par un microscope optique de type OPTIKA M-789 de grossissement de 50, 100, 200 et 500, relié à une caméra,. Les micrographies ont été prises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'image Optikaview2 qui permet de lire et de sauvegarder les images.

III.5. Microdureté

La mesure de microdureté correspond à la résistance à la pénétration locale du matériau considéré au niveau microscopique. Le résultat dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. Le pénétrateur, de forme variable, est suffisamment dur pour ne pas être déformé par le matériau à essayer.

Dans notre étude nous utilisons un microduromètre de modèle *Mitutoyo* muni d'un pénétrateur de type Vickers (qui est une pyramide de diamant à base carrée où l'angle entre

les deux faces opposées est de 136°) et d'un microscope optique aux grossissements 100 et 500.

La valeur finale de microdureté HV relevée est la moyenne de 45 mesures consécutives couvrant une bonne partie de la surface de l'échantillon. Les mesures ont été réparties en trois lignes distancées de 200 microns, chaque ligne comportant 15 empreintes distancées de 100 microns.

IV. Potentiel d'abandon

La mesure du potentiel d'abandon est l'une des techniques électrochimiques les plus simples permettant de suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé dans un milieu en traçant la courbe $E=f(t)$. Elle permet ainsi d'avoir une première idée du comportement de l'interface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...). Elle consiste à plonger l'échantillon dans la cellule de corrosion contenant l'électrolyte et de mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence au calomel saturé, à travers un multimètre BK PRECISION 2831E avec un système d'acquisition relié à un ordinateur. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte. Dans notre cas l'électrode est laissée à l'abandon jusqu'à stabilisation de son potentiel. L'état stationnaire est atteint au bout de 1h.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [29].

V. Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques de polarisation potentiostatique s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent [30].

V.1. Montage potentiocinétique

Le montage potentiocinétique que nous avons utilisé pour tracer les courbes de polarisation est illustré à la figure II.1. Il comprend une cellule de corrosion et un potentiostat. Un agitateur *IKA RET* permet de maintenir le milieu agité (250 tours par minute).

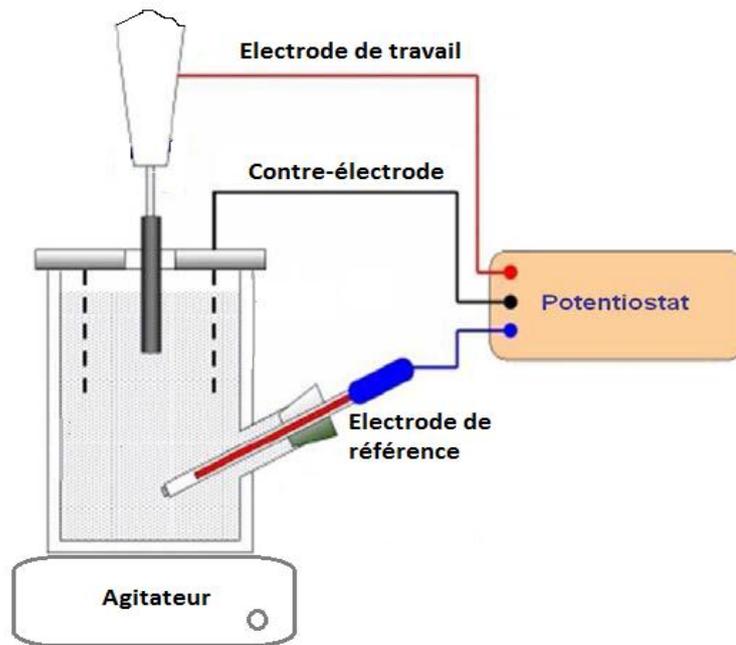


Figure II.1 Montage potentiocinétique utilisé pour l'essai de polarisation potentiocinétique.

V.1.a. Cellule de corrosion

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est constitué d'un porte-échantillon, une électrode de référence ECS² (Electrode au Calomel Saturé correspondant au système Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻) et de deux contre-électrodes en graphite.

L'électrode de référence sert à mesurer le potentiel imposé à l'électrode de travail, alors que les contre-électrodes servent à mesurer le courant parcouru par celle-ci.

V.1.b. Potentiostat

Nous avons utilisé un potentiostat de modèle EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 362 pour imposer à l'électrode de travail des potentiels allant de la zone de comportement cathodique jusqu'à la zone de comportement anodique. Le potentiostat servira aussi à la lecture des intensités débitées dans la chaîne électrolytique.

La zone où le comportement électrochimique d'un matériau passe du caractère cathodique au caractère anodique est la zone la plus intéressante dans les essais de polarisation électrochimique ; c'est pour cette raison que nous effectuons les essais de mesure du potentiel libre à priori pour situer approximativement le potentiel de corrosion. Cette information servira ensuite à affiner le balayage potentiostatique dans cette zone pour prélever des mesures précises. Nous effectuons donc un balayage potentiostatique à intervalles de 50 mV dans les régions autres que la zone tafelienne où le balayage se fait à intervalles de 10 mV pour le plus possible de précision.

² Le potentiel de l'ECS à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de E = 0,2412 V à 25 °C

VI. Exploitation de la courbe de polarisation

L'exploitation des courbes $i = f(E)$ nous permet d'accéder aux paramètres de la corrosion suivants : potentiel et densité de courant de corrosion (E_{corr} et i_{corr}), résistance à la polarisation (R_p) et vitesse de corrosion (V_{corr}). Cette exploitation peut se faire par deux méthodes.

VI.1. Méthode de Tafel

La courbe $i = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultants d'une combinaison des processus anodiques et cathodiques à l'interface métal/solution. L'impossibilité de calculer i_{corr} , conduit à exploiter la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique $\ln(i)=f(E)$. En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. Figure II.2, illustre l'extrapolation des branches anodique et cathodique.

Les deux paramètres de corrosion, E_{corr} (V/ECS) et i_{corr} (A/cm²), sont obtenus à partir des coordonnées (abscisse et ordonnée) du point triple correspondant à l'intersection de l'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique, et de la droite verticale passant par le pic que fait la courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmiques ($\ln|i|=f(E)$).

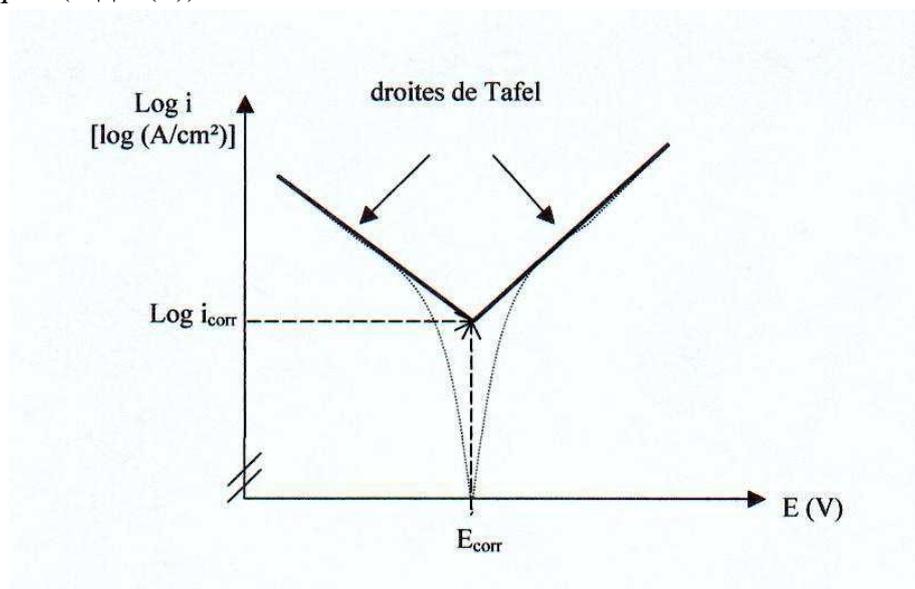


Figure II.2 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

VI.2. Résistance de polarisation, relation de Stern et Geary

La courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} peut être assimilée à un tronçon linéaire. L'exploitation de ce tronçon linéaire permet de calculer la résistance de polarisation R_p qui correspond à la pente de la droite $i = f(E)$, selon l'équation II.1. L'intervalle de validité de cette méthode reste de 20 mV autour de E_{corr} [14].

$$R_p = \frac{dE}{di} E_{\text{corr}} (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{II.1})$$

Il est à noter que R_p et i_{corr} sont liés encore par la relation de Stern- Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3R_p} \cdot \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (\text{II.2})$$

La vitesse de corrosion est ensuite déduite de i_{corr} en se basant sur la loi de Faraday :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (\text{II.3})$$

où : i_{corr} : intensité du courant de corrosion (A/cm²),
 n : le nombre d'électrons de valence
 F : la constante de Faraday égale à 96500C/mol
 M : la masse molaire (g/mol)
 ρ : la masse volumique (g/cm³)

VII. Caractérisation du système photovoltaïque

Nous générons le courant qui servira à l'application de la protection cathodique à partir d'un système photovoltaïque constitué d'un module, une batterie au plomb et un régulateur de charge MPPT. Les caractéristiques du module et de la batterie sont présentées dans les tableaux II.4 et II.5 ci-dessous.

Tableau II.4 *Caractéristiques des batteries.*

Tension nominale (V)	Capacité nominale (Ah)	Dimensions (mm)			Poids (kg)	Courant maximum (A)		Résistance interne (mΩ)
		L	W	H		Charge	Décharge	
12	1.3	97	43	52	0.61	0.5	18	95

Tableau II.5 *Caractéristiques du panneau solaire.*

Puissance maximale (P _{max})	Courant à P _{max} (I _{mp})	Tension à P _{max} (V _{mp})	Courant court-circuit (I _{cc})	Tension circuit ouvert (V _{oc})	Dimensions		
					Longueur	Largeur	Epaisseur
50 W	2.93 A	17.4 V	3.13 A	21.8 V	665 mm	631 mm	30 mm

Afin de cerner davantage ce système fournisseur d'énergie électrique, nous effectuons des caractérisations supplémentaires. Ainsi, grâce à des mesures, nous traçons les courbes caractéristiques I (V) et P (V) ainsi que les courbes I(t) et V(t) pour le panneau photovoltaïque. La batterie quant à elle, sera étudiée par le suivi de la tension et du courant lors des essais de charge et de décharge.

VIII. Protection cathodique

Afin de réaliser la protection cathodique par courant imposé à partir de panneaux photovoltaïques des différents matériaux dans leurs milieux respectifs en laboratoire, nous avons eu besoin de calculer leurs intensités et potentiels de protection respectifs pour enfin monter le dispositif schématisé sur les figures II.3 et II.4 ci-dessous.



Figure II.3 Dispositif de la protection cathodique par courant imposé.

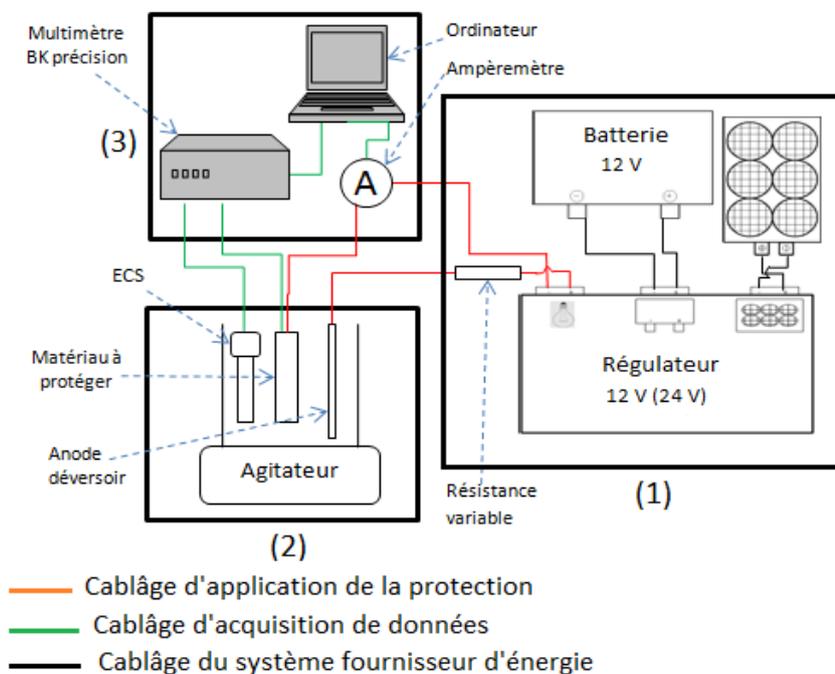


Figure II.4 Schéma du dispositif de la protection cathodique par courant imposé.

Le montage peut être divisé en trois parties :

_ **Système à protéger** : c'est le système demandeur d'énergie. Cette partie contient le métal à protéger contenu lui-même dans son électrolyte, et une anode déversoir en graphite. La source d'énergie (débite) fait circuler un courant positif à travers l'anode en graphite ; qui le déversera dans la solution qui, à son tour, le passera au métal qui sera donc polarisé cathodiquement (son potentiel diminuera) et sera donc protégé. Donc, cette partie est d'une importance capitale pour achever la protection. Il est à noter que l'électrode déversoir et le métal à protéger doivent impérativement être en contact électrique dans l'électrolyte ;

_ **Source d'énergie** : c'est le système fournisseur d'énergie. C'est la partie comportant le module photovoltaïque, la batterie et le régulateur. C'est en réalité la batterie qui est responsable de débiter le courant de protection nécessaire à l'abaissement du potentiel du métal à un seuil tolérable (suivant que l'on veuille appliquer une protection totale ou partielle) ; le panneau photovoltaïque sert à recharger la batterie pour assurer l'autonomie du système de protection, alors que le régulateur assure une recharge optimale de la batterie. Afin d'imposer un courant de protection voulu (calculé), nous utilisons des résistances variables ;

_ **Système d'acquisition de données** : nous tirons les mesures du courant de protection appliqué, et des potentiels sous lesquels est soumis le métal à protéger, à partir d'un ampèremètre et du multimètre BK PRECISION 2831E relié à un ordinateur. Le prélèvement automatique des mesures se fait tout le long de l'essai de protection (environ 8 heures) et se fait toutes les deux secondes.

Le dispositif de protection cathodique par courant imposé peut être représenté par la figure II.5, qui montre un circuit équivalent simplifié.

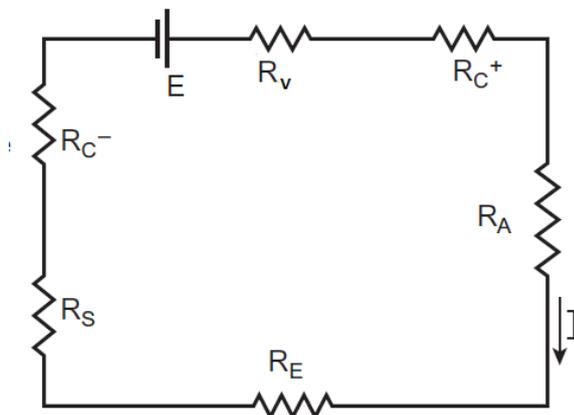


Figure II.5 Circuit simplifié équivalent de la protection cathodique par courant imposé.

D'après le schéma ci-dessus, on voit que, pour établir le circuit global, six résistances en série doivent être considérées :

_ **R_C^+ et R_C^-** : correspondent à la résistance des câbles positifs et négatifs, elle dépend de la longueur et la surface de section transversale du conducteur.

_ **R_A** : c'est la résistance anode- électrolyte, elle dépend de la forme, le nombre et l'espacement des anodes utilisées ainsi que de la résistivité de l'électrolyte. R_A est donné par la relation :

$$R_A = \left(\frac{0.00521\rho}{L} \right) \left[\ln \left(\frac{8L}{D} \right) - 1 \right]$$

Où ρ est la résistivité de l'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}$), et L et D sont la longueur et le diamètre de l'anode (cm).

Dans notre cas, nous avons utilisé une anode cylindrique en graphite qui a une résistance calculée égale à $4.2 \times 10^{-6} \Omega$.

_ **R_s** : représente la résistance de la structure à protéger (c.-à-d. du matériau) et est pratiquement négligeable parce que les échantillons sont métalliques (donc très conducteurs) et de taille très réduite.

_ **R_E** : c'est la résistance de l'électrolyte ; chaque solution présente une conductivité, une résistivité et une résistance. Nous avons étudié les différents milieux électrolytiques considérés dans le cadre de notre travail, et avons déterminé leurs résistivités dans la section (**Matériau et Electrolyte**)

_ **R_v** : résistance variable placée pour contrôler la valeur du courant appliqué, et ce, suivant la loi d'Ohm : $U = R_{\text{totale}} \cdot I_{\text{app}}$

U : tension à la sortie du régulateur.

R_{totale} : somme des six résistances en série

Après avoir déterminé l'exigence actuelle du courant de protection, la résistance variable est alors ajustée pour correspondre à la production totale en courant continu stable provenant de la source d'alimentation photovoltaïque en tenant compte des résistances équivalentes du circuit électrique équivalent schématisé sur la figure II.5.

IX. Conclusion

Ce chapitre a eu pour but de définir l'alliage considéré dans le cadre de ce projet de fin d'étude ainsi que l'électrolyte dans lequel il est plongé.

Le matériel et les techniques utilisés pour arriver à réussir une caractérisation microstructurale et électrochimique du système (matériau/milieu) étudié ont aussi été abordés.

Finalement, nous avons exposé la façon dont nous avons appliqué la protection cathodique.

Chapitre III Résultats et interprétations

I. Caractérisation microstructurale

La figure III.1 représente le résultat de l'observation microscopique de l'acier inoxydable AISI 316L. Nous remarquons que la microstructure présente des grains homogènes de texture équiaxe avec la présence occasionnelle de macles. La différence de teinte remarquée est due à la différence d'orientations cristallographiques de chaque grain, ainsi qu'à une différence de réflexion de la lumière par les grains maclés.

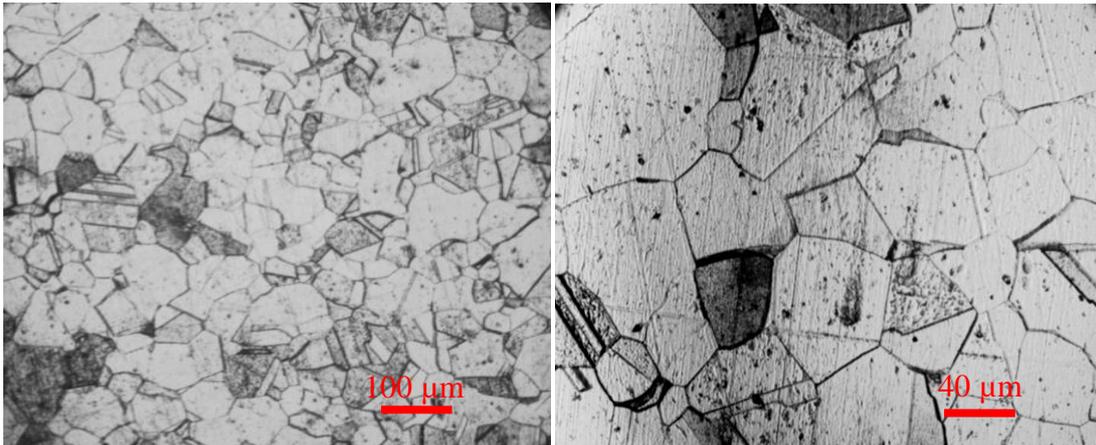


Figure III.1 Microstructure du 316L après attaque chimique au réactif de Kalling.

L'acier inoxydable AISI 316L est austénitique, c'est-à-dire que sa structure est une solution solide de carbone dans l'allotrope gamma du fer. Cet allotrope a une structure cristallographique cubique à faces centrées qui permet une grande solubilité du carbone (jusque 2,1 % massique à 1 47°C). L'austénite est stable aux températures supérieures à 911°C, mais l'ajout d'éléments dits gammagènes (11.15% de nickel et 1.65% de manganèse dans notre cas) augmente sa plage de stabilité et permet, grâce à une trempe, son obtention à température ambiante à l'état métastable. La structure austénitique des aciers inoxydables leur permet de combiner des propriétés mécaniques excellentes avec de bonnes résistances à la corrosion (sauf dans des milieux chlorurés).

Les différentes mesures de la microdureté Vickers de l'acier inoxydable AISI 316L sont présentées sur le tableau III.1.

Tableau III.1 Mesures de la microdureté de l'acier inoxydable 316L.

Dureté Vickers	227,4	224,3	217,6	221,2	220,1	219,6	217,1	216,5	218,7
	216,5	206,8	205,6	204,1	217,7	221,6	218,2	214,2	216,8
	219	220	213,2	212,7	210,1	220,3	217,1	215,8	216
	218,4	216,8	221,4	210,3	211,1	215,6	217	216,5	219,4
	214,6	215,5	214,9	217,6	214,8	217,6	212,3	212,4	213,7

La microdureté moyenne étant 216.4 HV.

II. Suivi du potentiel d'abandon

L'évolution du potentiel libre de corrosion en fonction du temps d'immersion est un premier indice pour estimer l'évolution de l'état de corrosion d'un matériau. En effet, ce suivi permet d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps dans le milieu : les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité éventuelles de la surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de considérer parallèlement les courbes de polarisation potentiocinétique.

La courbe de suivi de E_{ab} au cours du temps d'immersion obtenue pour l'acier inoxydable AISI 316L dans la solution acide d' $FeCl_3$ 0.1 molaire est présentée dans la figure III.2.

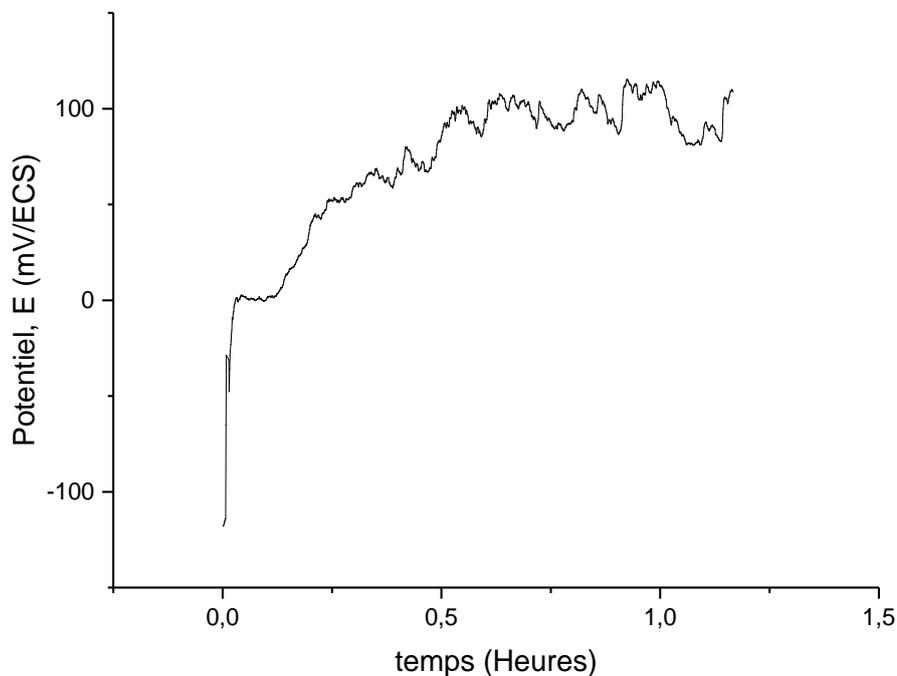


Figure III.2 Evolution du potentiel d'abandon du 316L dans la solution $FeCl_3$ 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.

La figure montre que le potentiel d'abandon de l'acier inoxydable se développe toujours vers des valeurs plus nobles, et ce du début à la fin du test. E_{ab} part de la valeur de -100 mV/ECS et augmente jusqu'à atteindre la valeur de 100 mV/ECS.

Nous remarquons aussi la présence de fluctuations légères qui deviennent de plus en plus importantes au fur et à mesure que le temps d'immersion avance.

Ce profil d'avancement du potentiel à circuit ouvert de l'acier inoxydable vers des valeurs toujours plus anodiques est expliqué par le fait que les atomes de chrome contenus en grandes

quantités dans l'alliage réagissent avec l'oxygène présent dans l'électrolyte, et forment ainsi une couche passive protectrice d'oxydes de chrome (CrO_2). C'est justement l'apparition de cette couche qui fait en sorte que l'alliage aille vers des potentiels plus nobles.

D'autre part, les fluctuations observées sur la courbe sont dues au processus transitoires survenant à l'interface : La solution acide de FeCl_3 est un milieu contenant des chlorures qui sont connus pour leur rôle dans l'attaque par piqûres. C'est donc la composition du milieu qui fait que des piqûres métastables germent et causent ainsi l'apparition de ces fluctuations sur la courbe E_{ab} (temps) [27, 30].

III. Essai de polarisation potentiostatique

Au cours de cette partie nous avons effectué des essais de polarisation électrochimique avec un balayage potentiostatique afin d'obtenir les courbes de variations de la densité de courant en fonction du potentiel. Après cet essai de polarisation, nous avons fait l'observation microscopique de l'état de surface de l'échantillon.

Au cours de ce qui suit, nous allons exposer, interpréter et exploiter les résultats obtenus.

La figure III.3 illustre la courbe de polarisation potentiostatique de l'échantillon d'acier inoxydable AISI 316L dans une solution acide de FeCl_3 0.1 M de pH égal à 2.

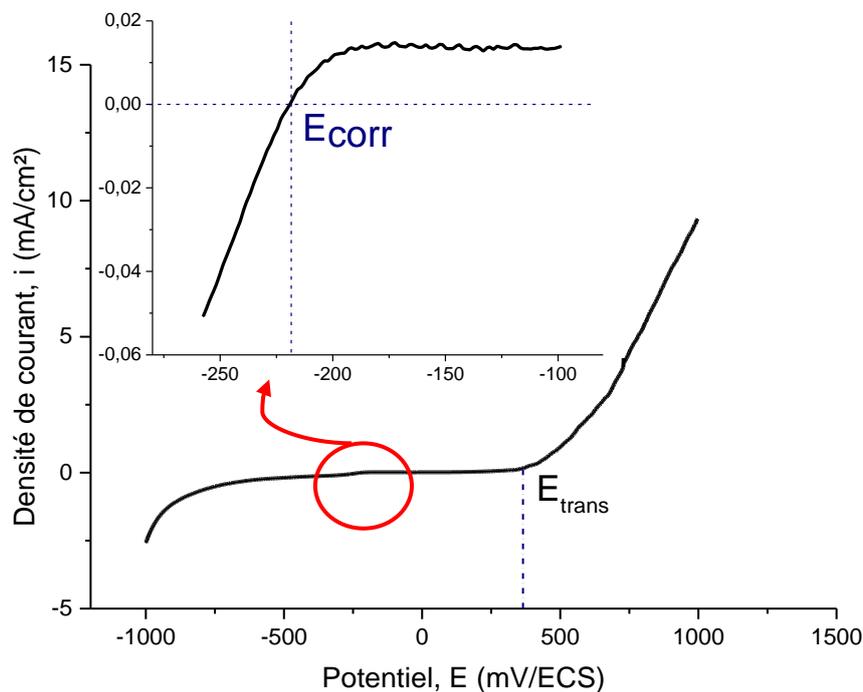
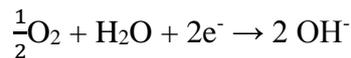
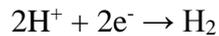


Figure III.3 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique du 316L dans la solution FeCl_3 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.

Dans la zone cathodique, nous remarquons que la densité de courant varie peu avec le potentiel, elle présente une évolution de plus en plus lente, au fur et à mesure que le potentiel tend vers E_{corr} : le système électrochimique³ décrit par la courbe i - E est donc un système lent, c'est-à-dire que la pente au voisinage du potentiel d'équilibre est quasi-nulle. Ceci traduit la lenteur des échanges électroniques de la réaction de réduction qui prend lieu sur l'électrode en acier inoxydable, la réaction électrochimique de réduction étant la réduction d'hydrogène qui contrôle le processus cathodique et domine celle du dioxygène :



La deuxième zone, en l'occurrence la zone anodique, peut être divisée en deux domaines :

- **Domaine de passivité :**

Les deux domaines d'activité anodique et de prépassivité sont très réduits et pratiquement inexistantes (ils couvrent un intervalle ne dépassant pas les 20 mV). L'acier se retrouve donc en état de passivation dès que les potentiels imposés dépassent E_{corr} . Tout le long de ce palier qui s'étend sur 400 mV approximativement, la densité de courant reste pratiquement inchangée : le courant traversant l'interface est quasiment nul.

Le chrome contenu dans l'acier inoxydable comme élément d'addition s'oxyde et forme un film d'oxyde passif, stable et insoluble freinant ainsi le transport de masse qui est un mécanisme moteur de la corrosion. De ce fait, l'acier inoxydable est isolé de la solution acide de FeCl_3 et devient protégé.

- **Domaine de transpassivité :**

Une fois que les potentiels imposés atteignent la valeur de $E_{\text{transp}} = 365 \text{ mV/ECS}$, la densité de courant s'accroît brusquement ce qui signifie que le matériau n'est plus protégé et se corrode suivant la réaction électrochimique d'oxydation suivante :



Nous interprétons ceci par un état de surface instable avec une croissance de piqûres qui deviennent de plus en plus profondes et grossières.

Les photographies de la figure III.4 montrent la surface attaquée de l'acier inoxydable AISI 316L après polarisation potentiostatique dans la solution acide de FeCl_3 0.1 M de pH égal à 2.

³ Un système électrochimique est l'ensemble d'un couple redox et de l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique correspondante.

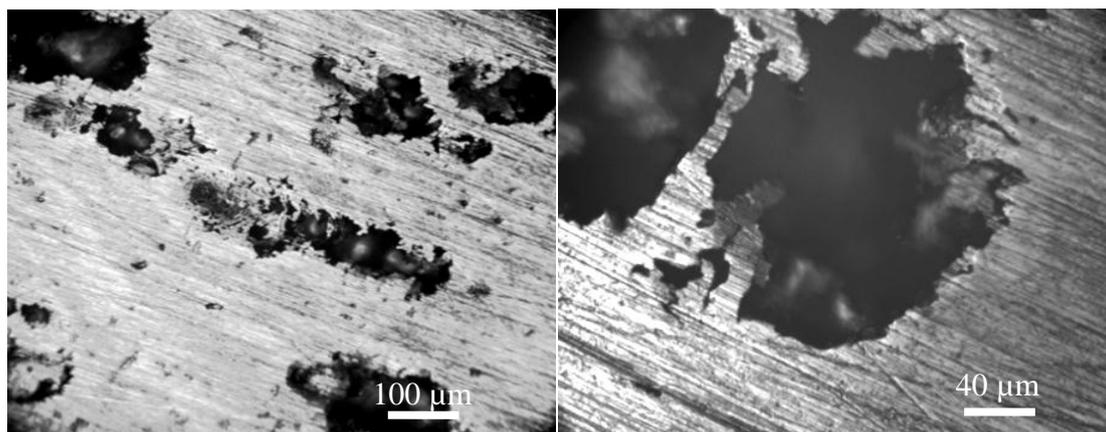


Figure III.4 L'état de surface attaquée de l'acier inoxydable AISI 316L après polarisation potentiostatique dans la solution acide de FeCl3 0.1 M de pH égal à 2.

Nous expliquons la présence des piqûres par l'accroissement des potentiels imposés. En fait, pour ces conditions de travail (pH acide et potentiels élevés), et en vertu du diagramme de Pourbaix du fer, nous nous trouvons dans le domaine de prédominance électrochimique de l'espèce chimique Fe³⁺. Ceci contribue à une corrosion localisée du métal suivant la réaction :



Donc, quand une portion de la couche d'oxyde se dissout, elle passe en solution sous la forme Fe³⁺, ce qui causera l'apparition de piqûres dans les zones dénuées de film d'oxyde.

De plus, l'électrolyte contient une grande concentration d'ions Cl⁻ qui sont connus pour leur rôle dans la création et propagation des piqûres au niveau des surfaces métalliques passivables.

Afin de mieux analyser et exploiter la courbe de polarisation représentée sur la figure III.3, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel. La figure III.5 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe log|i| - E. Ce tracé présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

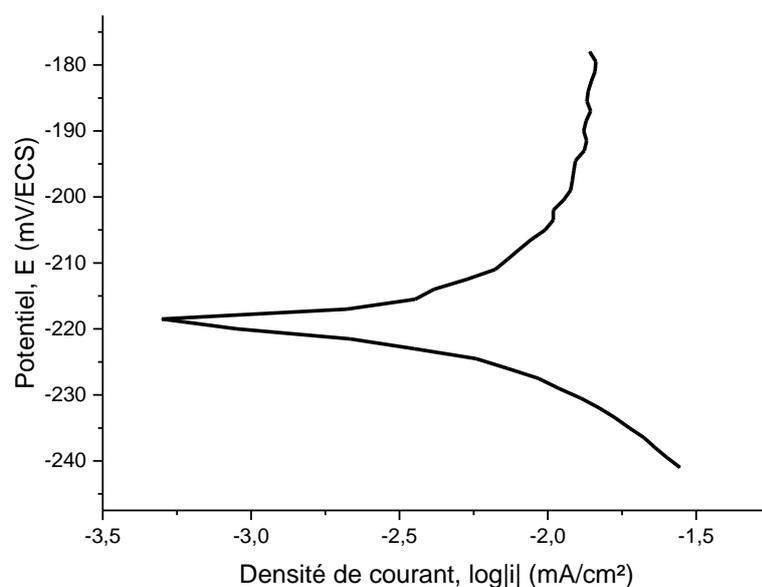


Figure III.5 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique du 316L polarisation dans la solution $FeCl_3$ 0.1M, aérée et agitée, à température ambiante.

En extrapolant les droites de Tafel nous arrivons à situer le point triple et à obtenir les valeurs du potentiel d'équilibre ($E_{corr} = -218$ mV/ECS) et de la densité de courant de corrosion ($i_{corr} = 57$ $\mu A/cm^2$).

Le dépouillement des courbes représentées sur les figures III.3, III.5 par les deux méthodes décrites dans le paragraphe VI du deuxième chapitre, nous permet d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau III.2.

Tableau III.2 Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillon 316L dans la solution $FeCl_3$ 0,1M.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($\Omega.cm^2$)	Densité de courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu m/an$)
Méthode par extrapolation	-218	-	57	669
Méthode par la résistance de polarisation		1190	41	482

IV. Application de la protection cathodique

Dans ce qui suit nous allons présenter les différentes étapes de calcul qui nous ont permis l'application de la protection cathodique à courant imposé généré par conversion

photovoltaïque du système acier inoxydable AISI 316L/ FeCl_3 0.1M. Donc, la détermination des potentiels et intensités des protections totale et partielle, ainsi que la mise en circuit des résistances permettant leur obtention seront abordées.

Ensuite, les différents résultats seront présentés, interprétés et discutés.

La figure III.6 représente la méthode graphique suivie pour la détermination du potentiel et de l'intensité de protection de l'acier inoxydable 316L considéré.

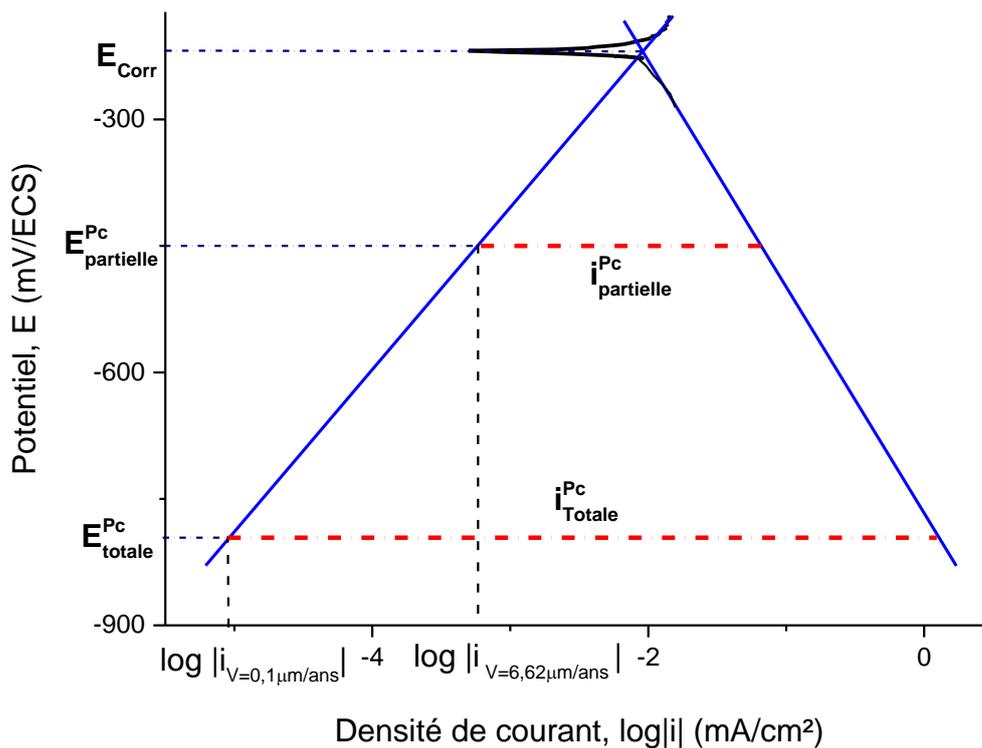


Figure III.6 Détermination du potentiel et le courant de protection pour l'acier inoxydable 316L dans FeCl_3 0.1M.

Afin d'appliquer une protection cathodique totale au matériau, nous devons atteindre une valeur bien déterminée du potentiel : en faisant coïncider la verticale passant par l'intensité correspondant à une vitesse de 0.1 microns par an ($i_{(v=0.1\mu\text{m}/\text{an})} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$) avec l'extrapolation de la branche anodique de Tafel, nous arrivons à déterminer ce potentiel seuil de protection ($E_{\text{totale}} = -790 \text{ mV/ECS}$) ; c'est donc la valeur du potentiel que nous devons atteindre pour assurer une vitesse de corrosion négligeable ($V = 0.1 \text{ microns/an}$).

Pour atteindre cette valeur du potentiel, nous devons appliquer une densité de courant égale à 1.65 mA/cm^2 . L'échantillon sur lequel nous avons travaillé a une surface de 10 cm^2 , donc le courant appliqué à partir du module photovoltaïque doit être 16.5 mA . En partant de la loi d'Ohm, nous déterminons la résistance correspondante à cette intensité ; elle est de 723Ω . Les résistances de l'électrolyte (3.1Ω), du matériau ($1.4 \times 10^{-8} \Omega$) et de l'anode déversoir ($4.2 \times 10^{-6} \Omega$) sont négligeables devant cette valeur.

Dans le cas de la protection cathodique partielle, nous avons choisi d'atteindre un potentiel de protection ($E_{\text{partielle}} = -450 \text{ mV/ECS}$) correspondant à une vitesse de 6.62 microns par an (soit, $i_{(v=6.62\mu\text{m/an})} = 0.57 \mu\text{A/cm}^2$). Pour ce faire, nous devons appliquer une densité de courant égale à 0.22 mA/cm^2 , soit une intensité de courant égale à 2.2 mA avec une résistance de 5.38 k Ω .

Le tableau III.3 illustre les différentes grandeurs dont nous avons eu besoin pour mener à bien l'application des protections cathodiques partielle et totale dans le cas de l'acier inoxydable 316L.

Tableau III.3 Les paramètres de la protection cathodique par courant imposé.

	Potentiel seuil (mV/ECS)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)	Courant appliqué (mA)	Résistance (k Ω)	Durée de décharge de la batterie	Durée pour 1m ²
Protection totale	-790	0.1	16.5	0.723	30 jours et 7 heures	44 mn
Protection partielle	-450	6.6	2.2	5.38	7 mois et 17 jours	5 h et 27 mn

Les figures III.7, III.8 illustrent les variations du potentiel de l'échantillon et du courant appliqué au cours des essais de l'application des protections cathodiques totale et partielle. L'essai de la protection totale dure 8 heures, alors que celui de la protection partielle dure 4 heures.

Dans le cas de la protection totale, les courants restent stables, alors que les potentiels se mettent à décroître fortement et presque instantanément pour se stabiliser à la valeur seuil de $-820 \pm 20 \text{ mV/ECS}$. Nous expliquons cette chute plus ou moins instantanée par la microstructure homogène de l'acier inoxydable AISI 316L. En effet, le matériau est monophasé et ne présente pas une grande quantité de défauts et d'hétérogénéités. En conséquent, dès que le courant de protection est appliqué, la surface de l'échantillon est polarisée et protégée.

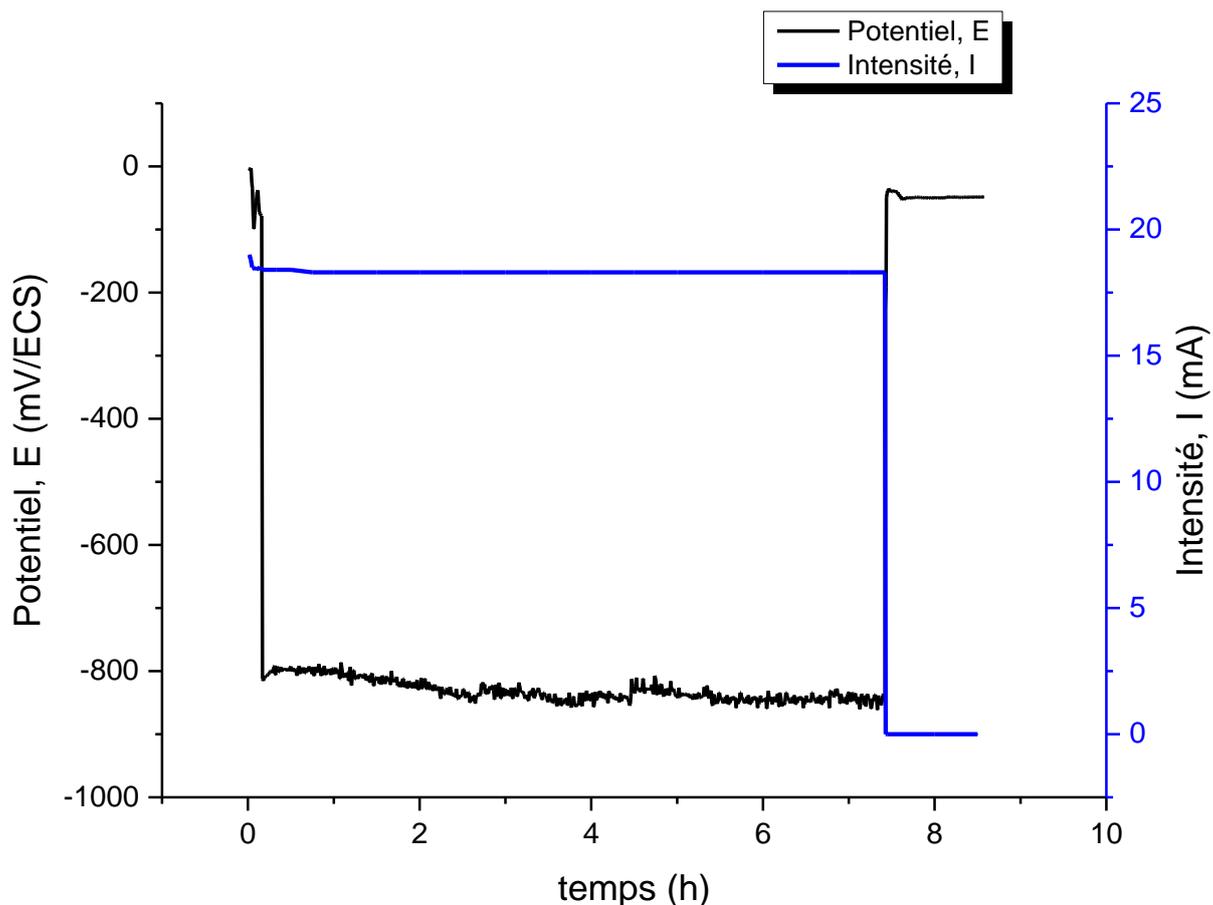


Figure III.7 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection totale du 316L la solution $FeCl_3$ 0.1M.

La courbe représentée sur la figure III.8 montre que les potentiels et courants, lors de la protection partielle, ont un comportement similaire à celui du cas de la protection totale sauf pendant le début. Nous remarquons que, pendant les premières 15 minutes, l'intensité décroît légèrement pour enfin se stabiliser. Les potentiels, quant à eux, atteignent instantanément une valeur minimale de -700 mV/ECS pour s'accroître ensuite et se stabiliser à la valeur correspondant au potentiel seuil de protection voulue (-460 mV/ECS).

Ceci est interprété par l'électrodéposition des produits de corrosion résiduelle sur la surface du matériau. La protection étant partielle, l'acier inoxydable s'oxyde en partie, ensuite, et sous l'effet du courant appliqué, les espèces chimiques qui sont passées en solution se déposent à l'interface sous forme d'oxydes. Ces oxydes, avec leur grande résistivité électrique, font en sorte que le courant appliqué diminue, ce fait est accompagné d'une hausse des potentiels jusqu'à atteindre l'équilibre.

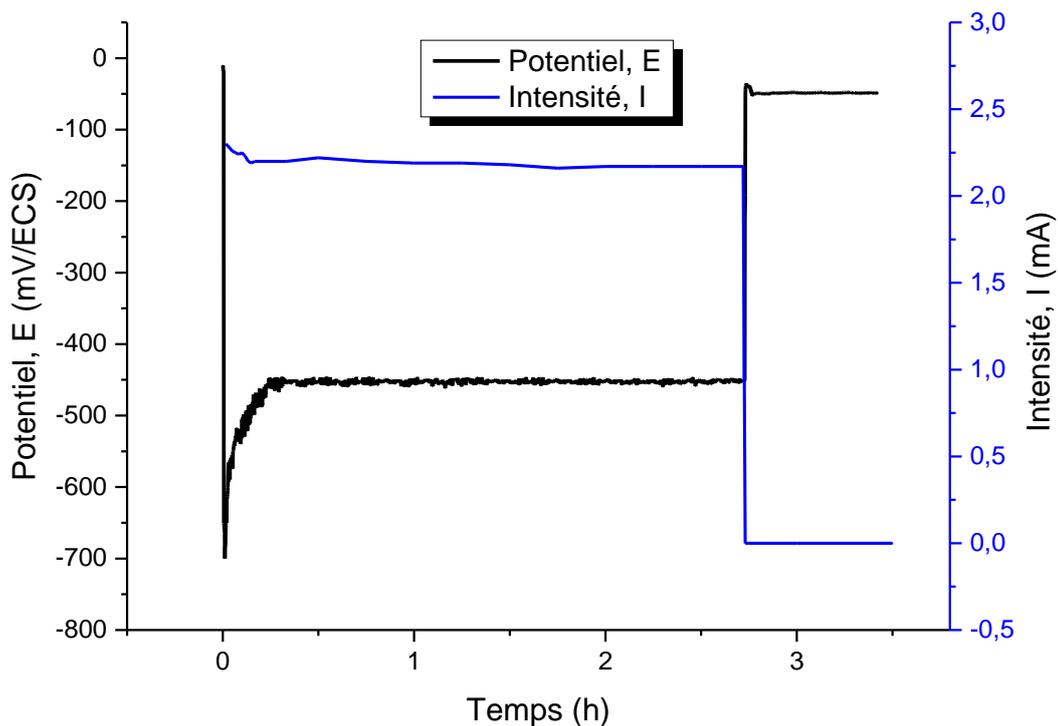


Figure III.8 Evolution du potentiel et de l'intensité de protection partielle du 316L la solution $FeCl_3$ 0.1M

Remarquons que les potentiels seuils sont légèrement supérieurs à ceux que nous avons prévus. Ceci est expliqué par le fait que la batterie, fournisseuse d'énergie, était très bien chargée au cours de l'essai.

Il est à rappeler que, pendant les calculs permettant de déterminer la valeur de la résistance variable à installer, nous avons considéré que la tension aux bornes de la batterie était de 12 V. Nous avons fait ce choix pour fixer un seuil : la tension de la batterie ne descend jamais au-delà de cette valeur ce qui nous assure, au minimum, de toujours atteindre les potentiels seuils de protection.

Les courbes prouvent le fait que le métal a bien été protégé, vu que son potentiel est descendu aux valeurs voulues. Ajoutons à cela le fait qu'un important dégagement de bulles d'hydrogène a été observé, chose qui correspond à la réaction de réduction cathodique.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail de fin d'étude était d'étudier la faisabilité de l'instauration d'une protection cathodique à courant imposé prenant comme appoint l'énergie solaire. L'étude s'est faite en considérant un couple (matériau/électrolyte) réaliste afin de se rapporter à des cas trouvés dans les différentes industries.

L'acier AISI 316L dans la solution d'acide de chlorure ferrique représente donc les différents équipements trouvés dans l'industrie d'élaboration des polymères, où le FeCl_3 est utilisé comme catalyseur.

Ainsi, dans un premier temps, une étude métallographique et des mesures de microduretés ont constitué une caractérisation microstructurale, et nous ont permis d'en tirer le maximum d'information afin de prévoir et d'interpréter son comportement.

D'autre part, des essais de suivi du potentiel à circuit ouvert et de polarisation potention-statique ont constitué une caractérisation électrochimique. Cette dernière nous a permis d'identifier les comportements électrochimiques du couple étudié. De là, nous avons déterminé les intensités et potentiels de corrosion, ainsi que les vitesses auxquelles se corrodent notre matériau. Nous avons aussi déterminé les potentiels seuils de protection ainsi que la demande énergétique.

Dans un troisième temps, nous avons effectué une caractérisation du système fournisseur d'énergie, en l'occurrence, le module photovoltaïque et la batterie au plomb. Ceci nous a instruits sur l'offre énergétique. Nous avons aussi trouvé que le système donneur d'énergie est un dispositif pérenne qui fait preuve de fiabilité et de durabilité.

En raccordant l'offre énergétique à la demande, nous avons réussi à réaliser des essais de protections cathodiques totale et partielle. Les résultats qu'ont donnés ces essais montrent que l'application du courant abaisse les potentiels jusqu'aux seuils correspondants. Toutefois, une coupure éventuelle du courant de protection est réhibitoire et annule l'effet de la protection instantanément : la maintenance d'un courant stable est primordiale à la continuité de la protection.

L'ensoleillement, bien qu'étant une énergie renouvelable et abondante, reste imprévisible, en plus, les générateurs photovoltaïques sont fragiles et nécessitent d'être fréquemment entretenus. Donc, lors d'un imprévu éventuel, le courant de protection ne sera plus débité et la protection ne sera plus assurée. En raison de cette nécessité de toujours appliquer un courant continu et stable nous pensons que ce travail nécessite une plus profonde investigation. Les perspectives que nous proposons sont de faire l'étude des protections mixtes. On associerait alors une protection cathodique par anodes sacrificielles à la protection étudiée dans ce travail. Une intervention sur la microstructure du matériau en vue de modifier son comportement électrochimique serait également intéressante.

Bibliographie

- [1] H. M, « *Corrosion des matériaux métalliques - Corrosion sèche, aqueuse, par métal liquide, méthodes de protection* », Ellipses ed..
- [2] S. C. a. Concrete, « *Corrosion of steel in concrete* », °482nd ed. Stockholm, Sweden, 1982, CBI Research Institute.
- [3] M.Pourbaix, « *Atlas d'équilibres électrochimiques* », é&th ed. 1963.
- [4] B. S.S Zumdahl, « *Chimie des solutions* ». 1997, Houghton mufflin company.
- [5] H. H. Girault, « *Electrochimie physique et analytique*», Presses polytechniques et universitaire romandes.
- [6] P. A. R. C. et D. Mcquarrie, « *Chimie générale* ».
- [7] BURGOT.J.-L, «*Chimie analytique et équilibres ioniques*»,´&th ed. Paris, France, 2011.
- [8] D. LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne, Suisse, 1997, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [9] E. MCCAFFERTY, *Introduction to corrosion science*. New York, USA, 2010, Springer.
- [10] P. H. Rieger, *Electrochemistry*. Netherlands, 1994, Dordrecht Springer .
- [11] E. Bardal, *Corrosion and protection*. London, UK, 2004, Springer.
- [12] V.-F. Isabelle, *Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion*. Toulouse, Toulouse, France, 2009, Thèse en vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.
- [13] J. L., « *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés etinoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*». Lyon, France, 2004, Thèse INSA Lyon.
- [14] I. ICHCHOU, "*Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouvhes auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*". Tlemcen, Algérie, 2011, MÉMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER EN CHIMIE.
- [15] B. I. Gorrec, "*Thermodynamique et cinétique électrochimiqueexperimentale*". France, 2005.
- [16] N. E. AMINE, *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage*. Constantine, Algérie, 2009, THESE Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en

Sciences.

- [17] G. A. Stern M., "A theoretical analysis of the shape of polarization". 1957, Journal of the Electrochemical Society.
- [18] M. F. and S. S. e. M.-r. R., *Electrochimie des concepts aux application*. Paris, France: Dunod, 2005.
- [19] D.Landolt., "Corrosion et chimie de surface des métaux",. Romande, France, 2003, traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande.
- [20] N. Pavel, "Steel passivity induced by industrial cathodic protection". Eurocorr, 2005.
- [21] H. M. Gérard Béranger, "Corrosion et anticorrosion pratique industrielle", LAVOISIER ed. Paris, 2002, Mécanique et Ingénierie des matériaux Matériaux.
- [22] W. Scwenk, "Fundamentals and concepts of corrosion and electrochemical protection". USA: Elsevier, 1997.
- [23] B. C, « *Les canalisations d'eau et de gaz: Corrosion dégradation et protection* ». France: Lavoisier, 1987, commission française pour l'étude de la corrosion des canalisations souterraines Association Générale de Hygiénistes et Techniciens Municipaux Edition techniciens municipaux.
- [24] N. A. C. Engineering's, "Control of pipeline coeession". USA, 1980.
- [25] V.ASHWORTH, *Principles of cathodique protection*, Third Edition ed., ElsevierB.V, Ed. 2010, vol. volume 2.
- [26] P. .R.Roberge, "Handbook of corrosion Engineering". 1999.
- [27] R. Babolan, *Corrosion tests and standards : application and interpretation*, ASTM international.
- [28] S. A. ., B. T. E.Weidmann, *Metallographic preparation of stainless steel, struers Application*. UK.
- [29] M.Mehanna, *Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum*. 2009.
- [30] P.Lacombe, *les applications du concept électrochimique aux remèdes contre la corrosion*,