

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Métallurgie

Mémoire du projet de fin d'études d'Ingénieur d'Etat

Thème

Etude de l'influence de la surface anodique sur la
protection cathodique par anodes sacrificielles à base
de zinc de deux nuances d'acier

Présenté par:

M^{elle}. Yamina KHIER

Dirigé par:

M^r. K.ABADLI

M^{elle}. K.NIBOCHA

Promotion: **Septembre 2006**

Dédicace

- A mon beau pays l'Algérie,
- A mon ange: ma très chère mère,
qui sans elle, je ne serai jamais
arrivée à ce stade,
- A la mémoire de M^r A. BENDAASSE,
- A mes amies: Halima, Nabou, Nad,
Keltoum, Chahinez, Hayet, Aicha et
Fatma-ezouhra,
- A M^r Y.LAGOUN,
- A Nabila,
- A mes sœurs,
- A tous ceux qui me sont chers.

Yamina

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu **Allah** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience de mener à bien mon projet de fin d'études.

Qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Que Monsieur K.Abadli qui a proposé et dirigé cette étude, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Mademoiselle K.Niboucha qui a proposé ce sujet, pour l'accueil et le suivi au laboratoire du C.S.C.

Que M^r le Professeur M.Bouabdallah trouve ici l'expression de mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également le D^r M.A.Djeghlal et le D^r A.Kasser les membres de jury, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

J'exprime ma gratitude et ma profonde reconnaissance à Madame Ghislaine pour son aide et ses conseils qui étaient le moteur de l'avancement de mon projet, qu'elle trouve ici mille remerciements.

Pour le soutien dont elles ont fait preuve, que M^{me} N.Rahmine et Melle K.Elbez, reçoivent le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Madame Bagnan de l'université de Tizi Ouzou, ainsi qu'à Madame et Monsieur Belkessa, et à Kheireddine et Khawla de m'avoir aidé au niveau du centre de recherche CSC.

Que Monsieur T.Dib trouve ici l'expression de ma gratitude pour ses précieux conseils.

Je remercie également les enseignants du Département de Métallurgie de m'avoir suivi durant le cycle de ma formation.

Que Monsieur A.Zayed et Mademoiselle N.Boumbard ainsi que M^r H.Lounici et M^{elle} H.Hamadou trouvent ici mes remerciements profonds de m'avoir aidé que ce soit dans la recherche bibliographique ou dans la partie pratique au niveau de l'ENP.

Table des matières

Introduction générale	01
Etude bibliographique	
Chapitre I. Corrosion des structures immergées et enterrées	
I.1. Le phénomène de la corrosion	03
I.1.1. Le caractère électrochimique de la corrosion	03
I.1.2. Calcul des potentiels - relation de Nernst	06
I.1.3. Diagramme de Pourbaix	06
I.1.4. La cinétique électrochimique	07
I.2. Les facteurs influençant la corrosion	11
I.2.1. Les facteurs liés au milieu	11
I.2.2. Facteurs liés au matériau	14
I.3. Aspects morphologiques de la corrosion	15
I.3.1. Corrosion uniforme	15
I.3.2. Corrosion par piqûres et crevasses	15
I.3.3. Corrosion intergranulaire	15
I.3.4. Corrosion transgranulaire	15
I.4. Différents types de corrosion des structures immergées et enterrées	16
I.4.1. La corrosion atmosphérique	16
I.4.2. La corrosion dans les sols	17
I.4.3. La corrosion dans les eaux de mer	17
Chapitre II. Protection cathodique des structures immergées et enterrées	19
II.1. Les différents types de protection contre la corrosion des structures immergées et enterrées	19
II.1.1. Moyens naturels	19
II.1.2. Contrôle du milieu corrosif	19
II.1.3. Emploi des additifs chimiques à faibles concentrations	19
II.1.4. Traitement des surfaces et revêtement	19
II.1.5. Protections électriques	19
II.2. La protection cathodique	20
II.2.1. Protection cathodique par anodes sacrificielles	20
II.2.1.1. Le magnésium	21
II.2.1.2. Les alliages d'aluminium	22
II.2.1.3. Le zinc	22
II.2.1.4. Calcul et dimensionnement	24
II.2.1.5. Pose des anodes	25
II.2.1.6. Domaines de réalisation de la protection cathodique par anodes sacrificielles	27
II.2.2. Protection cathodique par soutirage de courant électrique	28
II.2.2.1. Les composantes d'une installation de soutirage de courant électrique	28
II.2.2.2. Domaines d'application	28
II.2.2.3. Limitation	28
II.2.3. Drainage des courants vagabonds	29
II.2.4. Contrôle de la protection cathodique	29
II.2.4.1. Mesures des potentiels	29
II.2.4.2. Mesures des courants	30

II.2.4.3. Mesures de la résistivité du sol	31
II.2.4.4. Contrôle des joints isolants	31
Etude expérimentale	
Chapitre I. Techniques expérimentales	
I.1. Caractérisation des matériaux utilisés	33
I.1.1. Analyse chimique	33
I.1.2. Examen métallographique	34
I.1.3. Caractérisation mécanique	35
I.1.4. Caractérisation électrochimique	35
I.2. Préparation des électrodes	39
I.2.1. Elaboration des anodes	39
I.2.2. Préparation des anodes	40
I.2.3. Préparation des cathodes	42
I.3. Les essais de corrosion	42
I.3.1. Méthode par microscopie optique	42
I.3.2. La méthode magnétique	42
I.4. Les essais de protection cathodique	42
I.5. La solution électrolytique	43
Chapitre II. Résultats et Interprétations	44
II.1. Caractérisation des matériaux utilisés	44
II.1.1. Analyse chimique	44
II.1.2. Analyse micrographique	45
II.1.3. Caractéristiques mécaniques	47
II.1.4. Caractérisation électrochimique	48
II.2. Etude de la corrosion des aciers X42 et X60	51
II.2.1. Etude de l'évolution du phénomène de la corrosion	51
II.2.2. Etude de l'évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion	54
II.3. Etude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique des aciers X42 et X60	57
II.3.1. Observations microscopique	57
II.3.2. Etude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique des deux nuances d'acier	60
II.3.3. Optimisation de la surface anodique	62
Conclusion Générale	64
Références Bibliographiques	66

Résumé

La corrosion des conduites des hydrocarbures est un problème majeur dont la solution est une protection par des anodes sacrificielles. Pour mettre en évidence la surface optimale pour la protection, nous avons étudié:

- les caractéristiques de deux aciers utilisés dans la fabrication des conduites des hydrocarbures (X42, X60), ainsi que l'alliage à base de zinc,
- le comportement à la corrosion des deux aciers, où nous avons utilisé la méthode magnétique et la méthode microscopique pour la quantification des épaisseurs de la couche corrodée.
- la protection cathodique des deux aciers par anodes à base de zinc et l'influence de la surface anodique sur la protection des aciers étudiés à l'aide d'une chaîne électrochimique.

خلاصة

أن تآكل ناقلات الهيدروكربونات هو مشكل أساسي حله يكمن في الحماية المهبطية عن طريق مصاعد قربانية. ولتوضيح المساحة الأفضل للحماية قمنا بدراسة

- خصائص نوعين من الفولاذ (X42, X60) وكذا خليط من الزنك.
- سلوك الفولاذ المستعمل بالنسبة إلى التآكل وقد استعملنا الطريقة المغناطيسية و المجهرية لتكميم سمك الطبقة المتآكلة.
- الحماية المهبطية للفولاذين بمصاعد قربانية أساسها الزنك وكذا تأثير المساحة المصعدية على حماية الفولاذين باستعمال سلسلة الكترونية.

Abstract

The corrosion of hydrocarbure pipe lines is a major problem that the solution is a protection by sacrificial anods. In order to illustrate the optimal surface for the protection, we had studied :

- The characteritics of two steels used in the fabrication of pipe lines (X42, X60), also the zinc alloy,
- The comportement to corrosion of the two steels by using a magnetic and microscopic methods for the quantification of the corroded thickness,
- Cathodic protection of the two steels by a zinc alloy and the influence of anodic surface in the protection of the two steels using an electrochemical chaine.

Mots clés

Protection cathodique, anodes sacrificielles, zinc alloy, micrographie, corrosion, électrochimie, microstructure, transfert de charge, cinétique électrochimique, cellule électrochimique, Tafel, résistance de polarisation, polarisation.



Liste des équations

Etude Bibliographique

Chapitre I.

Equation I.1. relation de Nernst	06
Equation I.2. relation de Nernst pour le fer	06
Equation I.3. Equation de Butler-Volmer	08
Equation I.4. Equation de Butler-Volmer anodique	09
Equation I.6. Forme généralisée de la loi de Tafel	09
Equation I.7 et II.8. Coefficients directeurs du segment de Tafel	09
Equation I.9. Résistance de polarisation	10

Chaitre II.

Equation II.1. Masse du métal anodique	24
Equation II.2. Nombre d'anodes	24
Equation II.3. Intensité débitée une anode	24
Equation II.4. Formule de Dwight	24
Equation II.5. Résistance anodique	25
Equation II.6. Résistivité du sol	31

Etude Expérimentale

Chapitre I.

Equation I.1. relation de Butler–Volmer	36
------------------------------------------------	----

Liste des figures

Etude Bibliographique

Chapitre I.

Figure I.1. Aspect électrochimique de la corrosion du fer	04
Figure I.2. Processus électrochimique d'une éprouvette en zinc	05
Figure I.3. Pile de corrosion constituée de deux électrodes en zinc et en cuivre	05
Figure I.4. Diagramme Potentiel – pH simplifié du fer	07
Figure I.5. Courbes intensité – potentiel	07
Figure I.6. Diagramme d'Evans	08
Figure I.7. Les différentes courbes d'Evans	08
Figure I.8. Détermination du potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des segments de Tafel	09
Figure I.9. Influence du pH sur la vitesse de corrosion du fer	11
Figure I.10. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion	12
Figure I.11. Influence de l'agitation sur la vitesse de corrosion dans les eaux de mer	13
Figure I.12. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans des solutions aérées, à température ambiante	13
Figure I.13. Influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de corrosion d'un acier doux dans de l'eau distillée faiblement agitée. Essai de 48 heures à 25 °C	14
Figure I.14. Différents aspects morphologiques de la corrosion	16
Figure I.15. La vitesse de corrosion dans les différentes zones dans le milieu marin	18

Chapitre II

Figure II.1. Potentiel en fonction de l'intensité de courant	20
Figure II.2. Schéma de la protection avec anodes sacrificielles	21
Figure II.3. Implantation générale d'une anode sacrificielle pour la protection d'un réseau d'acier enterré	26
Figure II.4. Cuve enterrée protégée cathodiquement	27
Figure II.5. Schéma d'une installation de soutirage de courant	28
Figure II.6. Schéma de la protection par drainage des courants vagabonds	29
Figure II.7. Mesure du courant dans une structure longiligne	30
Figure II.8. Mesure de la résistivité du sol	31
Figure II.9. Contrôle d'un joint isolant	31

Etude Expérimentale

Chapitre I.

Figure I.1. Image du microscope optique utilisé pour la micrographie	34
Figure I.2. Image d'un duromètre	35
Figure I.3. Chaîne électrochimique	37
Figure I.4. Schéma d'une cellule électrochimique	38
Figure I.5. Image de la cellule électrochimique réelle	39
Figure I.6. Le découpage des anodes en zinc	40
Figure I.7. Soudage des échantillons en zinc	40

Figure I.8. Schéma de l'enrobage des anodes	41
Figure I.9. Image d'une polisseuse	41
Figure I.10. Schéma des essais de corrosion et de protection cathodique	43

Chapitre II.

Figure II.1. Micrographies des aciers (a) X42, (b) X60, G × 500	46
Figure II.2. Micrographie de l'alliage de zinc	46
Figure II.3. Diagramme d'équilibre Zinc-Aluminium	47
Figure II.4. Potentiel de l'alliage de zinc en fonction du temps	48
Figure II.5. Potentiel de l'acier X42 en fonction du temps	49
Figure II.6. Potentiel de l'acier X60 en fonction du temps	49
Figure II.7. Courbe de Tafel des aciers X42 et X60	50
Figure II.8. Courbes de résistance de polarisation des aciers X42 et X60	51
Figure II.9. Micrographies de l'acier X42 après des essais de corrosion pendant des temps d'immersion de (a) : 260 h, (b) : 300 h, (c) : 320 h, (G×200)	52
Figure II.10. Micrographies de l'acier X60 après des essais de corrosion pendant des temps d'immersion de (a) : 150 h, (b) : 300 h, (c) : 350 h, (G×200)	53
Figure II.11. Micrographies des épaisseurs de la couche de corrosion de l'acier X42 à des temps d'immersion de (a) : 280h, (b) : 300h, (c) : 320h, G×200	54
Figure II.12. Micrographies des épaisseurs de la couche de corrosion de l'acier X60 à des temps d'immersion de (a) : 200h, (b) : 250h, (c) : 300h, G×200	55
Figure II.13. Epaisseur de la couche de corrosion en fonction du temps de l'acier X42	56
Figure II.14. Epaisseur de la couche de corrosion en fonction du temps de l'acier X60	56
Figure II.15. Épaisseur de la couche de corrosion par la méthode magnétique	57
Figure II.16. Micrographie des aciers X42 protégés cathodiquement, (G × 200)	58
Figure II.17. Micrographie des aciers X60 protégés cathodiquement, (G × 200)	59
Figure II.18. Micrographie des anodes sacrificielles en alliage de zinc	60
Figure II.19. Potentiel de corrosion en fonction des rapports (Sa/Sc)	61
Figure II.20. Courant de corrosion en fonction des rapports (Sa/Sc)	61
Figure II.21. Potentiels de protection tirés des courbes de Tafel des aciers X42 et X60	62
Figure II.22. Diagrammes d'Evans des aciers X42 et X60	63



Liste des tableaux

Etude Bibliographique

Chapitre II.

Tableau II.1. Caractéristiques du magnésium	21
Tableau II.2. Caractéristiques des alliages d'aluminium	22
Tableau II.3. Caractéristiques du zinc	23
Tableau II.4. Dimensions des anodes couramment utilisées	25
Tableau II.5. Composition du mélange régulateur	26

Etude Expérimentale

Chapitre I.

Tableau I.1. Conditions expérimentales des essais électrochimiques	38
Tableau I.2. Paramètres électrochimiques	38

Chapitre II.

Tableau II.1. Composition chimique des aciers (% en masse)	44
Tableau II.2. Composition chimique selon la norme API	44
Tableau II.3. Composition chimique de l'alliage de zinc (% en masse)	45
Tableau II.4. Caractéristiques mécaniques des aciers X42 et X60	47
Tableau II.5. Potentiel d'abandon et temps de stabilisation des aciers X42 et X60	49
Tableau II.6. Paramètres électrochimiques des aciers X42 et X60	50
Tableau II.7. Épaisseurs de la couche de corrosion pour différents temps d'immersion du X42	56
Tableau II.8. Épaisseurs de la couche de corrosion pour différents temps d'immersion du X60	56

INTRODUCTION GENERALE



Les aciers au carbone occupent une place privilégiée dans tous les secteurs industriels dans notre pays; ils sont souvent destinés à la production, au transport et stockage des produits pétroliers et de gaz naturel. La dégradation par la corrosion de ces structures causée par le milieu dans lequel elles sont exposées pose de sérieux problèmes sur les plans économiques, technologiques et sécuritaires.

La quantité d'acier détruite chaque année par ce phénomène est estimée à un quart de la production annuelle du fer. Les évaluations du coût des dégâts directs et indirects causés par la corrosion varient entre 2 à 4 % du PNB (Produit National Brut) dans les pays industrialisés; ce coût comprend les pertes en métal, les frais d'entretien et de réparation, le coût des études et de la protection. Au Etats-Unis, ce coût a été évalué entre 5 et 8 milliards de dollars, soit 1,5 à 2 % du PNB. En France l'évaluation du CEFRACOR (centre français de la corrosion) a été de 4 % du PNB; ce qui est considérable et reflète l'importance du problème.

Il importe donc de développer notre connaissance en matière de lutte contre le phénomène de la corrosion au même rythme que celui du développement des industries de pointe, d'où la nécessité d'œuvrer dans ce sens.

Il existe plusieurs méthodes pour protéger les structures exposées à un milieu corrosif, le revêtement est l'une des plus utilisées, en raison de sa facilité d'application. De plus il est économique et s'adapte à toutes les exigences. On a utilisé pendant fort longtemps des revêtements à base de résine Epoxy, mais avec le temps il s'est avéré que ce revêtement se dégrade partiellement et l'acier se retrouve en contact direct avec le milieu corrosif. Cette dégradation partielle est la cause d'une corrosion localisée qui est très dangereuse, car elle se produit en profondeur et peut conduire à la perforation rapide de la structure. Ainsi par exemple on a pu constaté que les fonds des bacs de stockage, prévu pour être opérationnels pendant 25 ans, sont détériorés après seulement 3 à 10 ans de service.

Parmi les autres méthodes de protection existantes, la protection cathodique par anodes sacrificielles mérite aujourd'hui une étude car elle pourrait permettre d'assurer une meilleure longévité, de réduire les coûts et d'établir une protection uniforme. Dans ce procédé, on utilise des anodes sacrificielles qui se consomment pour protéger la structure immergée ou enterrée.

Le zinc est le plus utilisé pour la fabrication de ces anodes. Sa première utilisation date de 1820, sur les coques de navires. Avant cette date, les hommes ont essayé de prévenir la corrosion, sans toute fois en connaître les processus.

La pureté des anodes de zinc a un effet direct sur son rendement de protection, la présence du fer réduit notamment ce rendement de protection. Parmi les solutions appliquées pour réduire les effets du fer on cite:

- 1- L'élaboration du zinc très pur,
- 2- L'addition des éléments tels que l'aluminium.

La présente étude s'inscrit donc dans un effort de recherche concernant le système de protection cathodique par anodes sacrificielles, et plus particulièrement, celles qui sont en alliage de zinc-aluminium.

Cette recherche a porté, plus particulièrement sur le point suivant: “ **Etude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique de deux nuances d'acier** ”

Dans un premier temps, nous présentons les concepts théoriques de base de corrosion et de protection cathodique. Ensuite, nous abordons la partie expérimentale dans laquelle nous présentons les techniques utilisées, suivie d'un chapitre regroupant les résultats obtenus et leurs interprétations. La conclusion générale mettra en lumière les bénéfices tirés de cette étude et les perspectives qu'elle ouvre.

Etude Bibliographique

Chapitre I

Corrosion des structures immergées et enterrées

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

Les structures immergées et enterrées sont souvent des bacs de stockage ou des conduites d'eau et d'hydrocarbures; la corrosion de ces structures est de type humide [1]. C'est pourquoi nous allons baser notre étude essentiellement sur ce type de corrosion.

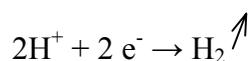
I.1. Le phénomène de la corrosion

I.1.1. Le caractère électrochimique de la corrosion

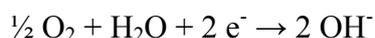
Soit une barre de fer dans une solution aqueuse telle que l'eau par exemple, illustrée sur la figure I.1.

La situation $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$ est extrêmement fragile en raison de la présence des ions H^+ dans l'eau, et des hétérogénéités de toutes natures existant dans le métal et dans le milieu. En certains points du métal, l'éprouvette de fer émettra des ions Fe^{2+} dans la solution. Ces points sont de minuscules électrodes de fer : Fe / Fe^{2+} (réaction d'oxydation). Les électrons ainsi libérés seront captés en d'autres points du métal

- soit par les protons, si la solution est dépourvue d'oxygène dissous:



. soit par l'oxygène dissous, si la solution en contient après oxydation des ions ferreux:



Ces phénomènes se situent à l'échelle microscopique : il s'est constitué des micropiles à la surface du fer. Un courant électrique prend naissance dans ces micropiles, en raison de la très faible distance entre les microanodes et les microcathodes, la résistance purement ohmique de la solution n'intervient donc guère. Ainsi les électrodes de fer constituent les microanodes et les électrodes d'hydrogène ou oxygène constituent les microcathodes. La surface de l'éprouvette est ainsi recouverte d'une infinité de micropiles, disposées de telle sorte qu'il existe des zones anodiques et des zones cathodiques [2].

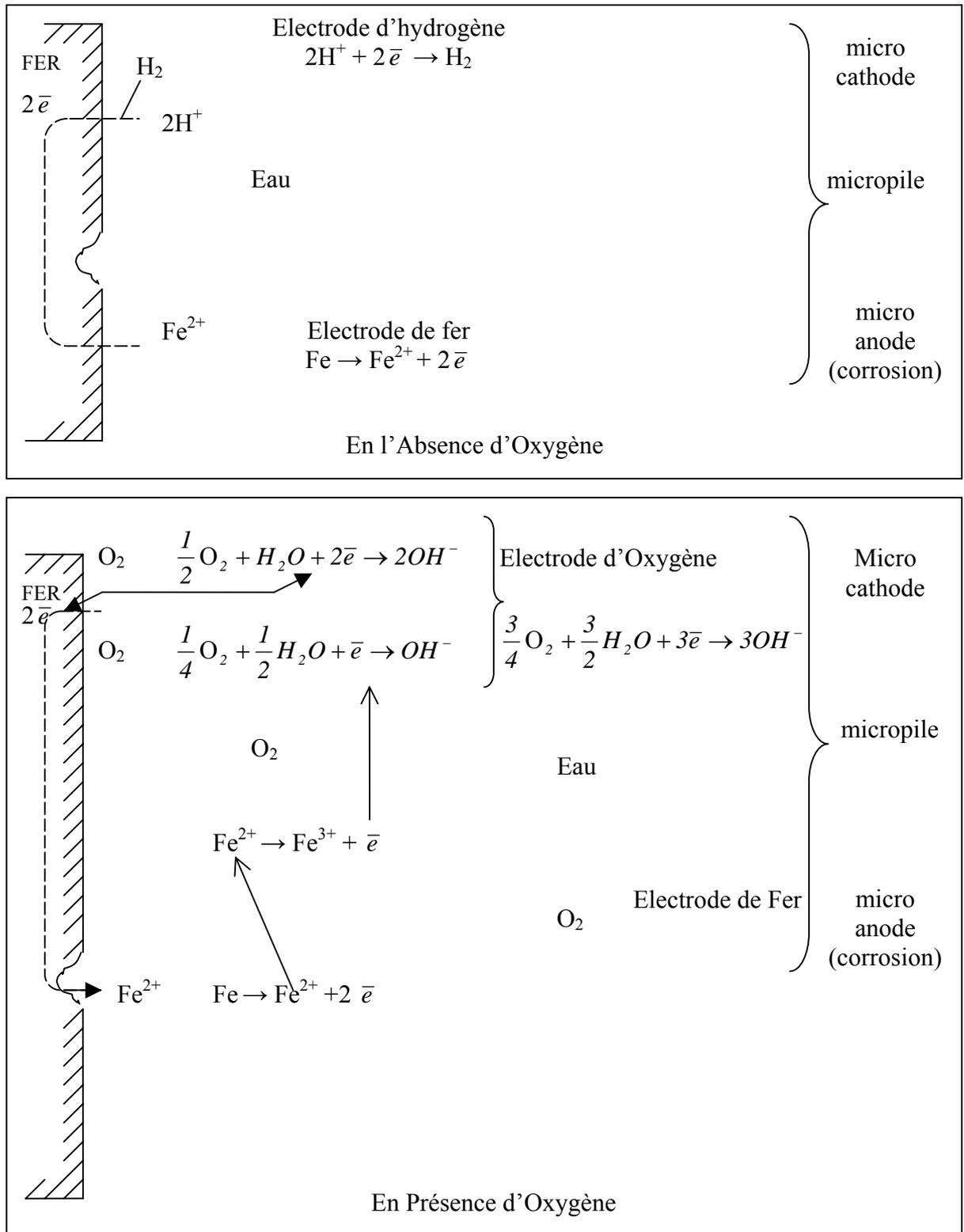


Figure I.1. Aspect électrochimique de la corrosion du fer

Le même cas se produit pour le zinc dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée où il y a dégagement de l'hydrogène au niveau des microcathodes et perte de masse au niveau des microanodes [3], comme le montre la figure I.2.

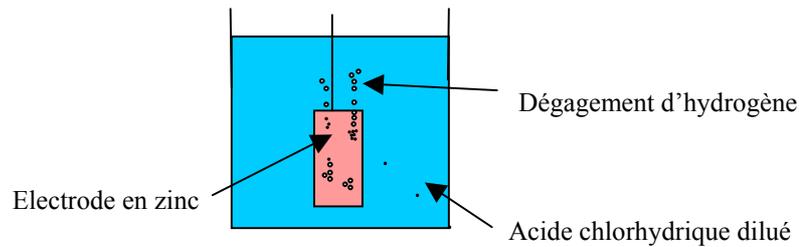


Figure I.2. Processus électrochimique d'une éprouvette en zinc

Il est intéressant, pour faciliter l'étude des phénomènes de corrosion, de séparer les zones où se forme l'oxydation de celles où il y a dégagement d'hydrogène, de manière à pouvoir mesurer le nombre des électrons échangés entre anodes et cathodes.

Pour cela on plonge dans la même solution une éprouvette de zinc et une autre de cuivre de grande surface que l'on relie électriquement à l'extérieur du milieu par l'intermédiaire d'un galvanomètre, voir figure I.3.

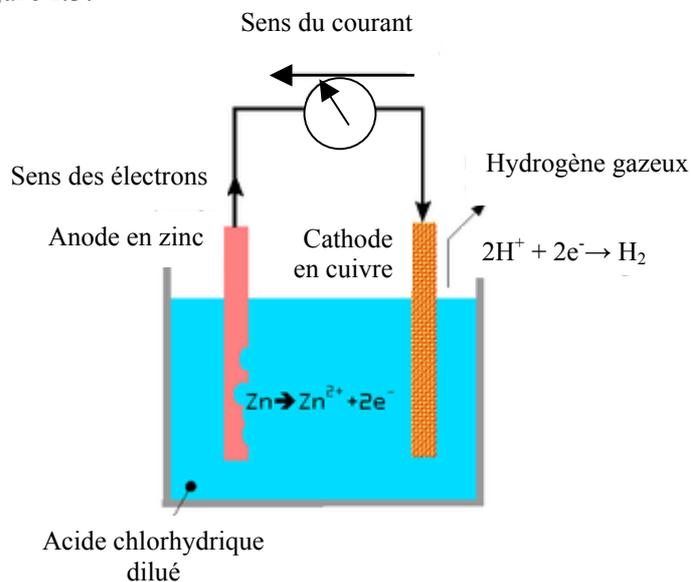


Figure I.3. Pile de corrosion constituée de deux électrodes en zinc et en cuivre.

On constate alors :

- un dégagement gazeux d'hydrogène sur le cuivre,
- une dissolution du zinc,
- un mouvement d'électrons du zinc vers le cuivre, matérialisé par la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

L'ensemble forme ainsi une pile (dite pile de corrosion). Les réactions mises en jeu à nouveau sont :



La corrosion est donc bien un ensemble de phénomène de type électrochimique [2].

I.1.2. Calcul des potentiels - relation de Nernst

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution de l'un de ces sels et qu'il s'établit alors un équilibre réversible entre le métal et les ions métalliques, le potentiel de l'électrode est calculable par la loi de Nernst, que l'on peut écrire comme suit [2] :

$$E = E^\circ + \frac{R T}{n F} \ln [M^{n+}] \quad (I.1)$$

où : E : le potentiel d'équilibre du métal (V),

E° : le potentiel standard (V),

R : la constante des gaz parfait, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$,

T : la température (K),

n : nombre de valence du métal,

F : le nombre de Faraday (Coulombs),

$[M^{n+}]$: la concentration des ions M^{n+} (mole/l),

Pour le cas du fer et à l'état standard à 25 °C, on trouve la relation sous la forme [2] :

$$E_{25^\circ\text{C}} = -0,440 + 0,02957 \text{ Log } [\text{Fe}^{2+}] \quad (I.2)$$

La relation de Nernst permet de voir immédiatement que, aussi élevé que puisse être le potentiel standard de l'électrode de métal M, sa mise en contact avec une solution ne contenant aucun ion M^{n+} s'accompagnera toujours du passage en solution d'une certaine quantité de métal afin que l'équilibre corresponde à une valeur finie du potentiel E.

I.1.3. Diagramme de Pourbaix

Le professeur Marcel POURBAIX a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH-potentiel d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau. Ces diagrammes permettent de voir, selon la solubilité des corps formés, les différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis-à-vis du réactif [3].

Le comportement du fer vis-à-vis de la corrosion est particulièrement important vu l'importance des aciers pour l'ingénieur - constructeur. La figure I.4 montre un diagramme potentiel – pH simplifié du fer.

On remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes. Ce comportement correspond aux observations pratiques: en milieu acide et neutre, l'acier non protégé se corrode facilement ; alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien [4].

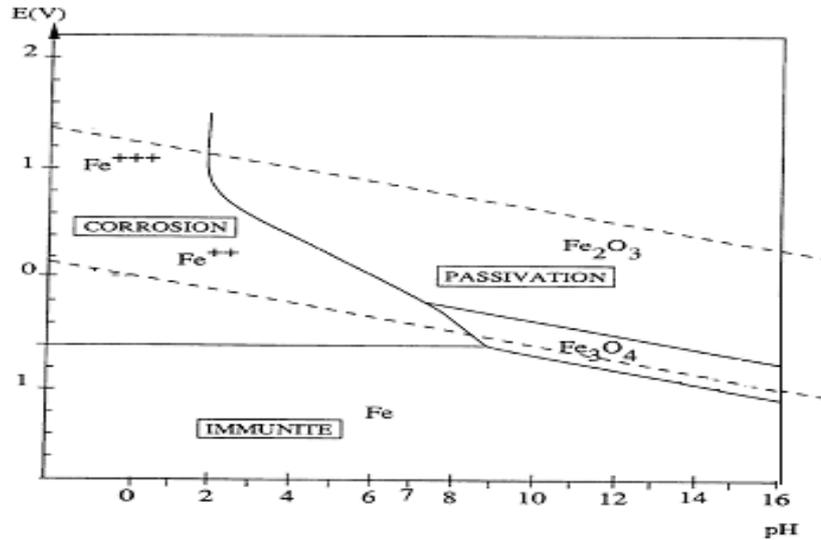


Figure I.4. Diagramme Potentiel – pH simplifié du fer

Ainsi on peut savoir s'il y a corrosion selon les données disponibles, mais on ne peut pas savoir à quelle vitesse se dérouleront ces réactions.

I.1.4. La cinétique électrochimique

Le facteur vitesse est très important dans le processus de la corrosion. En effet, ce facteur nous indique si la corrosion se déroulera dans un instant ou pendant un an.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la vitesse de corrosion, parmi ces méthodes on cite les diagrammes d'Evans, les courbes de Tafel et de résistance de polarisation.

I.1.4.1. Diagrammes d'Evans

Pour définir la vitesse de corrosion, il faut tenir compte du courant qui traverse les éléments en présence. La méthode usuelle pour déterminer les courbes de densité de courant (rapport de l'intensité de courant sur la surface du métal que traverse ce courant) consiste à :

- plonger l'électrode dans le liquide agressif pour constater, après un certain temps, s'il s'établit un potentiel mixte sans courant extérieur,
- brancher l'électrode sur un circuit en engendrant un courant extérieur déterminé,
- vérifier la différence de potentiel qui correspond à ce courant.

Les diagrammes, représentant E en fonction de i , prennent la forme illustrée sur la figure I.5.

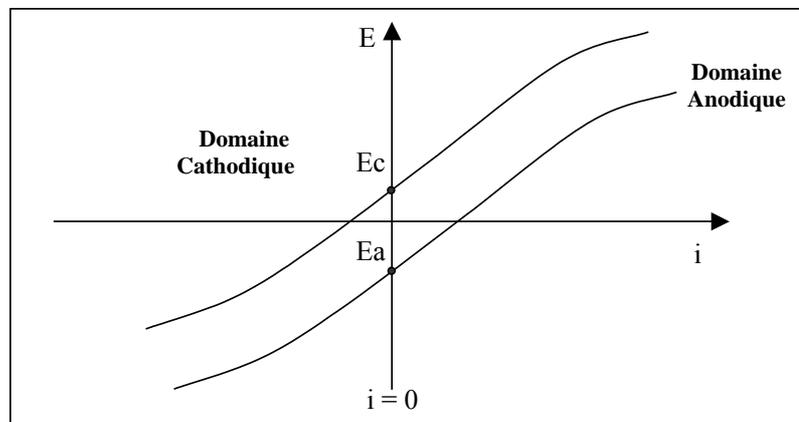


Figure I.5. Courbes intensité – potentiel [1]

- où : E : le potentiel (V),
I : la densité de courant (A),
E_c : le potentiel cathodique (V),
E_a : le potentiel anodique (V).

Ce diagramme est appelé diagramme d'Evans. On peut aussi adopter une représentation plus significative telle que schématisée dans la figure I.6.

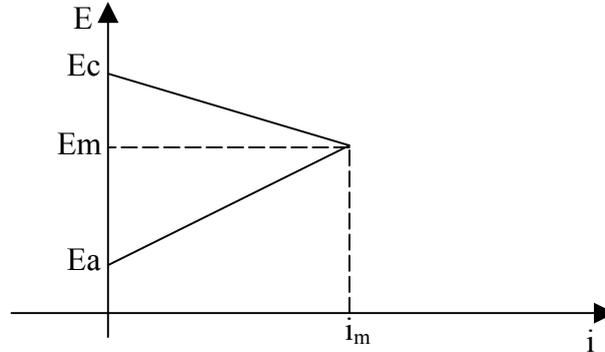


Figure I.6. Diagramme d'Evans

E_m et i_m sont respectivement le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion.

Du fait de sa simplicité, le diagramme d'Evans est particulièrement commode pour illustrer les phénomènes fondamentaux de la corrosion tels que le contrôle de la corrosion [1]. Voici les différents diagrammes d'Evans que l'on peut rencontrer :

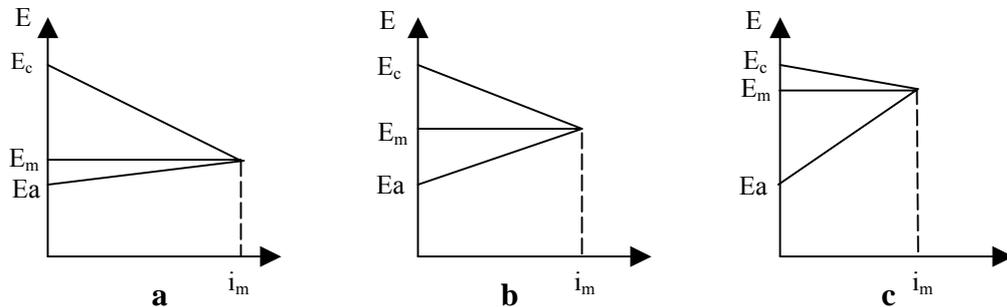


Figure I.7. Les différents courbes d'Evans: (a)- contrôle cathodique; (b)- contrôle mixte; (c)- contrôle anodique

I.1.4.2. Equation de Butler-Volmer

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

$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.3)$$

- où: i : la densité de courant de transfert de charge (A.m⁻²),
i₀ : la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode en équilibre (A.m⁻²),
α : coefficient de transfert de charge (0 < α < 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.

Cette équation s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface. Cette situation est appelée parfois contrôle par activation, et la surtension correspondante est appelée surtension d'activation [4].

De cette équation découlent des méthodes à partir desquelles on peut déterminer la vitesse de corrosion, telle que la méthode de Tafel et la résistance de polarisation.

I.1.4.2.1. La loi de Tafel

Les droites de Tafel représentent une portion de la courbe de polarisation $I = f(E)$ éloignée du potentiel de corrosion c'est-à-dire pour $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique) voir figure I.8 [5, 6].

- pour $E \gg E_{corr}$: l'équation (I.1) se réécrit comme suit:

$$I = i_{corr} \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{b_a} \right] \quad (I.4)$$

D'où

$$\frac{b_a (\text{Log } i - \text{Log } i_{corr})}{2,3} = E - E_{corr} \quad (I.5)$$

Cette équation montre une variation linéaire de $\text{Log}(i) = f(E)$ correspondant à la loi de Tafel sous sa forme généralisée:

$$\eta = a + b \text{Log } i \quad (I.6)$$

Les coefficients directeurs du segment de Tafel sont les pentes de Tafel, leurs valeurs sont :

$$b_a = 2,3 R.T \alpha_a / n_a F \quad (I.7)$$

$$b_c = -2,3 R.T / (1 - \alpha_a) n_c F \quad (I.8)$$

où α_a et α_c : les coefficients de transfert anodiques et cathodiques pour les régions anodiques et cathodiques ($0 < \alpha_a, \alpha_c < 1$).

n_a et n_c : les nombres d'électrons échangés dans les réactions anodiques et cathodiques.

Nous pouvons donc facilement et à partir des droites de Tafel, visualiser la tension de transfert et aussi déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un métal jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion (E_{corr}). La valeur du courant déterminée ainsi correspond alors au courant de corrosion I_{corr} .

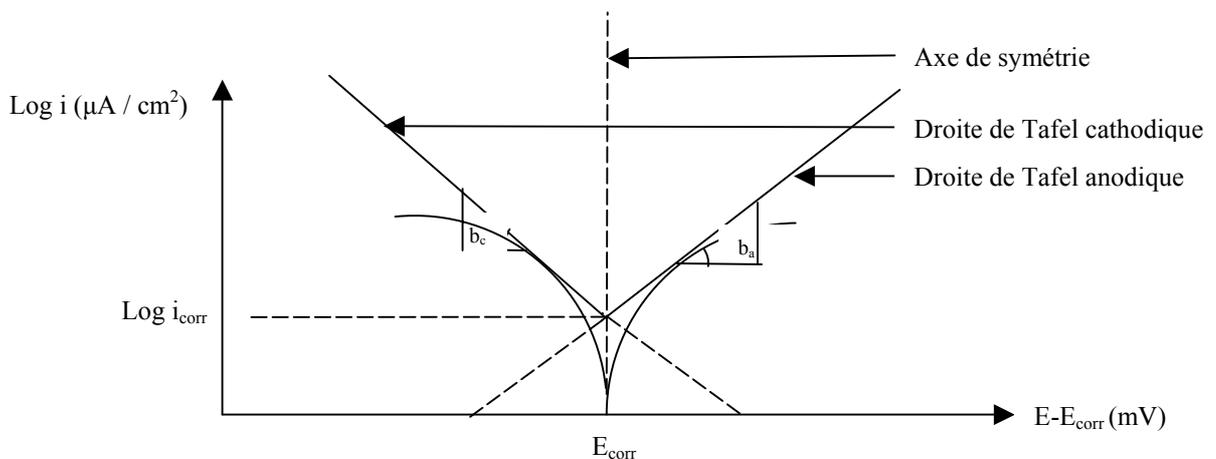


Figure.I.8. Détermination du potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation des segments de Tafel.

Cependant, cette méthode reste imprécise dans le cas de très faibles valeurs de I_{corr} , une faible variation des pentes des droites entraînant une forte erreur sur I_{corr} . On utilise alors la méthode suivante.

I.1.4.2.2. La résistance de polarisation

Cette méthode a fait l'objet de nombreuses publications et critiques. Elle n'est pas rigoureuse mathématiquement mais conduit à des valeurs de I_{corr} en général significatives et acceptables, sa mise en œuvre étant assez simple comparée à celle d'autres méthodes.

La résistance de polarisation, notée R_p , est déterminée à l'aide des appareils permettant de balayer une faible ΔE autour du potentiel de corrosion. Si ΔI est la variation de courant résultante, on a alors

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (\text{I.9})$$

D'autre part, supposons que I_{corr} se situe dans la région de Tafel, à la fois pour les réactions anodique et cathodique, et que la polarisation de concentration et la chute ohmique sont négligeables.

Si on polarise l'échantillon dans le sens cathodique en appliquant un courant externe I_{appl} pour déplacer le potentiel vers E_c peu différent de E_{corr} , on aura une polarisation de

$$P_c = E_c - E_{\text{corr}} = \Delta E \quad (\text{I.10})$$

Cette polarisation cathodique entraîne une augmentation de l'intensité du courant cathodique I_c et une diminution du courant anodique la selon:

$$I_c = I_a + I_{\text{appl}} \quad (\text{I.11})$$

Et on a:

$$P_c = \Delta E = b_c \text{Log}(I_c / I_c^\circ) - b_c \text{Log}(I_{\text{corr}} / I_c^\circ) = b_c \text{Log}(I_c / I_{\text{corr}}) \quad (\text{I.12})$$

où $\text{Log} |I_c^\circ|$ est l'ordonnée à l'origine
d'où

$$I_c = I_{\text{corr}} 10^{(\Delta E / b_c)} \quad (\text{I.13})$$

De même, si l'échantillon est polarisé en quantité égale dans la direction anodique, on obtient:

$$P_a = E_a - E_{\text{corr}} = \Delta E = b_a \text{Log}(I_{\text{corr}} / I_a^\circ) - b_a \text{Log}(I_a / I_a^\circ) = -b_a \text{Log}(I_a / I_{\text{corr}}) \quad (\text{I.14})$$

où $\text{Log} |I_a^\circ|$: l'ordonnée à l'origine
 b_a : la pente de la droite de Tafel anodique
et donc:

$$I_a = I_{\text{corr}} 10^{(-\Delta E / b_a)} \quad (\text{I.15})$$

On en déduit que:

$$I_{\text{appl}} = I_c - I_a = I_{\text{corr}} [10^{(\Delta E / b_c)} - 10^{(-\Delta E / b_a)}] \quad (\text{I.16})$$

$$\Delta E \text{ étant petit, on admet que } 10^{(\Delta E / b_c)} = 1 + 2,3 (\Delta E / b_c) \quad (\text{I.17})$$

$$\text{et que } 10^{(-\Delta E / b_a)} = 1 - 2,3 (\Delta E / b_a) \quad (\text{I.18})$$

$$\text{d'où } I_{\text{appl}} = 2,3 I_{\text{corr}} \Delta E \left[\frac{b_a + b_c}{b_a b_c} \right] \quad (\text{I.19})$$

Or

$$R_p = \Delta E / I_{\text{appl}}$$

(I.20)

La vitesse de corrosion peut être aussi régie par le transport de matière, mais l'étape délimitante de la valeur de la vitesse de corrosion est le transfert de charge.

I.2. Les facteurs influençant la corrosion

I.2.1. Les facteurs liés au milieu

I.2.1.1. Le pH

Le pH est un facteur important dans le phénomène de la corrosion. De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques interviennent dans ce phénomène dépendent du pH de la solution. La courbe de la figure I.9 illustre l'influence du pH sur la vitesse de corrosion pour le fer.

Pour un $\text{pH} < 4$: le film d'oxyde ferreux est dissout et le pH diminue, le fer sera en contact direct avec le milieu aqueux. L'augmentation de la vitesse de réaction résulte à la fois d'une vitesse appréciable de dégagement d'hydrogène et de la dépolarisation par l'oxygène.

Pour un $\text{pH} > 10$: l'augmentation de l'alcalinité fait augmenter le pH à la surface du fer. En présence d'alcalins et d'oxygène dissous, le fer devient plus passif et la vitesse de corrosion diminue.

Pour un pH compris entre 4 et 10, la vitesse de corrosion est indépendante du pH, elle dépend seulement de la vitesse à laquelle l'oxygène diffuse vers la surface du métal.

Ce fait fut mis en évidence par les travaux de Witman et Russell [5]. Ces résultats sont de première importance car pratiquement toutes les eaux naturelles ont un pH compris entre 4 et 10.

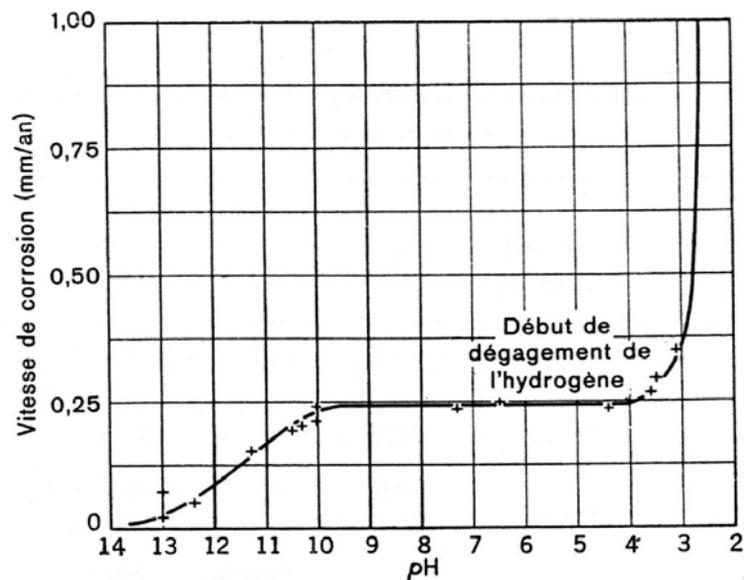


Figure I.9. Influence du pH sur la vitesse de corrosion du fer [6]

I.2.1.2. La concentration du réactif

La connaissance de l'influence de la concentration du réactif n'est pas toujours évidente. En effet, l'attaque du zinc est quatre fois plus grande dans une solution aqueuse de KCl à 0,1N que dans la même solution de titre 10^{-4} N. Par contre le fer est attaqué dans une solution 1N d'acide nitrique HNO_3 , alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N, par suite de la passivation du métal.[7]

I.2.1.3. La température

Si on dispose d'un système ouvert, où l'oxygène peut s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80 °C et chute ensuite à une très faible valeur vers le point d'ébullition. Si par contre on a un système fermé, l'oxygène ne peut s'échapper, et la valeur de la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à la consommation totale de l'oxygène, comme est montré sur la figure I.10.

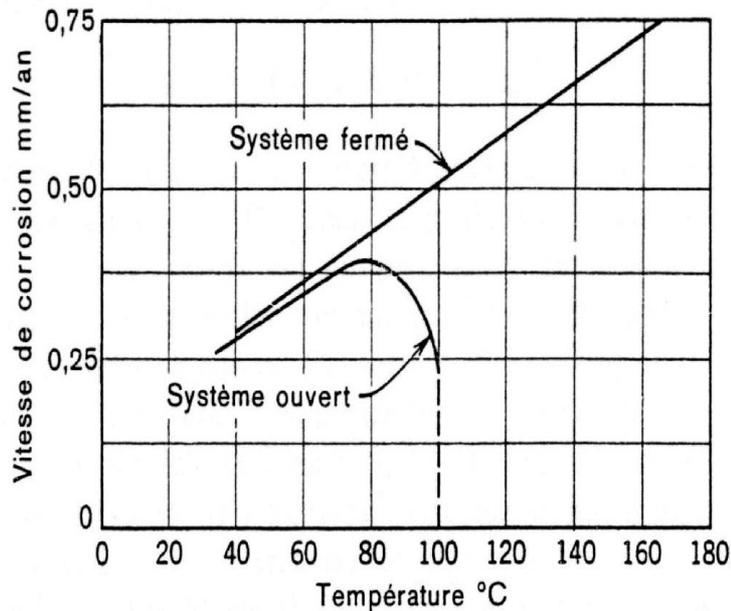


Figure I.10. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion

Si la corrosion est contrôlée par la diffusion d'oxygène, la vitesse de corrosion est presque double avec une augmentation de 30°C de la température à une concentration donnée d'oxygène. Si la corrosion est contrôlée par le dégagement d'hydrogène, la vitesse de corrosion est plus du double pour une même augmentation de température de 30°C.

Dans l'acide chlorhydrique, la vitesse de corrosion double pour chaque 10°C d'augmentation de la température [6].

I.2.1.4. L'agitation

Dans les eaux naturelles, la vitesse de corrosion augmente avec l'agitation jusqu'à un certain seuil où la vitesse de corrosion diminue à cause de la formation d'un film passif; si on continue à augmenter l'agitation, un phénomène d'érosion de la surface augmente la vitesse de corrosion. Dans l'eau de mer, la vitesse de corrosion augmente toujours avec l'agitation [6], comme est illustré sur la figure I.11.

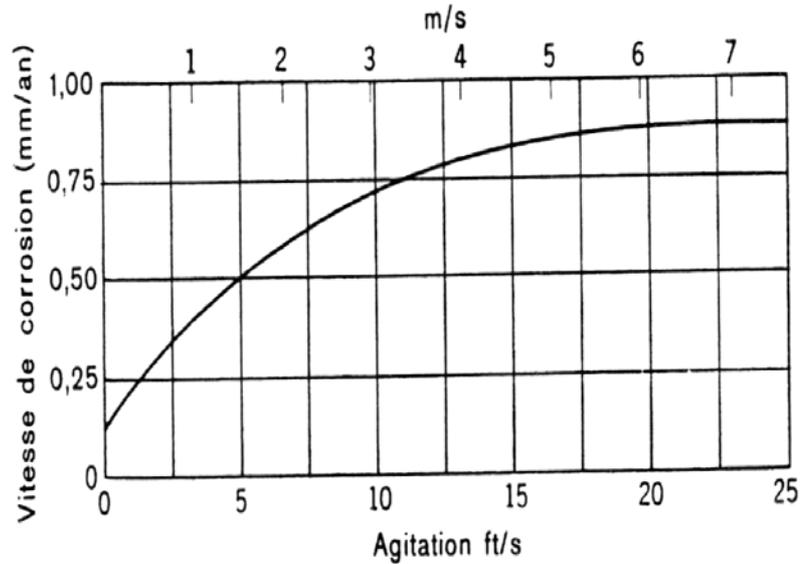


Figure I.11. Influence de l'agitation sur la vitesse de corrosion dans les eaux de mer

I.2.1.5. Les sels dissous

Il existe plusieurs types de sels qui jouent le rôle d'accélérateur de corrosion, par exemple les sels des métaux alcalins comme KCl, LiCl, Na₂SO₄, KI et d'autres.

D'autres sels jouent le rôle d'inhibiteurs, comme les sels alcalins qui s'hydrolysent et donnent des solutions de pH >10. D'autres types de sels jouent le double rôle de dépolarisants et de passivants tels que les sels oxydants; une catégorie comme FeCl₃, CuCl₂, HgCl₂ joue le rôle de bon dépolarisant, par contre d'autres sels oxydants tels que Na₂CrO₄, NaNO₂, KMnO₄, et K₂FeO₄ jouent le rôle de passivants et d'inhibiteurs [6].

Prenons l'exemple de l'influence du NaCl sur la vitesse de corrosion du fer dans l'eau saturée d'air à température ambiante qui est illustrée sur la figure I.12.

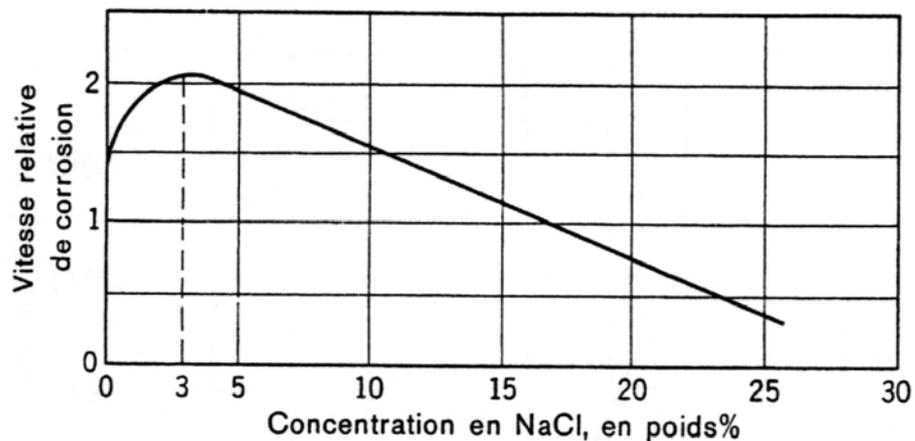


Figure I.12. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans des solutions aérées, à température ambiante.

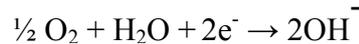
La vitesse de corrosion augmente d'abord pour des concentrations inférieures à 3 %, puis diminue jusqu'à atteindre une vitesse inférieure à celle dans l'eau distillée (vers 26 % de

NaCl). La diminution de la vitesse de corrosion aux plus hautes concentrations est due à la diminution de la solubilité de l'oxygène avec la concentration en NaCl

NaCl augmente la conductibilité de la solution. Ainsi les anodes et les cathodes peuvent être éloignées les unes des autres, donc le NaOH ne réagit pas avec le FeCl_2 formé à l'anode. Au contraire ces substances diffusent dans la solution et réagissent pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$, loin de la surface du métal, donc on ne dispose pas de protection avec $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formé. Le fer se corrode donc plus rapidement dans NaCl dilué car une grande quantité d'oxygène dissous peut atteindre les aires cathodiques.[6]

I.2.1.6. L'oxygène

La corrosion des aciers dans un milieu aéré est contrôlée par la réaction de dépolarisation par l'oxygène :



La vitesse de corrosion augmente avec la concentration de l'oxygène dissous jusqu'à une valeur critique, au delà de laquelle la corrosion diminue, ceci est expliqué par la passivation du fer par l'oxygène [7], comme le montre la figure I.13.

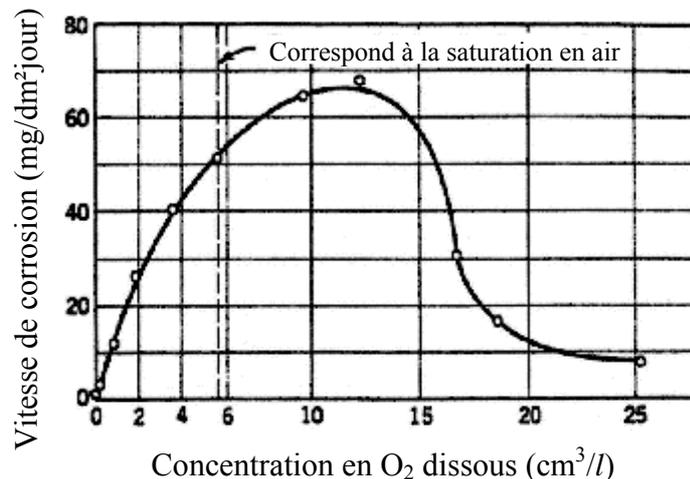


Figure I.13. Influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de corrosion d'un acier doux dans de l'eau distillée faiblement agitée. Essai de 48 heures à 25 °C

I.2.2 Facteurs liés au matériau

I.2.2.1. La composition chimique

Il n'existe pas de relation directe entre la composition chimique et la microstructure avec le comportement vis à vis de la corrosion des aciers.

Beaucoup d'études ont été faites dans le but de mettre en évidence l'influence du taux de carbone sur le comportement électrochimique. Elles ont montré que la corrosion augmente avec le taux de carbone. Cela est dû, dans le cas de la corrosion dans un milieu chloruré, au dégagement d'hydrogène avec complexation de Fe^{2+} avec Cl^- en plus de la dépolarisation par l'oxygène lorsque les surfaces cathodiques de cémentite augmentent [6].

Ils ont aussi montré qu'il y avait un effet galvanique lors du couplage de deux aciers de teneurs en carbone différentes, l'acier à haute teneur en carbone formant la cathode [5].

Il faut signaler que certaines études ont également montré qu'il n'y a pas une grande influence du taux de carbone sur le comportement électrochimique des aciers au carbone [8].

D'autres auteurs supposent que l'influence du carbone est différente d'un milieu à un autre [9,10].

En ce qui concerne les autres éléments entrant dans la composition de l'acier, des études faites avec une solution de HCl 0,1N désaérée ont montré que la corrosion augmente avec le pourcentage du soufre et du phosphore.

I.2.2.2. Le traitement thermique

En pratique une influence du traitement thermique sur la corrosion est rarement observée à cause du contrôle de la vitesse par diffusion d'oxygène dans les milieux courants.

I.3. Aspects morphologiques de la corrosion

L'examen à l'œil nu, à la loupe, ou au microscope, permet d'identifier quatre types de corrosion des installations immergées ou enterrées.

I.3.1. Corrosion uniforme

Elle se développe sur toute la surface du métal et à une vitesse presque identique en tous ses points. Le métal corrodé peut soit passer en solution soit rester au voisinage de la surface sous forme de divers produits de corrosion. Les propriétés intrinsèques du métal (limite élastique, charge à la rupture, allongement...) ne sont pas modifiées.

I.3.2. Corrosion par piqûres et crevasses

Il s'agit d'une corrosion localisée; certaines parties du métal restent inaltérées, tandis qu'en certains de ses points on observe une progression très rapide de la corrosion. Bien que la quantité du métal passée en solution soit relativement faible, ce type de corrosion est dangereux, il peut aboutir en effet à la perforation du métal.

I.3.3. Corrosion intergranulaire

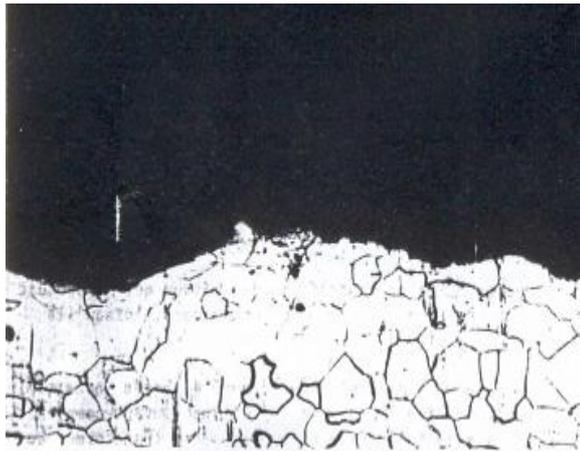
Elle se caractérise par une dissolution préférentielle des joints de grains du métal. Pratiquement invisible à l'œil nu, elle conduit à la décohésion du métal et on modifie considérablement les caractéristiques mécaniques, notamment l'allongement et la charge à la rupture.

I.3.4. Corrosion transgranulaire

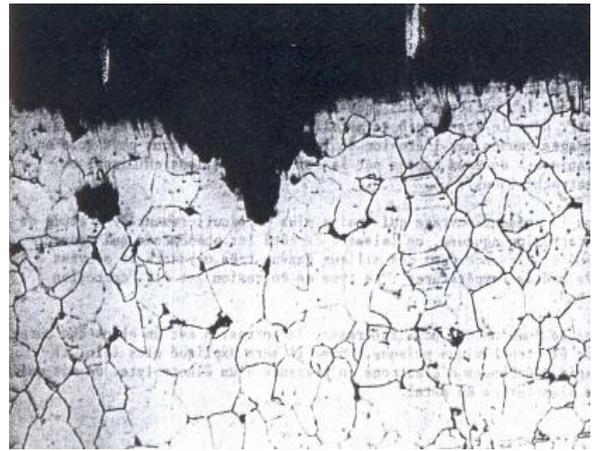
Elle est caractéristique des corrosions sous contraintes. Elle se manifeste par la progression de fines fissures (où le métal est dissout) perpendiculairement aux contraintes principales de tension.

Elle est pratiquement invisible à l'œil nu; elle affecte très dangereusement les propriétés mécaniques du métal et peut se développer d'une manière très rapide. On peut avoir les quatre types de corrosion dans une même installation [2].

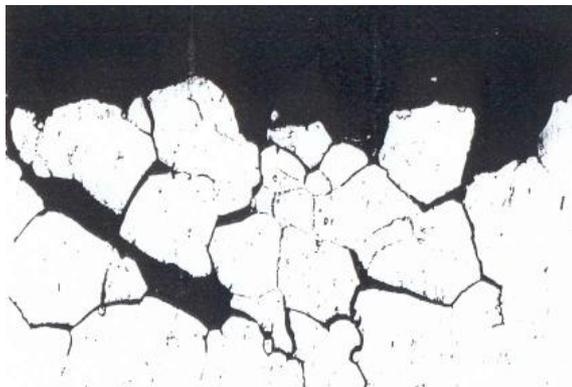
La figure I.14 montre les différentes morphologies citées ci-dessus.



Corrosion uniforme



Corrosion par piqûres



Corrosion intergranulaire



Corrosion transgranulaire

Figure I.14. Différents aspects morphologiques de la corrosion

I.4. Différents types de corrosion des structures immergées et enterrées

Nous venons d'exposer les principes fondamentaux de la corrosion des métaux, en montrant qu'elle résultait de la destruction de l'équilibre métal/solution. Le milieu dans lequel est exposé la structure joue un rôle très important dans la corrosion de cette dernière

Nous allons examiner ce que deviennent les circonstances de destruction de l'équilibre lorsque on a affaire à une structure et un électrolyte qui est le sol, l'atmosphère, ou l'eau. Ces milieux sont suffisamment chargés en sels solubles (NaCl , MgCl_2 ,...) pour être considérés comme des milieux très agressifs au contact des aciers nus.

I.4.1. La corrosion atmosphérique

On observe plusieurs types de corrosion atmosphérique, les plus importantes sont en atmosphère marine et en atmosphère industrielle.

I.4.1.1. La corrosion dans l'atmosphère marine

La corrosion atmosphérique marine procède selon un modèle électrolytique; l'électrolyte étant constitué par de l'eau plus au moins salée (sels de chlorures) et polluée, elle est déposée sous forme d'un film sur la surface de l'acier [6].

Les facteurs de corrosion sont liés soit

- à l'acier par la géométrie, la forme de la structure, la composition de l'acier et l'état de surface de la structure...
- à l'atmosphère (humidité, salinité, la température,...),
- aussi aux facteurs météorologiques (vent, pluies, soleil).

I.4.1.2. La corrosion dans les atmosphères industrielles

Ce type de corrosion est dû principalement à la présence d'oxygène et d'humidité, mais il est accentué par la présence d'agents contaminants tels que les composés sulfurés, les nitrates et l'ammoniac. L'atmosphère industrielle est moins corrosive que l'atmosphère marine, mais plus que l'atmosphère urbaine [6].

I.4.2. La corrosion dans les sols

Ce type de corrosion agit par un mécanisme électrolytique mais les propriétés du sol diffèrent d'un électrolyte classique. Le sol est un milieu hétérogène du point de vue minéralogique et chimique [6]. La caractérisation d'un sol est réalisée par la détermination des paramètres suivants:

- la conductivité électrique.
- la composition chimique et la nature des sels dissous.
- le taux d'humidité.
- le pH (acidité ou alcalinité du sol).
- l'hétérogénéité physico-chimique.

• Résistivité du sol

La valeur de la résistivité est un critère important, sinon décisif, d'appréciation de l'agressivité d'un sol. La connaissance de la résistivité du sol en contact avec la structure métallique est un élément essentiel pour lutter contre la corrosion et pour la mise en place des dispositifs de la protection cathodique en particulier. C'est une donnée intégrante car elle rend compte de la teneur en sels dissous et de la teneur en eau. C'est un paramètre facilement mesurable. Il existe plusieurs méthodes de mesure de résistivité, la plus utilisée est celle des quatre terres ou dite méthode de Wenner [11].

I.4.3. La corrosion dans les eaux de mer

L'environnement marin est considéré comme particulièrement agressif pour les structures maritimes en raison de sa richesse en ions chlorures et d'autres agents agressifs. La corrosion en milieu marin n'est pas uniforme mais elle diffère selon la zone considérée.

I.4.3.1. Les différentes zones du milieu marin

Vu la difficulté de la différenciation des zones de l'eau de mer, on a considéré les cinq zones suivantes définies de haut en bas comme l'illustre la figure I.15 [6].

- zone atmosphérique,
- zone de transition eau de mer-air (zone des éclaboussures),
- zone immergée,
- zone de transition eau de mer-sol,
- zone de sous-sol marin.

I.4.3.2. Corrosion au niveau de chaque zone

Le profil de la vitesse de corrosion dans chaque zone est illustré sur la figure I.15. Dans la zone atmosphérique, la corrosion est relativement faible et elle diminue avec l'altitude. Dans la zone des éclaboussures, la corrosion est importante et passe par un maximum. Le taux de corrosion est généralement supérieur à 0,3 mm/an, il peut atteindre 1 mm/an dans certaines régions. L'attaque de l'ouvrage dans la zone immergée est très faible (0,05 à 0,2 mm/an). Dans la zone de transition eau de mer-sol, la corrosion augmente et passe par un maximum pour diminuer jusqu'à une valeur très faible.

Au niveau du sous-sol la corrosion devient négligeable. Le profil de la vitesse de corrosion dans le milieu marin varie en forme au niveau d'un endroit à un autre et au cours du temps [6]

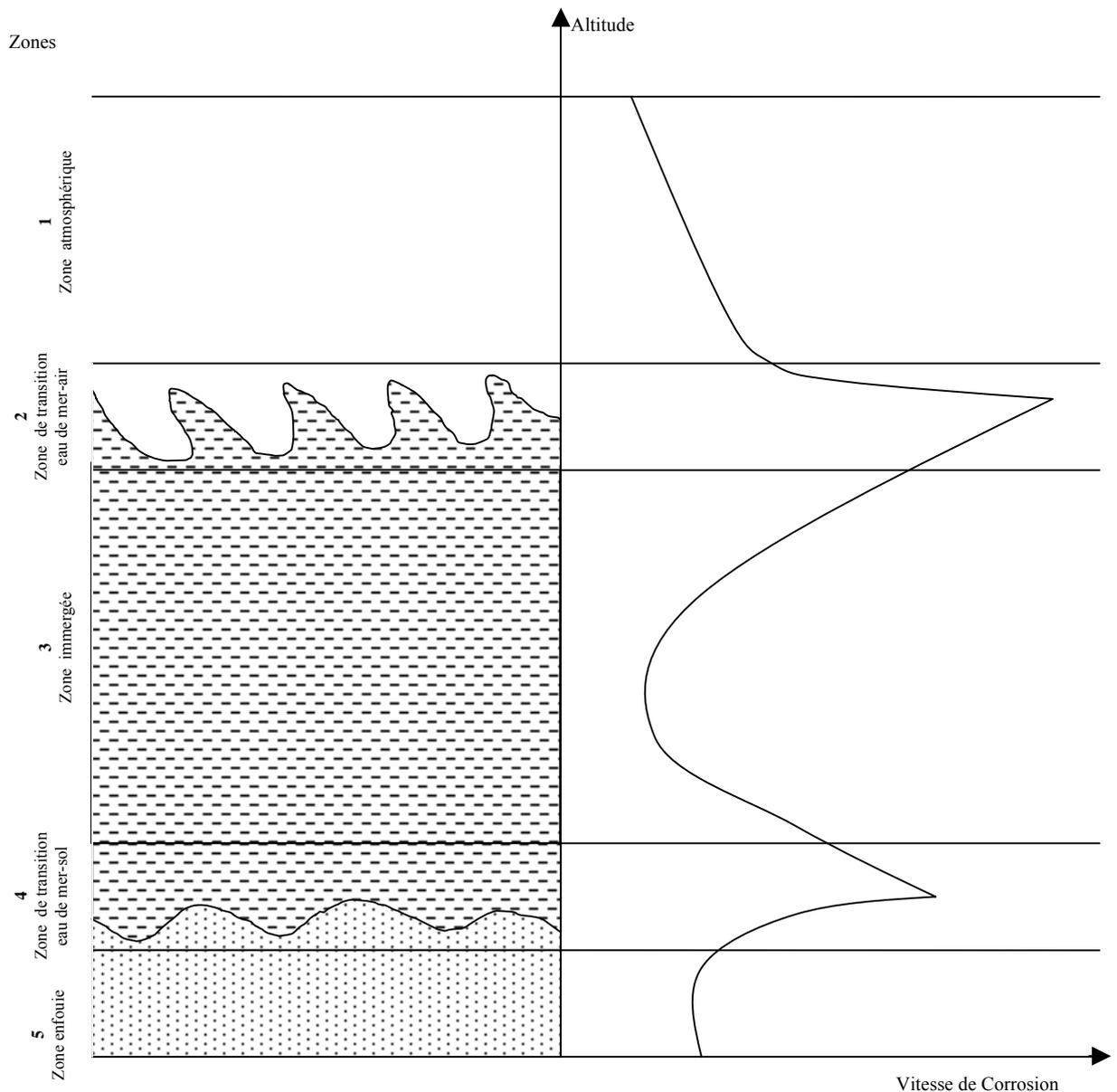


Figure I.15. La vitesse de corrosion dans les différentes zones dans le milieu marin [6]

Chapitre II

Protection des structures immergés et enterres



Après s'être intéressé par les concepts de la corrosion, nous abordons les méthodes de protection contre la corrosion et plus précisément la protection cathodique.

II.1. Les différents types de protection contre la corrosion des structures immergées et enterrées

Il existe différentes méthodes pour se prémunir contre la corrosion des structures métalliques nous pouvons citer :

II.1.1. Moyens naturels

Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou alliages passifs, patinables, voire à l'état d'immunité dans le milieu corrosif en question.

II.1.2. Contrôle du milieu corrosif

On peut agir sur certains paramètres physico-chimiques, comme la température, le pH (alcalinisation), le dégazage, le pouvoir oxydant (déaération, addition des produits oxydants...).

1.3. Emploi des additifs chimiques à faibles concentrations

On peut diminuer la corrosion de la structure en ajoutant des additifs chimiques qui vont diminuer la corrosivité du milieu agressif, c'est le cas des inhibiteurs et des bactéricides.

II.1.4. Traitement des surfaces et revêtement

Il s'agit de constituer une barrière aussi parfaite que possible entre le milieu agressif et le métal. On distingue les traitements de surface (phosphatation, chromatisation, anodisation...), les peintures, les revêtements organiques (notamment pour la protection des pipelines), les revêtements métalliques divers (galvanisation, nickelage...).

II.1.5. Protections électriques

C'est une technique qui consiste à la modification du comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique.

La protection anodique, assez peu utilisée, consiste à maintenir la potentiel d'un alliage passivable dans un domaine de passivité stable, en élevant son potentiel sous l'effet d'un faible courant anodique.

La protection cathodique, beaucoup plus répandue, consiste au contraire à abaisser le potentiel du métal à un niveau suffisamment plus bas pour que la corrosion soit éliminée, ceci sous l'effet d'un courant cathodique.

Enfin, des systèmes de drainage de courant vagabonds permettant de se mettre à l'abri de leurs effets [12].

II.2. La protection cathodique

La protection cathodique est peut être le plus important de tout les moyens permettant de contrôler la corrosion. Par l'application d'un courant électrique, la corrosion peut être théoriquement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détérioration pendant un temps indéfini.

La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel de l'installation à une valeur telle que les réactions causant la corrosion soient annulées.

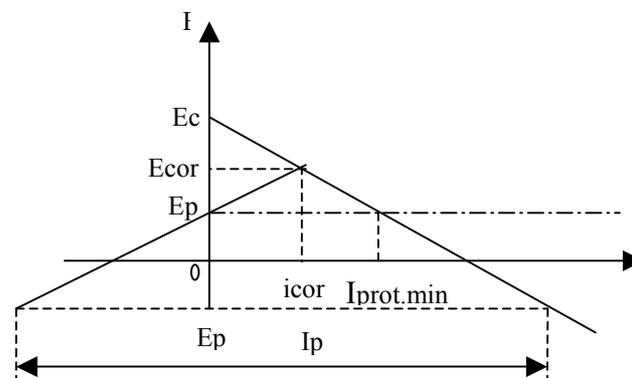


Figure II.1. Potentiel en fonction de l'intensité de courant

On illustre cela par une courbe représentant le potentiel (E) en fonction du courant électrique (I) (voir la figure II.1).

Lorsque tous les points de l'ouvrage atteint le potentiel de protection E_p , l'ensemble devient une seule cathode annulant le courant de corrosion i_{cor} à l'aide d'un courant de protection minimal ($I_{prot.min}$).

Au point $E = E_p$, le courant anodique est nul, il n'y a plus de réactions d'oxydation possibles, le métal est uniquement le siège des réactions de réduction.

Donc, il est nécessaire de fournir, par un système extérieur, des électrons en quantité suffisante, pour ce faire on a trois possibilités: par anodes réactives, par courant imposé, ou par drainage des courants vagabonds [13, 2].

II.2.1. Protection cathodique par anodes sacrificielles

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de créer une pile à l'aide de deux matériaux différents: l'acier de la surface à protéger (cathode) et un métal moins électropositif qui va constituer l'anode [12].

Ces anodes doivent être choisies de telle sorte que leur potentiel soit le plus électronégatif, le plus stable possible, leur rendement le plus élevé. Leur durée de vie doit être la plus longue possible [13].

Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution et permet de porter la surface à protéger au potentiel de non corrosion de l'acier (voir figure II.2).

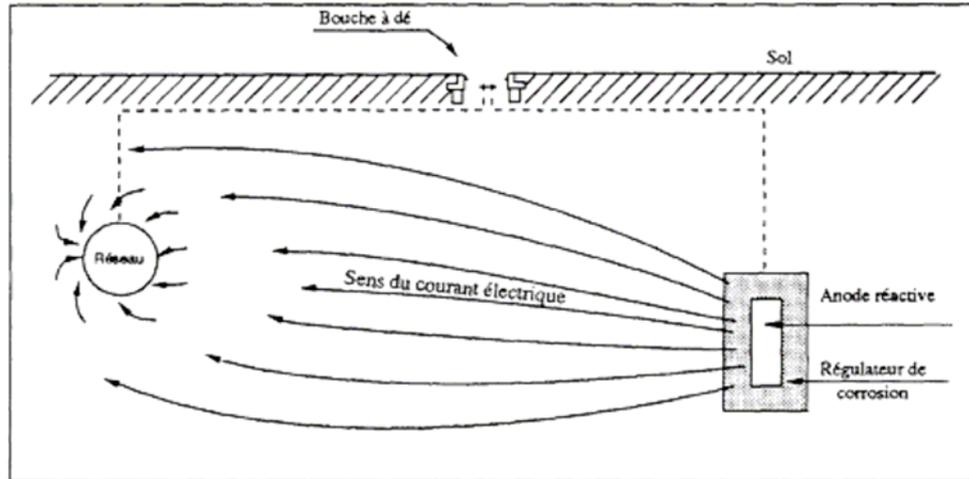


Figure II.2. Schéma de la protection avec anodes sacrificielles

Les métaux les plus électronégatifs que le fer qui peuvent constituer une anode sont, par ordre de potentiel décroissant pris par rapport au fer à débit nul dans l'eau de mer :

- le magnésium: -1,2V
- alliage d'aluminium: -0,9V
- le zinc: -0,4 V

II.2.1.1. Le magnésium

En fait, le magnésium (dont le potentiel à l'état pur est de $-1,8V$) est toujours utilisé sous forme d'alliage (addition du zinc et aluminium). Le tableau II.1 rassemble les différentes caractéristiques du magnésium.

Potentiel	-1,50 à -1,70V
Rendement	40 à 60%
Consommation réelle	Entre 6,5 et 8 Kg/A/an
Surface protégée par dm ² d'anode (eau de mer)	- 5 m ² métal nu - 30 m ² métal protégé par peinture

Tableau II.1. Caractéristiques du magnésium

Le magnésium a comme avantages les suivants :

- rayon d'influence élevé
- force électromotrice élevée
- faible poids

Et comme inconvénients les suivants

- force électromotrice souvent surabondante pour la protection en eau salée
- rendement moyen en eau de mer (autocorrosion)
- surcharge locale cloquant la peinture autour de l'anode
- coût élevé

Il tend à être remplacée en milieu marin par les alliages d'aluminium; mais peut être utilisé pour la protection de faibles longueurs de conduites dans des milieux ayant des résistivités inférieures à 50 Ω .m prohibé par certaines compagnies d'assurance dans les citernes de pétroliers du fait des risques d'explosion en cas de chute accidentelle [13].

II.2.1.2. Les alliages d'aluminium

La passivation anodique de l'aluminium dans l'eau aérée a conduit à l'utiliser uniquement sous forme alliée. L'alliage de 3 à 6% de zinc qui permet d'obtenir un potentiel de l'ordre de -1,1 V pour un rendement limité à 40 à 50 % tend à être abandonné au profit des alliages plus élaborés tel que le Mercatal 616, Galvalum, Alcan 420, Acoline, Alcoa HP7. Le tableau II.2 regroupe les caractéristiques des alliages d'aluminium.

Potentiel	- 1,2 à -1,5 V
Rendement	80 à 90%
Consommation réelle	3 à 4 Kg/A/an
Surface protégée par dm ² d'anode (eau de mer)	- 3 m ² métal nu - 18 m ² métal protégé par peinture

Tableau II.2. Caractéristiques des alliages d'aluminium

Nous pouvons citer les avantages d'aluminium suivants :

- Force électromotrice bien adaptée en eau de mer
- Très bon rendement
- Rayon d'influence plus grand que celui du zinc
- Pas de surcharge locale
- Usure régulière
- Faible poids
- Prix de l'ampère par an le plus bas actuellement
- Peut être utilisée en milieu marin explosif à condition de ne pas contenir du magnésium (exigé par certaines compagnies d'assurances : risque d'explosion en cas de chute)

Et comme inconvénients on peut citer :

- Risque de polarisation par formation d'alumine si le dépolarisant n'est pas bien disposé dans l'alliage,
- Encrassement facile.

Compte tenu de l'expérience actuelle, les alliages d'aluminium sont bien adaptés en milieu marin, et ils ont une bonne capacité de stockage et de traitement.

II.2.1.3. Le zinc

Le tableau II.3 illustre les caractéristiques d'une anode de zinc :

Potentiel	-1,05 V
Rendement	80%
Consommation réelle	13 Kg/A/an
Surface à protéger en eau de mer par dm ² d'anode	- 2 m ² métal nu - 8m ² métal protégé par peinture

Tableau II.3. Caractéristiques du zinc

Les avantages du zinc sont cités ci dessous

- Prix de l'Ampère/an avantageux (comparable à celui des alliages d'aluminium)
- Bon rendement
- Pas de surcharge à craindre

Le zinc a comme inconvénients les suivants

- Poids élevé
- Rayon d'influence limité
- Encrassement: le résidu de corrosion n'est pas conducteur
- Température d'utilisation limitée à 50 °C
- Nécessité de n'utiliser que du zinc spécial pour anode

Les anodes en zinc sont utilisées surtout pour la protection marine des coques de navires, des structures marines et ballasts.

Dans l'industrie de la protection cathodique, on utilise un certain nombre d'alliages zinc-aluminium à la place du zinc pur. La norme française NF A55-010 définit un certain nombre d'alliages zinc-aluminium utilisés dans la protection cathodique par anodes sacrificielles, parmi ces alliages nous avons l'alliage à 4 % d'aluminium, sa nomenclature est Z-A4G (Zamak3).

L'ajout de l'aluminium a une influence directe sur la présence de la phase θ ($FeAl_3$) dans le métal. Cette influence se manifeste par son pouvoir réducteur sur le fer. En effet, au moment de l'élaboration de l'anode, le fer présent dans le métal en fusion se combine à l'aluminium pour former un composé intermétallique $FeAl_3$ de masse volumique inférieure à celle du zinc et qui, par conséquence, remonte en surface où il se mélange avec les scories; il sera ensuite évacué lors des opérations de décrassage [14]. Ainsi une partie du fer se trouvant dans le zinc sera éliminée au moment de l'élaboration, le reste va demeurer dans le métal sous forme de composé intermétallique $FeAl_3$ (phase θ).

Nous obtenons par conséquence une élévation du rendement électrochimique en évitant l'autocorrosion dont la phase ε est responsable, ainsi qu'une élévation du rendement pratique en ayant une corrosion homogène. Cette caractéristique est obtenue grâce à l'aluminium sur la structure cristalline qui se traduit par l'affinement du grain. Nous obtenons aussi, la continuité du bon fonctionnement de l'anode durant toute la période de service en évitant la passivation de celle-ci par la formation d'un dépôt adhérent dont la phase θ est responsable.

Il est cependant utile de préciser un détail important: bien que l'addition de l'aluminium augmente la tolérance du fer comparativement au zinc non allié, elle ne permet pas d'élever d'une façon considérable la limite inférieure de la teneur en fer, qui est de 0,0014 %. En fait, l'aluminium optimise la tolérance en fer dans une fourchette de 0,004 à 0,005 % pour une addition optimale 0,3 % à 0,6 % respectivement [15].

II.2.1.2. Calcul et dimensionnement

Pour pouvoir protéger une structure métallique de la corrosion avec des anodes sacrificielles, nous avons recours à des calculs pour connaître la masse anodique et le nombre des anodes utilisées ainsi que leurs formes et leurs dimensions.

II.2.1.2.1. Masse du métal anodique

La masse du métal anodique est donnée par la formule:

$$P = \frac{I.S.8760.n.\mu}{C} \text{ (Kg)} \quad (\text{II.1})$$

avec: I: intensité de courant nécessaire à la protection de l'ouvrage considéré (A),
S: surface à protéger (m²),
n: nombre d'années prévues pour la durée de vie des anodes,
 μ : coefficient d'utilisation des anodes; il dépend de la forme et la déposition des anodes, $\mu = 0,8$ à $0,9$ (m⁻²),
C: capacité du métal anodique (Ah/Kg)

L'intensité globale I est donnée par la formule: $I = \Delta I.S$, où ΔI est la densité de courant nécessaire (A/m²) [2].

II.2.1.2.2. Nombre d'anodes

Le nombre d'anodes est donné par:
$$N = \frac{I}{I_i} \quad (\text{II.2})$$

où I: intensité de courant nécessaire pour la protection de l'ouvrage (A),
 I_i : intensité débitée par chaque anode (A).

L'intensité débitée par chaque anode est donnée par la formule II.3 :

$$I_i = \frac{U_d}{R_a + R_c + R_d} \quad (\text{II.3})$$

où U_d : différence de potentiel entre l'anode et l'ouvrage à protéger,
 R_a : résistance de l'anode,
 R_c : résistance de la cathode,
 R_d : résistance du circuit électrique reliant l'anode à la cathode,

Très généralement, dans le cas de la protection par anode sacrificielle on peut négliger R_d et assez souvent R_c sauf pour des ouvrages à protéger très bien isolés.

La résistance anodique est liée aux dimensions de l'anode et à la nature du milieu dans lequel elle est immergée ou enterrée.

Pour des anodes cylindriques ou parallélépipédiques enterrées verticalement (les plus couramment utilisées pour la protection des canalisations enterrées), la résistance est donnée par la formule de Dwight:

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi L} \left(\ln \frac{4L}{r} - 1 \right) \quad (\text{II.4})$$

avec R_a : résistance de l'anode(Ω),
 ρ : résistivité du milieu ($\Omega.m$),
 L : longueur d'anode (m),
 R : rayon ou rayon équivalent de l'anode (m).

En présence d'eau de mer, où les débits d'anodes sont relativement importants, on remplace dans la formule précédente r par $0,6r$, le calcul étant fait à partir d'une anode consommée à 60%.

Pour le calcul rapide de la résistance de l'anode on peut utiliser la formule II.5 :

$$R_a = 1,66 \cdot \rho \cdot S^{-0,727} \quad (\Omega) \quad (\text{II.5})$$

où S : surface de l'anode (cm^2)
 ρ : résistivité du milieu ($\Omega.cm$)

II.2.1.2.3. Formes et dimensions des anodes

Les anodes sacrificielles peuvent être de formes et de dimensions très variables

A. Structures enterrées

Les anodes couramment utilisées sont généralement de dimensions suivantes:

Type d'anode	Forme	Longueur	Masse
Magnésium	Section circulaire Diamètre de 100 à 200 mm	400 à 650 mm	10 à 23 Kg
	Section rectangulaire 102 × 102 à 127 × 114 mm	200 à 550 mm	4 à 15 Kg
	Section en forme de D Côté rectiligne de 90 à 110 mm	200 à 1500 mm	2 à 30 Kg
Zinc	Section trapézoïdale de 25 à 65 mm ²	500 à 1500 mm	19 à 50 Kg

Tableau II.4. Dimensions des anodes couramment utilisés.

B. Structures immergées en eau de mer

Les anodes de zinc, de magnésium et d'aluminium utilisées présentent des formes, des dimensions et des masses très diverses. Elles sont soit cylindriques, soit à section trapézoïdale, soit plates, ou carrées. La masse varie entre 0,5 à 500 Kg. Pour les canalisations ou les pièces cylindriques immergées, on utilise de plus en plus des anodes en Zn - Al en forme de bracelets, fixées autour des structures à protéger.

II.2.1.3. Pose des anodes

II.2.1.3.1. Structures enterrées

Le schéma suivant donne l'implantation générale d'une anode sacrificielle pour la protection d'un réseau d'acier enterré, montré sur la figure II.3 :

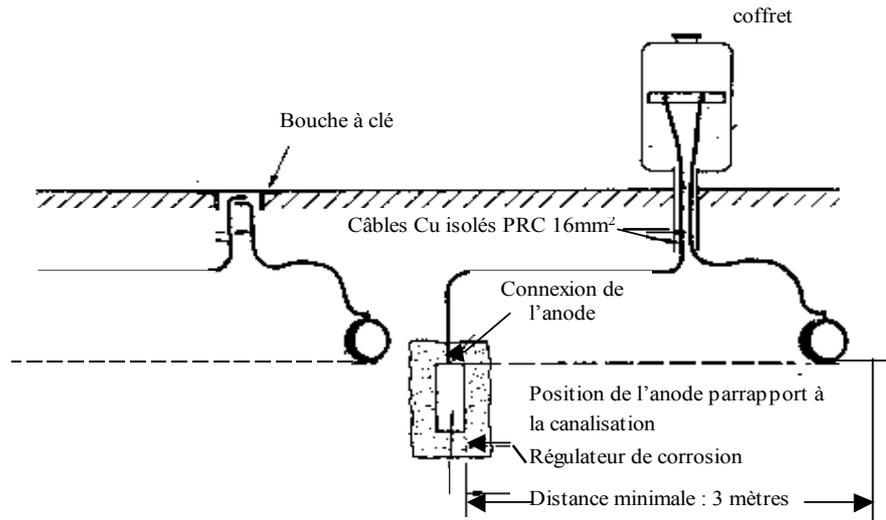


Figure II.3. Implantation générale d'une anode sacrificielle pour la protection d'un réseau d'acier enterré

Les anodes sont électriquement connectées au réseau enterré par un câble isolé de section suffisante (minimum 10 mm^2) passant en coupure dans une bouche à clé, un coffret ou une borne de contrôle permettant d'insérer un ampèremètre dans le circuit afin de vérifier le débit de l'anode. Les connexions du câble avec l'anode et le réseau doivent être réalisées à l'aide des soudures afin de présenter des résistances de contact les plus faibles possibles.

Pour obtenir la performance maximale des anodes sacrificielles enterrées, on les entoure d'un mélange spécial appelé régulateur de corrosion (ou backfill), qui a deux fonctions :

- créer autour de l'anode un milieu homogène qui régularise sa consommation propre et de pH convenable non passivant.
- maintenir autour de l'anode une humidité constante réduisant ainsi la résistance de contact anode/sol.

La composition de ce régulateur varie quelque peu suivant la nature du sol et le métal des anodes utilisées. Le tableau II.5 donne la composition du mélange régulateur.

Résistivité du sol	Anodes en magnésium		Anodes en zinc	
	pH < 6,5	pH > 6,5	PH < 6,5	pH > 6,5
$\rho < 30 \text{ ohm.m}$	Gypse 25%	Gypse 25%	Gypse 20%	Gypse 25%
	bentonite 25%	bentonite 75%	bentonite 70%	bentonite 75%
	SO ₄ Na ₂ 25%		hydrate de zinc 10%	
	Magnésie hydratée 25%			
$\rho > 30 \text{ ohm.m}$	Gypse 25%		Gypse 20%	Gypse 20%
	bentonite 50%		bentonite 70%	bentonite 65%
	SO ₄ Na ₂ 25%		hydrate de zinc 10%	SO ₄ Na ₂ 15%

Tableau II.5. Composition du mélange régulateur

Mais le régulateur comporte toujours une grande proportion en bentonite, argile colloïdale dont la résistivité est faible et dont les propriétés rétensives sont élevées, ce qui permet d'entretenir autour de l'anode une humidité favorable.

Les anodes sont installées en différents points du réseau à protéger afin d'obtenir une répartition des potentiels de protection la plus équilibrée possible. Toutefois, pour des raisons de commodité, on peut trouver plusieurs anodes en un seul point.

Les petits réservoirs ou cuves enterrés peuvent être protégés par anodes sacrificielles comme le montre la figure II.4. Il faut toutefois limiter la structure à protéger par des raccords isolants sur les ouvrages annexes [2].

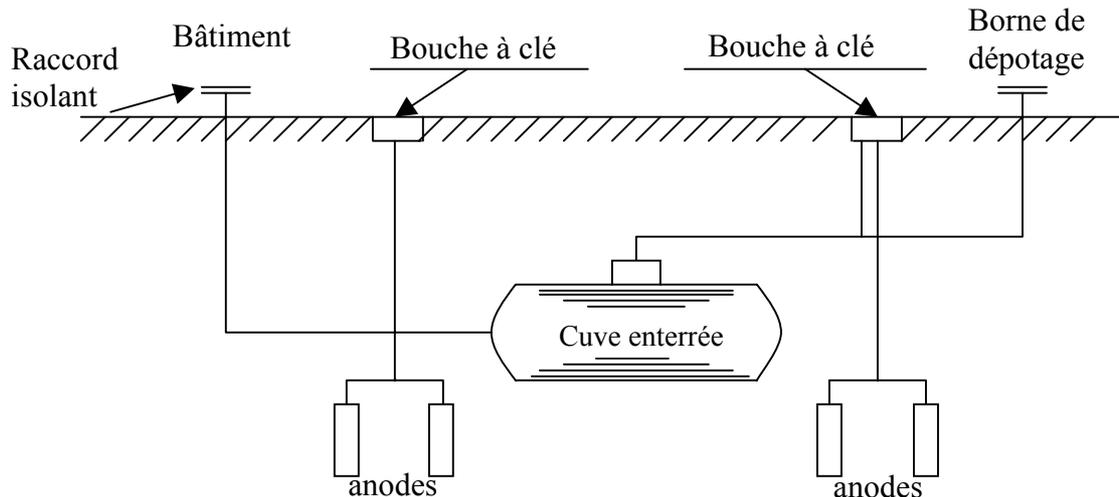


Figure II.4. Cuve enterrée protégée cathodiquement

II.2.1.3.2. Autres structures

Pour la protection des structures immergées en eaux de mer ou saumâtre ou pour la protection interne des bacs contenant des électrolytes conducteurs, la pose des anodes est différente de celle employée pour les conduites enterrées.

Pour les conduites immergées au fond de la mer, on utilise des bracelets constitués soit de deux demi coquilles d'aluminium ou de zinc, soit d'éléments de zinc ou d'aluminium fixés sur des colliers métalliques; dans les deux cas, ces demi-coquilles ou ces colliers sont connectés électriquement aux conduites à protéger par soudure.

Pour les structures immergées, telles que les jetées, les piliers métalliques, on préfère des anodes cylindriques ou parallépipédiques installées à 20 ou 30 cm de la structure à protéger au moyen de supports soudés [2].

II.2.1.4. Domaines de réalisation de la protection cathodique par anodes sacrificielles

Parmi les applications classiques de la protection cathodique par anodes sacrificielles on peut citer

- les ouvrages immergés: tel que les plates-formes de forage ou de production, les sea-lines,
- certaines capacités enterrées: les cuves d'hydrocarbures des stations-service, les citernes à fioul domestiques,
- les conduites dont la nature du revêtement est compatible avec ce moyen de protection,
- le complément à d'autres dispositifs de protection: sur circuit de mise à la terre de vannes, à l'intérieur de l'espace annulaire entre tube et gaine,
- la protection externe et interne des réservoirs métalliques de stockage [12].

II.2.2. Protection cathodique par soutirage de courant électrique

La protection cathodique par soutirage de courant consiste à relier les structures à protéger au pôle négatif d'un générateur à courant continu, dont le pôle positif est relié à un déversoir de courant plongeant dans le même électrolyte que la structure à protéger (sol ou eau) [2].

II.2.2.1. Les composantes d'une installation de soutirage de courant électrique

La figure II.5 montre les différentes composantes d'une installation de soutirage de courant électrique

- une source d'énergie
- un déversoir anodique
- des câbles de liaison
- un appareillage électrique auxiliaire [12].

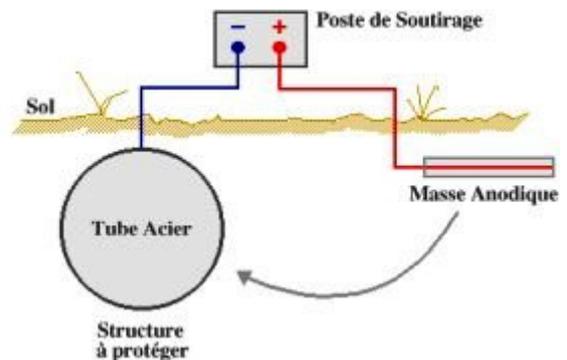


Figure II.5. Schéma d'une installation de soutirage de courant

II.2.2.2. Domaines d'application

Le soutirage de courant s'emploie chaque fois qu'on a besoin d'une intensité de protection importante ou que la portée demandée est élevée ; c'est le cas pour

- les conduites enterrées ou immergées revêtues ou non,
- les casings de forage,
- les structures marines importantes (quais métalliques, plates formes pétrolières, coques de navires),
- les réservoirs de stockage de grandes dimensions,
- les ouvrages concentrés (station de pompage ou de compression, terminaux...),
- à l'intérieur des capacités d'eau douce,
- les boîtes à eau d'échangeurs thermiques [12].

II.2.2.3. Limitation

Le soutirage peut être employé partout où une protection cathodique s'impose; cependant il reste tributaire de certains impératifs simultanés pour son utilisation:

- énergie soit électrique, soit thermique à l'emplacement de la protection,
- emplacement possible pour l'anode déversoir (sol de résistivité convenable).

D'autre part, pour certaines raisons particulières (économiques, sujétion d'exploitation, sécurité...) on peut être amené à adopter à la place du soutirage de courant une protection par anodes sacrificielles dans certaines circonstances:

- protection des structures de faibles importances
- protection des coques de navire ou de ballasts
- protection cathodique off-shore

- protection intérieure des réservoirs
- dans certains cas où l'on ne désire pas avoir de potentiel trop négatif pour ne pas influencer les structures voisines [13].

II.2.3. Drainage des courants vagabonds

Les courants vagabonds sont des courants électriques qui utilisent pour revenir à leur source des structures dans lesquelles ils ne devraient pas normalement circuler.

Ce type de courant se rencontre principalement dans le cas de voies ferrées électriques, de machines d'extraction de mines, etc.

Le drainage est un outil de protection contre les effets corrosifs dus à ce type de courant; il consiste à canaliser ces courants vers leur source [12]. Son principe est de raccorder électriquement les conduites au pôle négatif de la génératrice créant le désordre, ou à toute autre structure reliée à celle-ci, c'est-à-dire dans le cas d'une voie ferrée, au rail lui-même.

Les courants vagabonds qui circulent alors dans le réseau sont directement restitués à la génératrice par le câble de liaison, et ne passent plus par le sol [2].

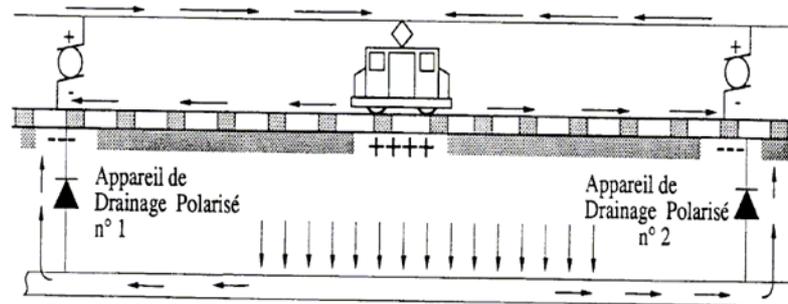


Figure II.6. Schéma de la protection par drainage des courants vagabonds

II.2.4. Contrôle de la protection cathodique

Le contrôle de la protection porte essentiellement sur les points suivants:

- le fonctionnement correct et permanent des dispositifs produisant ces potentiels,
- la mesure du potentiel du métal de la structure,
- la vérification du maintien de ce potentiel à des valeurs acceptables sur toute la surface à protéger.

Deux grandeurs électriques mesurables sont représentatives de l'état électrique d'une structure par rapport à son milieu; il s'agit des courants électriques reçus par la structure et des potentiels engendrés. [13].

II.2.4.1. Mesures des potentiels

Une structure métallique dans un électrolyte, sol ou eau de mer, forme une demi pile dont la tension ne peut pas être mesurée. Une demi pile auxiliaire est donc nécessaire : c'est l'électrode de référence. L'électrode de référence la plus utilisée pour les contrôles de la protection cathodique est celle en sulfate de cuivre.

La mesure s'effectue à l'aide d'un millivoltmètre assez sensible pour mesurer des potentiels inférieurs à 1 volt et ayant une résistance interne très élevée afin que la mesure soit faite sans débit appréciable.

La structure à contrôler doit être accessible à la mesure (prises de potentiel, vannes, parties aériennes...)

Les mesures s'effectuent:

- à l'état initial, c'est-à-dire en dehors de toute influence de la protection cathodique (potentiel spontané appelé aussi potentiel naturel ou à vide),
- en dynamique,
- à la rupture du courant (méthode dite on-off ou à courant coupé) [12].

Cette méthode permet d'annuler l'erreur introduite sur la mesure, dans certaines circonstances. En effet, lorsque la densité de courant est importante, il y a une chute de tension ohmique non négligeable dans le sol entre l'électrode et la structure à protéger. Cette chute ohmique s'ajoute au potentiel existant réellement, donnant des résultats de mesure trop optimistes.

Plus la résistivité de l'électrolyte et la densité du courant de protection sont importantes, plus l'erreur de mesure est plus grande. Cette donnée de courant dépend notamment de la qualité d'isolement du revêtement [12].

II.2.4.2. Mesures des courants

Les courants électriques produits par le phénomène de corrosion ou par la protection cathodique constituent des éléments appréciables dans le contrôle anticorrosion; ils se mesurent:

- dans les interconnexions entre divers système,
- dans les structures longilignes, pour apprécier le sens et l'intensité d'un courant,
- par l'extérieur sur les canalisations,
- dans l'électrolyte, par des mesures de champ électrique.(cette méthode ne donne que la direction et l'importance des courants),
- dans l'électrolyte, par la détection du champ électromagnétique engendré par le courant de protection issu d'un redresseur [12].

la figure II.7 représente la méthode de mesure du courant électrique dans une structure longiligne.

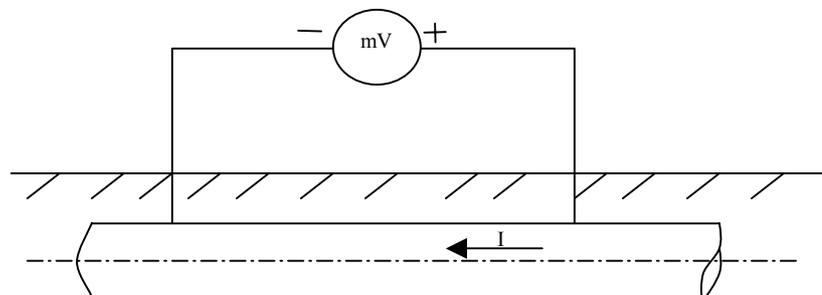


Figure II.7. Mesure du courant dans une structure longiligne

II.2.4.3. Mesures de la résistivité du sol

La résistivité du sol à une profondeur comprise entre "a" et les 2/3 de "a" est donnée par la formule suivante :

$$\rho = 2 \pi a \frac{U}{I} \quad (\text{II.6})$$

"a" est égal à la distance qui sépare deux piquets.

Les appareils de mesure donne directement le rapport U/I exprimé en ohm.

La méthode la plus utilisée est celle de Wenner ou méthode à 4 piquets. On plante dans le sol quatre piquets métalliques sur la même ligne et à la même distance « a ». A l'aide d'une pile, on fait passer un courant I entre les piquets extérieurs et l'on mesure la variation de tension ΔU produite par le courant, entre les piquets intérieurs. On utilise pour cela un voltmètre à forte résistance interne (au moins 50 000 Ω/V) [12].

La figure II.8 représente la méthode de Wenner pour la mesure de la résistivité.

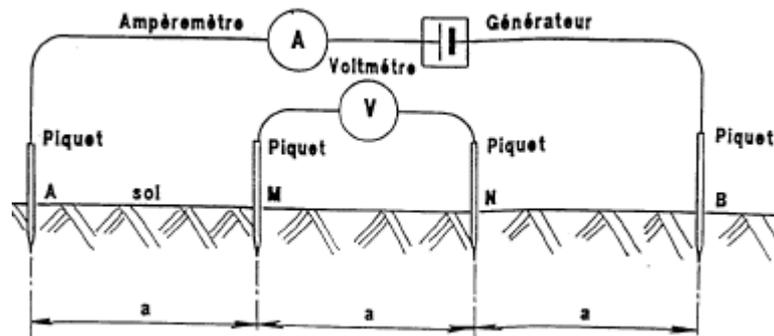


Figure II.8. Mesure de la résistivité du sol

II.2.4.4. Contrôle des joints isolants

La figure II.9 donne le mode opératoire d'un joint isolant par variation du potentiel.

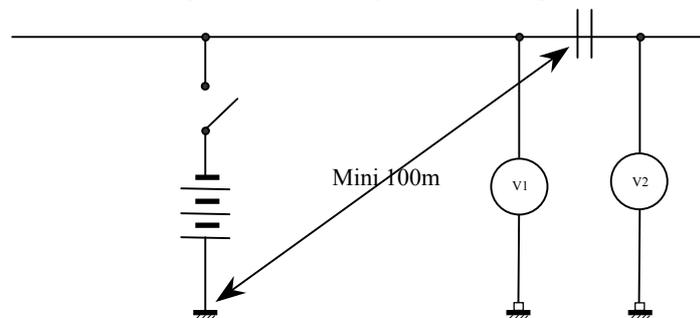


Figure II.9. Contrôle d'un joint isolant

La variation de potentiel doit être la plus grande possible pour permettre la meilleure appréciation du joint.

Un interrupteur périodique peut être intercalé dans le circuit du poste de soutirage existant. Si cette solution ne crée pas une différence de potentiel suffisante, il y a lieu de mettre en place un poste de soutirage provisoire à proximité du joint sur lequel sera monté l'interrupteur périodique.

On mesure alors le potentiel par rapport au sol des deux côtés du point; on conclura que

- le joint est en bon état si V_2 ne varie pas ou varie dans le sens contraire de V_1 ,
- le joint est douteux si V_2 varie de quelques dizaines de millivolts dans le même sens que V_1 ,
- le joint est mauvais si V_2 est voisin de V_1 [2].

Nous pouvons mesurer la variation de la résistance d'un joint isolant par la mesure du courant électrique. La conduite doit être hors de terre, vide d'électrolyte, et bien isolée du sol.

Etude Expérimentale

Chapitre I

Techniques expérimentales



Dans ce qui suit nous présenterons les techniques expérimentales qui nous ont permis d'identifier et de caractériser les échantillons utilisés, et de réaliser différents systèmes de corrosion et de protection cathodique.

I.1. Caractérisation des matériaux utilisés

I.1.1. Analyse chimique

A travers l'analyse chimique, nous pouvons savoir le pourcentage de chaque élément présent dans le matériau étudié et savoir aussi s'il répond aux exigences de la norme utilisée, ainsi que l'influence de chaque élément présent.

La caractérisation chimique des aciers étudiés à savoir le X42 et le X60 ainsi que l'alliage de zinc a été faite au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie - Centre de Recherche en Soudage et Contrôle (URASM/CSC, Annaba). L'analyse des éléments chimiques a été réalisée par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (FRX), le carbone et le soufre par spectrométrie d'absorption en infra rouge.

I.1.2. Examen métallographique

La connaissance des propriétés des matériaux passe par la détermination des phases qui les composent, quant à leur forme, leur distribution et leur qualité. Ces paramètres sont regroupés sous le nom de structure du matériau. [16].

L'examen métallographique a pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des inclusions qui s'y trouvent lors de l'observation au microscope optique.

L'observation métallographique des échantillons a été effectuée au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle, C.S.C à Chéraga

I.1.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons en acier ont été découpés l'aide d'une tronçonneuse, à des surfaces d'environ 1 cm², ensuite enrobés dans une résine thermodurcissable constituée de 5/6 d'Araldite et de 1/6 de durcisseur (en volume). L'enrobage est réalisé dans des moules en plastique, ensuite laissés durcir à l'air ambiant pendant 24 heures; les échantillons enrobés dans la résine sont polis en deux étapes :

- polissage grossier avec des disques abrasifs en carbure de silicium (SiC) de finesse croissante allant de 120 jusqu'à 1200,

- polissage de finition très fin avec une suspension d'Alumine de granulométrie de $0,05 \mu$ en suspension sur un tissu en soie imbibé d'eau distillée, en tournant l'échantillon en sens inverse du disque sans trop appuyer sur l'échantillon et en évitant de prolonger le polissage (45 sec max).

Après le polissage, les échantillons ont subi une attaque chimique en utilisant une solution de nitale, dont l'électrolyte est composé de 5 % HNO_3 et 95 % éthanol.

Pour les échantillons de zinc, le même polissage a été réalisé et l'attaque chimique a été faite avec deux réactifs spéciaux :

Réactif (1): 20 gr CrO_3 ; 1,5 gr Na_2SO_4 ; 100 ml H_2O ,

Réactif (2): 2 gr CrO_3 ; 100 ml H_2O .

L'attaque se fait comme suit : plonger la surface polie dans le réactif (1) pendant 15 secondes, puis dans le réactif (2) pendant 3 secondes et enfin rincer dans l'acétone et sécher.

I.1.2.2. Appareillage utilisé

On a utilisé pour la métallographie un microscope optique de type ZEISS à différents grossissements, allant de 50 à 1000. Il est associé à une caméra numérique qui sert à prendre des photos vues au microscope optique, reliée à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition des photos (ATLAS) avec lequel on peut transférer les images à l'écran du micro-ordinateur, comme nous pouvons le voir sur la figure I.1.



Figure I.1. Image du microscope optique utilisé pour la micrographie

I.1.3. Caractérisation mécanique

L'essai de dureté est une technique idéale pour caractériser les cinétiques du durcissement structural, car elle est à la fois rapide et peu coûteuse en matériau. Elle permettra par la suite une caractérisation complète des propriétés plastiques des différents états structuraux, qu'il s'agisse de résistance mécanique ou de vérifier l'absence de différents traitements mécaniques ou thermiques que le matériau a pu subir.

Les essais de dureté ont été effectués au niveau de URASM/CSC, Annaba pour les aciers; tandis que les essais de dureté des échantillons en alliages de zinc ont été réalisés à CSC, Chéraga. L'appareil utilisé est illustré sur la figure I.2.



Figure I.2. Image d'un duromètre

I.1.4. Caractérisation électrochimique

Le but de la caractérisation électrochimique est de déterminer plusieurs paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, le temps de passivation, la vitesse de corrosion, etc [17].

En ce qui concerne notre étude, la caractérisation électrochimique des deux aciers a été faite au niveau de URASM/CSC, Annaba, tandis que celle de l'alliage de zinc a été réalisée au niveau de l'université de Tizi Ouzou de Mouloud Maameri, UMMTO.

I.1.4.1. Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail ont été élaborées de la manière suivante: les échantillons en acier ont été découpés à l'atelier mécanique, sous forme de petites surfaces circulaires de 10 mm^2 .

Avant chaque essai électrochimique, l'électrode de travail est polie à l'aide d'une polisseuse mécanique sur des disques de papiers abrasifs de granulométrie croissante en finesse: 120, 180, 280, 400, 800, et 1200; elle est ensuite lavée à grande eau, puis rincée à l'acétone et enfin avec de l'eau distillée et introduite immédiatement dans la cellule électrochimique.

I.1.4.2. Méthodes électrochimiques

Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé les méthodes de polarisation potentiodynamique.

I.1.4.2.1. Méthode de polarisation potentiodynamique

Cette méthode consiste à balayer une gamme de potentiel du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante de potentiel. Elle est utilisée pour les caractéristiques «active/passive» d'un système redox matériau-solution. On trace la courbe

$I = f(E)$ qui nous permettra de déterminer les différentes caractéristiques électrochimiques. La vitesse de balayage du potentiel varie en général de 0,1 mV/s à 0,5 mV/s [18].

Lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail différent de celui de l'équilibre, le courant I qui circule à travers le système électrode-solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de Butler–Volmer.

Cette relation est donnée par l'expression suivante:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2,3(E - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2,3(E - E_{corr})}{b_c} \right] \quad (I.1)$$

où i : la densité de courant (mA/cm²),
 i_{corr} : la densité du courant de corrosion (mA/cm²),
 E : potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV),
 E_{corr} : le potentiel de corrosion du métal (mV),
 b_c et b_a : sont respectivement les pentes de Tafel cathodique et anodique. Elles sont comptées positivement et sont exprimées en (V/décade).

L'équation (I.1) ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transport de matière, c'est-à-dire si elle est sous contrôle de transfert de charge pur.

La courbe globale $I = f(E)$ ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puisqu'on ne sait pas tracer les courbes élémentaires anodiques et cathodiques. La détermination de la valeur de i_{corr} passe par les cas particuliers d'application de la relation (I.1) telle que la loi de Tafel [4, 19].

I.1.4.2.2. Mesure du potentiel de corrosion à l'abandon

Pour mesurer le potentiel de corrosion à l'abandon, on fait appel à la méthode potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps $E = f(t)$.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique et permet d'avoir le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité. Néanmoins, ce potentiel n'est pas une caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, concentration et température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps.

Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion d'un métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. C'est une grandeur complexe qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des micropiles locales qui interviennent dans les phénomènes de corrosion [20].

I.1.4.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans l'ensemble des essais électrochimiques est illustré sur la figure I.3.

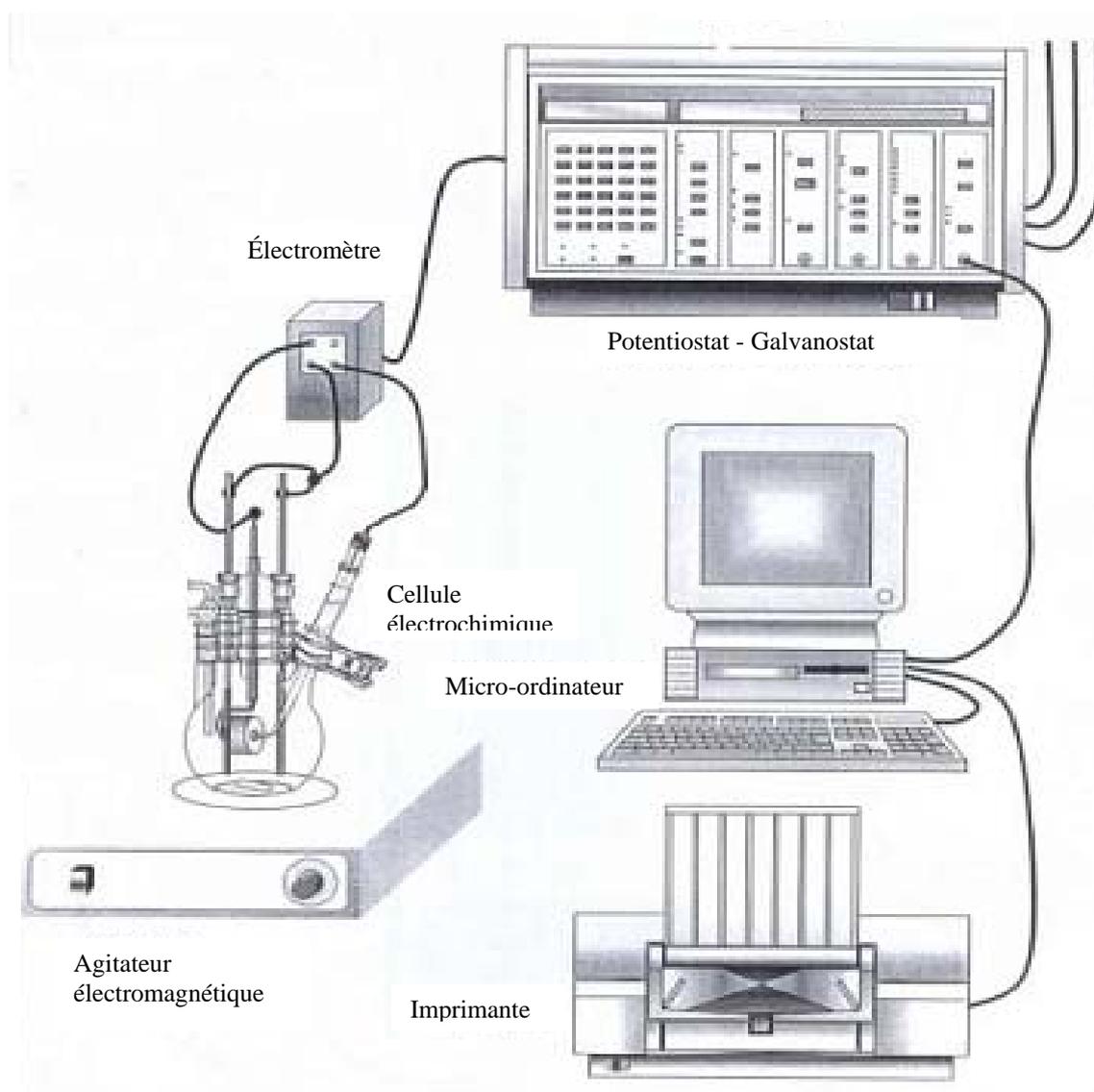


Figure I.3. Chaîne électrochimique

Ce dispositif comprend:

- Un potentiostat/Galvanostat modèle 263 A,
- Un électromètre,
- Un micro-ordinateur doté d'un logiciel M352 Soft Corr III pour l'acquisition et le traitement des données,
- Une cellule électrochimique en verre, posée sur un agitateur magnétique, elle comprend:
 - Une électrode de travail en acier,
 - Une contre électrode en platine chacune permettant la circulation du courant,
 - Une électrode de référence en calomel saturé (ECS).

I.1.4.4. Conditions expérimentales

Le tableau I.1. regroupe les conditions expérimentales communes aux essais électrochimiques :

Température	Ambiante
Pression (atm)	Atmosphérique
PH	3
Agitation	Moyenne
Nature du milieu	NaCl, 32 gr / l
Electrode de référence	Electrode au calomel saturé (ECS)
Contre électrode	En platine
Surface active de l'électrode de travail	10 mm ²
Temps de stabilisation	3600 sec

Tableau I.1. Conditions expérimentales des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau I.2:

Méthode utilisée	Paramètres	Valeurs
Voltampérométrie	Potentiel initial	-900mV
	Potentiel final	-400 mV
	Vitesse de balayage	12 mV /mn
	Temps de stabilisation	3600 sec
Mesure du potentiel à l'abandon	Densité du courant imposé	Circuit ouvert
	Temps de stabilisation	3600 sec

Tableau I.2. Paramètres électrochimiques

Le choix de la vitesse de balayage du potentiel dépend de la cinétique de la réaction du système électrochimique. Elle doit être fixée de façon à obtenir une courbe quasi-stationnaire (sans fluctuation importante).

Des essais préliminaires nous ont permis de choisir une vitesse de balayage de 12 mV/s. Des vitesses plus grandes nous ont donné des fluctuations importantes. La vitesse choisie est suffisamment lente pour permettre à un équilibre de s'établir à chaque point de la courbe.

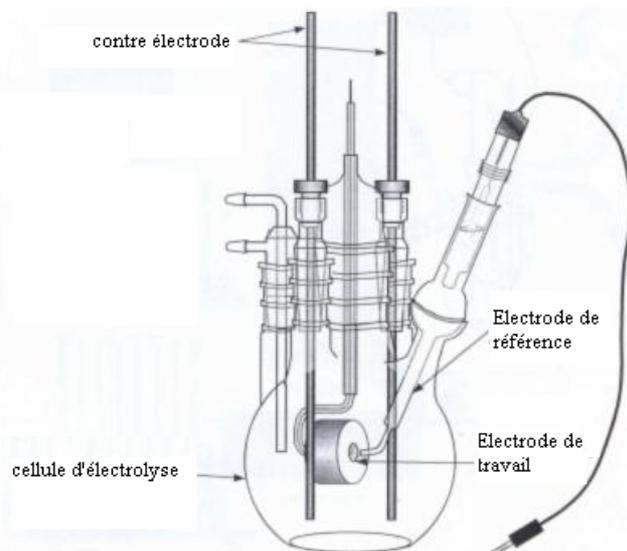


Figure I.4. Schéma d'une cellule électrochimique

La figure I.4 illustre un schéma général d'une cellule électrochimique usuelle. La figure I.5 montre la cellule électrochimique utilisée.

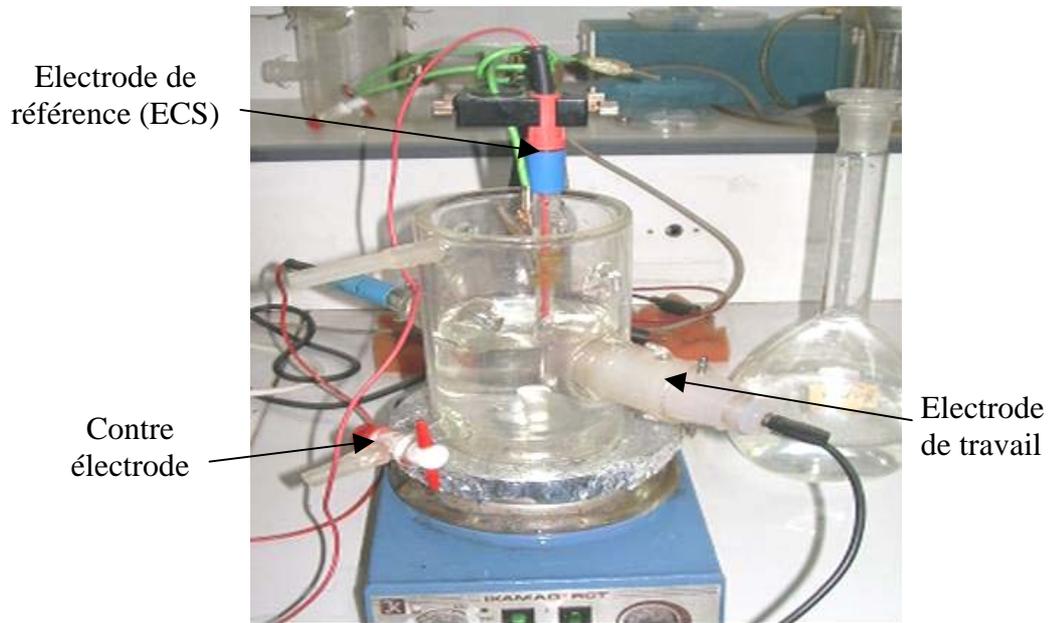


Figure .I.5. Image de la cellule électrochimique réelle.

I.2. Préparation des électrodes

L'élaboration et la préparation des cathodes et des anodes ont été effectuées au niveau du Laboratoire de Métallurgie, Département de Métallurgie, à l'Ecole Nationale Polytechnique.

I.2.1. Elaboration des anodes

L'alliage de zinc provient de l'Entreprise Nationale de Réparation Navale, ERENAV à Alger, sous forme de lingots que nous avons découpés pour pouvoir les utiliser pour fabriquer des anodes adéquates à notre étude. L'élaboration du zinc passe par la fusion, la coulée, et le découpage.

I.2.1.1. La fusion

La température de fusion du zinc étant de 419 °C, la température de coulée est fixée à 440 °C. Avant cela nous avons effectué un préchauffage du creuset puis élevé la température jusqu'à 440 °C; ensuite, nous avons injecté l'alliage de zinc dans le four.

Toutefois, il ne faut pas dépasser une température de 450°C pour les raisons suivantes

- le grain grossit exagérément et l'alliage devient plus fragile par conséquent,
- la solubilité du fer dans le zinc croit très rapidement, ce qui donne lieu à la formation de mattes (composé fer-zinc, riche en zinc) restant pâteux au fond du creuset; l'usure du creuset est alors beaucoup plus rapide et le fer présent dans le bain rend le métal difficile à couler,
- le magnésium s'oxyde, sa teneur dans l'alliage décroît, ce qui provoque l'abaissement de la dureté.

I.2.1.2. La coulée

Nous avons effectué la coulée dans des moules en acier et en cuivre. Ces moules sont de forme cylindrique, de différents diamètres de 1 cm ; 1,5 cm ; 2 cm ; 2,5 cm ; 3 cm.

La coulée du zinc se fait à découvert, elle doit être effectuée sans turbulence et très doucement afin de diminuer la formation de la crasse et l'entraînement des bulles d'air; nous devons enlever la crasse à la surface du bain de fusion avant la coulée.

I.2.1.3. Le découpage

Le découpage se fait à l'aide d'une scie. Nous passons d'un long cylindre avec différents diamètres à de petits, de même largeurs, comme le montre la figure I.6 :

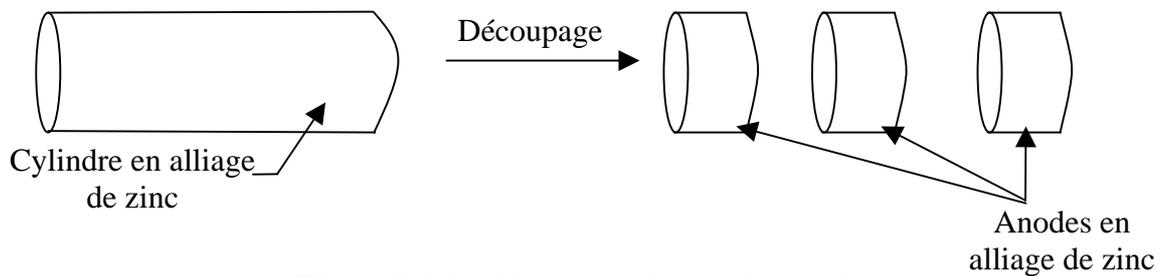


Figure I.6. Le découpage des anodes en zinc

I.2.2. Préparation des anodes

Après la fusion, la coulée, et le découpage, nous avons préparé les anodes pour les essais de corrosion et de protection cathodique. La préparation des anodes consiste à les souder, à les enrober et à les polir comme suit :

I.2.2.1. Le soudage

Le soudage à l'étain s'effectue entre l'anode et le fil conducteur en cuivre enrobé d'une gaine en caoutchouc. Le soudage assure un bon contact électrique entre l'anode et le fil conducteur. Le schéma I.7 illustre ce procédé.

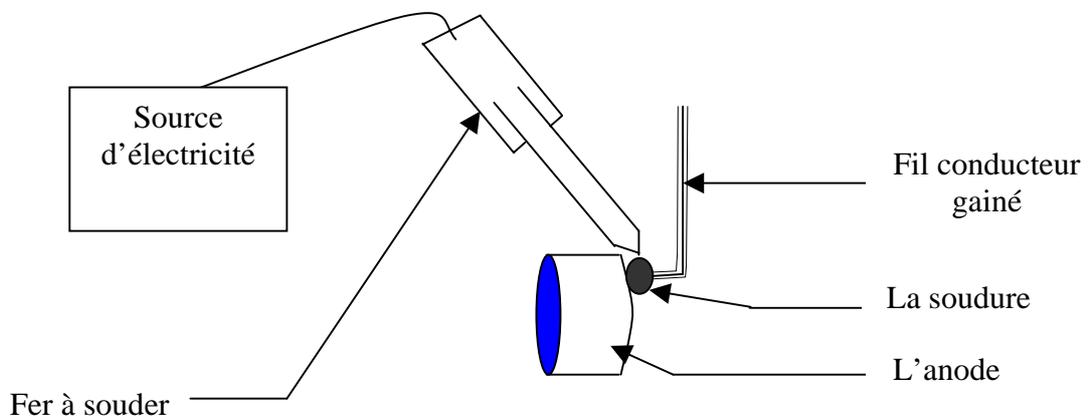


Figure I.7. Soudage des échantillons en zinc

I.2.1.2. L'enrobage

Nous avons effectué par la suite l'enrobage des anodes à l'aide d'une résine thermodurcissable (araldite) et des moules adéquats aux dimensions des échantillons. L'enrobage nous permet d'avoir seulement une surface en contact avec la solution électrolytique. La figure I.8 montre ce procédé :

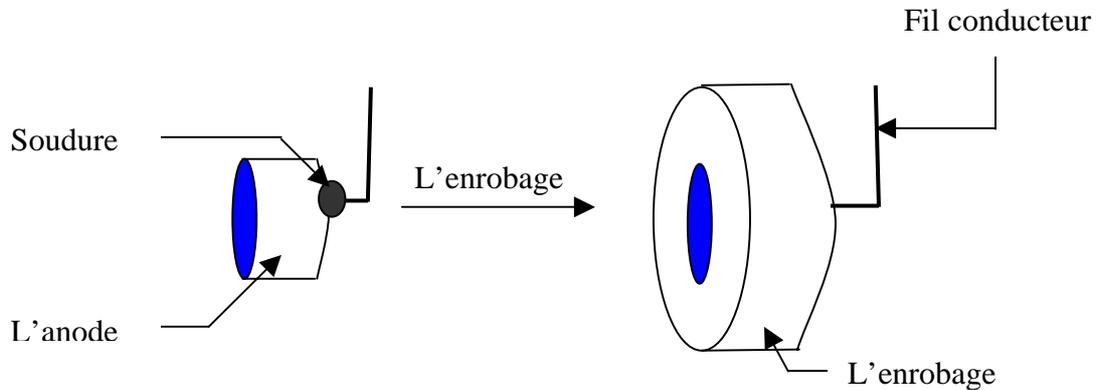


Figure I.8. Schéma de l'enrobage des anodes

I.2.1.3. Le polissage

Le but du polissage est d'éviter les réactions entre les couches superficielles déposées sur l'échantillon et la solution électrolytique; la réaction se déroule seulement entre la surface de l'échantillon et la solution. Le polissage permet aussi d'avoir une surface plane de l'échantillon.

Nous avons effectué le polissage avec les papiers abrasifs allant de 180 à 1000 jusqu'à la disparition totale des stries. Le polissage s'effectue à l'aide d'une polisseuse montrée sur la figure I.9 :



Figure I.9. Image d'une polisseuse

I.2.3. Préparation des cathodes

Les cathodes utilisées lors de ce travail sont des aciers à basse teneur en carbone (moins de 0,50 %) de nuances X42 et X60, provenant de l'Entreprise des Grands Travaux Pétroliers, GTP, à Rouiba, ce sont de type API (American Petroleum Institute); ils sont utilisés notamment dans la fabrication des conduites des hydrocarbures (pipelines) grâce à leur faible aptitude à la corrosion, ajoutons à cela une bonne soudabilité [21].

Nous avons découpé les morceaux des tubes en acier en petits rectangles de dimensions $15 \times 20 \text{ mm}^2$ à l'aide d'une tronçonneuse et d'une scie mécanique. Afin d'obtenir des surfaces planes, nous avons été amené à les faire passer à la meule.

Dans le but d'avoir un bon contact électrique entre l'acier et le fil conducteur en cuivre nous avons effectué le soudage à l'étain des deux aciers avec des fils conducteurs.

L'enrobage nous a permis d'avoir une seule surface en contact de la solution; la résine utilisée est la même que celle utilisée pour l'enrobage des anodes et le procédé est le même que précédemment.

Le polissage s'est effectué de la même manière que dans le cas des anodes en alliage de zinc; nous avons utilisé les papiers abrasifs de granulométrie allant de 180 jusqu'à 1200.

I.3. Les essais de corrosion

Les essais de corrosion consistent à immerger les deux nuances d'acier à bas carbone, à savoir le X42 et le X60, dans une solution de NaCl 33 g/l et à observer l'évolution de la couche de corrosion après des temps d'immersions de 240, 260, 280, 300, 320 heures pour l'acier X42, et des durées de 150, 200, 250, 300, 350 heures pour l'acier X60.

Nous avons utilisé pour la mesure de la couche de corrosion deux méthodes à savoir la méthode par microscopie optique et la méthode magnétique.

I.3.1. Méthode par microscopie optique

Nous pouvons à partir d'une photographie déterminer l'épaisseur de la couche de corrosion des aciers en connaissant le grossissement de la photographie. Dans notre cas, nous avons utilisé des grossissements de 200.

I.3.2. La méthode magnétique

Elle est basée sur la mesure de variation du flux magnétique. Cette méthode consiste en un déplacement de l'appareil sur la surface corrodée; on choisit un point donné de la surface et on envoie un signal vers la profondeur de l'éprouvette; le signal retour est analysé et la variation du flux moyen est proportionnelle à l'épaisseur de la couche de corrosion qui possède des propriétés physiques différentes à celles de l'acier.

Le résultat est obtenu par affichage digital; l'appareil est étalonné par des jauges d'épaisseurs étalons. La mesure de l'épaisseur obtenue est une moyenne de 5 valeurs de mesure.

I.4. Les essais de protection cathodique

Après la préparation des électrodes (anodes en alliage de zinc et cathodes en acier X42 et X60), nous les avons reliées électriquement à l'aide d'un fil conducteur en cuivre gainé d'un isolant afin qu'il ne contribue pas à la réaction avec la solution; nous avons immergé les anodes et les cathodes dans la solution de NaCl en respectant la distance entre cathode et anode (de 2 à 3 cm) ; il faut que les surfaces anodiques et cathodiques soient en parallèle et l'une en face de l'autre.

Dans un deuxième lieu nous avons branché ce dispositif à un Potentiostat/Galvanostat pour réaliser l'étude de l'influence des rapports des surfaces anodiques et cathodiques sur la protection cathodique des aciers étudiés. Ces essais ont été effectués au niveau de l'université de Tizi Ouzou de Mouloud Maameri, UMMTO.

I.5. La solution électrolytique

La solution électrolytique utilisée dans les différents essais de corrosion et de protection cathodique est une solution de NaCl de 33 g/l, les électrodes ont été trompées dans des béciers ayant des capacités de 500 ml et reliées entre elles à un fil conducteur en cuivre isolé, pour les essais de protection cathodique et les cathodes enrobées ensuite baignées dans la même solution, pour les tests de corrosion.

La figure I.10 illustre le déroulement de essais de corrosion et de protection cathodique.

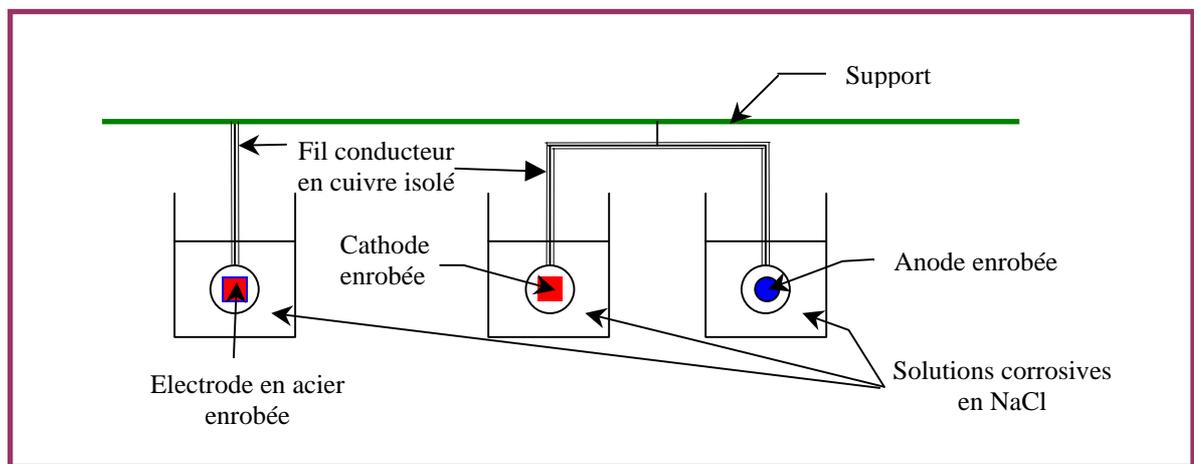


Figure I.10. Schéma des essais de corrosion et de protection cathodique

Chapitre II

Résultats et interprétations



Nous avons illustré les différentes techniques utilisées pour l'achèvement de ce travail, nous abordons dans ce chapitre les résultats de ces techniques et leurs interprétations.

II.1. Caractérisation des matériaux utilisés

II.1.1. Analyse chimique

L'analyse chimique des deux aciers et de l'alliage de zinc a révélé les résultats regroupés dans le tableau II.1.

Eléments chimiques (%)	X42	X60
C	0,104	0,117
Si	0,246	0,287
Mn	1,01	1,08
P	0,011	-
S	0,004	-
Cr	0,058	0,062
Ni	0,011	0,063
Mo	0,004	0,075
Al	0,007	0,024
Co	0,002	0,006
Cu	0,006	0,135
Nb	0,026	0,003
Ti	0,001	0,015
V	0,002	0,045
$\Sigma(\text{Nb}+\text{Ti}+\text{V})$	0,029	0,063

Tableau II.1. Composition chimique des aciers (% en masse)

Les aciers à bas carbone X42 et X60 suivent la norme API (American Petroleum Institute) qui exige les pourcentages en éléments cités dans le tableau II.2.

Composition (%)	C_{\max}	Mn_{\max}	P_{\max}	S_{\max}	$\Sigma(\text{Nb}+\text{Ti}+\text{V})_{\max}$
X42	0,24	1,3	0,025	0,015	0,15
X60	0,22	1,4	0,025	0,015	0,15

Tableau II.2. Composition chimique selon la norme API

Nous voyons bien que les résultats de l'analyse chimique des deux aciers ont confirmé ceux de la norme API [22].

Le pourcentage en carbone est respectivement 0,104 % dans l'acier X42 et 0,117 % dans l'acier X60; il entre dans la fourchette des aciers destinés à la fabrication des conduites d'hydrocarbures et des bacs de stockage car la présence du carbone en pourcentage élevé accélère la corrosion et rend la soudabilité difficile.

Nous remarquons à travers cette composition chimique un pourcentage relativement élevé de manganèse pour les deux aciers 1,01 % pour l'acier X42 et 1,08 % pour l'acier X60. Cette teneur est une caractéristique des aciers à bas carbone utilisés pour la fabrication des pipelines et des bacs de stockage.

Le soufre et le phosphore n'existent pas dans l'acier X60 et ils sont sous forme de traces dans l'acier X42 (0,011 % de phosphore et 0,004 % de soufre); c'est une situation très favorable car ces deux éléments sont nocifs et leur présence en grande quantité peut provoquer des effets indésirables.

Le faible pourcentage de Vanadium dans l'acier permet de réduire le taux de cémentite et améliore la tenue de l'acier en captant une certaine quantité de carbone [23].

L'analyse chimique de l'alliage de zinc utilisé est présentée dans le tableau II.3:

Eléments chimiques (%)	Mg	Al	Fe	Cu	Cd	Sn	Sb	Pb	Zn
Alliage de zinc	0,015	4,172	0,017	0,01	0,034	0,25	0,10	0,074	95,5

Tableau II.3. Composition chimique de l'alliage de zinc (% en masse)

L'alliage de zinc est un alliage à 4,172 % d'aluminium; sa nuance selon la norme française NF A55-010 est Z-A4G (Zamak 3) [24]. Les résultats de l'analyse chimique de l'alliage de zinc ont révélé la présence de plusieurs éléments d'impureté, tels que le fer, le magnésium, le cuivre le cadmium, l'étain, l'antimoine, et le plomb.

Cet alliage contient 0,0017 % de fer, ce qui est une valeur acceptable pour un meilleur rendement de l'anode de zinc.

Le deuxième élément d'impureté, par ordre de nocivité, est le plomb qui est présent dans l'alliage de zinc en teneur dépassant le seuil tolérable de 0,005 %. Cet élément se localise dans les joints de grains où il est responsable de la corrosion intergranulaire. Cette forme de corrosion entraîne l'isolement des grains de la masse métallique de l'anode puis leur chute sans qu'ils contribuent à la protection de la structure à protéger. Cet état de fait conduit à la diminution du rendement électrochimique [14, 15, 25].

Nous remarquons aussi que la teneur en étain est largement au dessus de la limite tolérée; c'est un élément nocif pour l'alliage de zinc.

Le reste des éléments représentent des impuretés mineures; celles-ci sont moins nocives pour l'anode dans la mesure où la teneur totale en ces éléments demeure très faible [26].

II.1.2. Analyse micrographique

La figure II.1 représente les structures micrographiques des deux aciers X42 et X60.

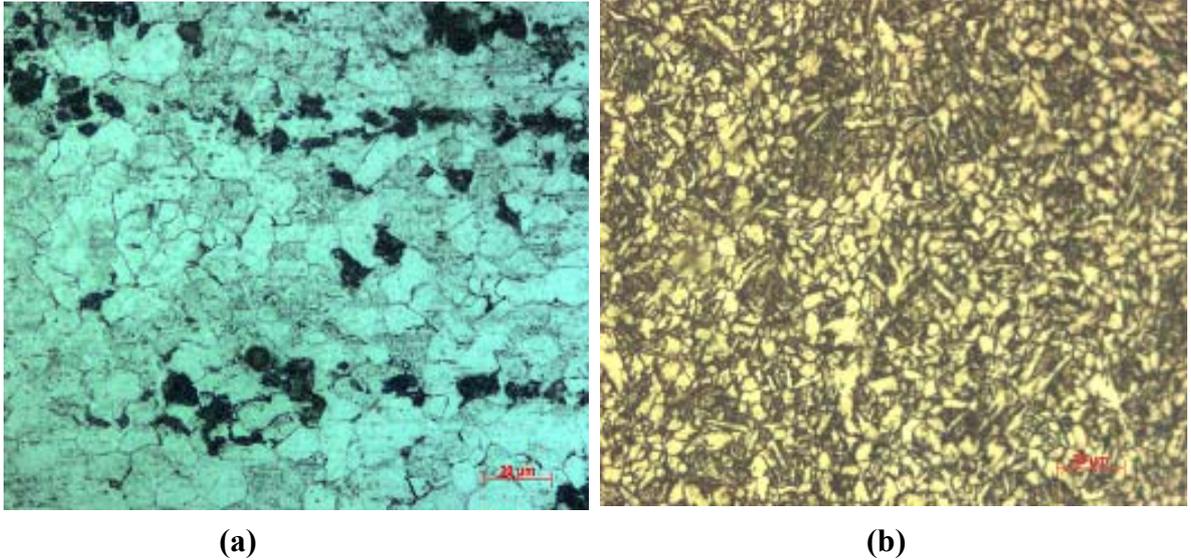
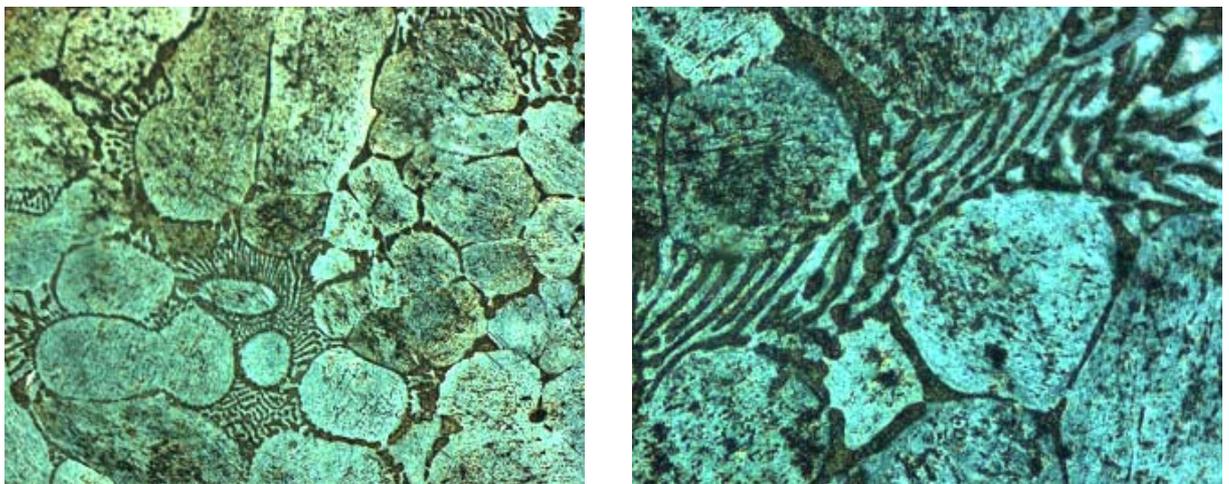


Figure II.1. Micrographies des aciers (a) X42, (b) X60, G \times 500

Nous constatons d'après la figure II.1 que les deux nuances d'acier possèdent une structure ferrito - perlitique. La perlite est de couleur noire située au niveau des joints de grains, tandis que la ferrite est de couleur blanche. Nous remarquons aussi que la structure de l'acier X60 est plus fine que celle de l'acier X42, cela est dû au traitements subi par les deux aciers; ces traitements sont le laminage à chaud et le recuit. Nous constatons aussi une corrosion dans les photographies, elle est due à l'utilisation d'un réactif contaminant.

L'examen métallographique de l'alliage de zinc a permis la mise en évidence des phases illustrées sur la figure II.2.



G \times 200

G \times 500

Figure II.2. Micrographie de l'alliage de zinc

D'après le diagramme d'équilibre binaire Zinc – Aluminium représenté sur la figure II.3, nous remarquons la présence des phases suivantes : la première β contenant 0,05 % d'aluminium à la température ambiante qui est représentée par des grains de dimensions irrégulières, sa structure est hexagonale.

La deuxième phase α est située aux joints de grains. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées, cette phase est riche en aluminium (69 % à 275 °C).

L'eutectique ($\alpha+\beta$) est située aux joints de grains d'une quantité beaucoup plus apparente par rapport à la phase α . [14, 25, 27].

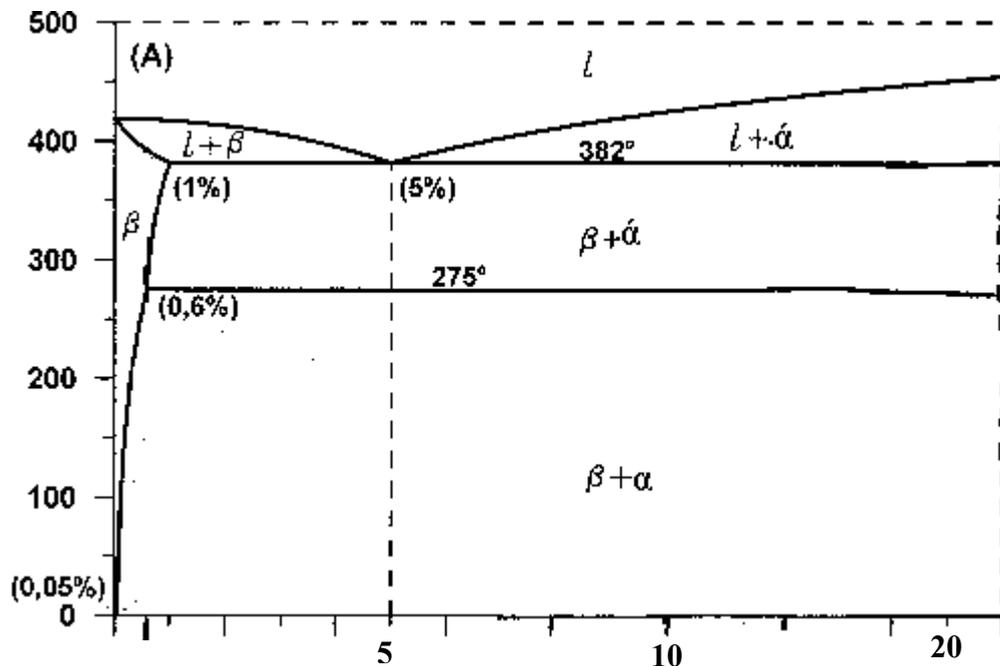


Figure II.3. Diagramme d'équilibre Zinc-Aluminium

II.1.3. Caractéristiques mécaniques

Le tableau II.4 regroupe les caractéristiques mécaniques des deux aciers X42 et X60

Acier	Re _{0,02} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Dureté HB
X42	343	476	32	145
X60	482	624	28	186

Tableau II.4. Caractéristiques mécaniques des aciers X42 et X60

Nous constatons à travers ce tableau que la valeur de la dureté de l'acier X42 est inférieure à celle de l'acier X60. Cela est conforme aux résultats micrographiques obtenus qui ont montré que la structure de l'acier X60 est plus fine que celle de l'acier X42. Ces valeurs sont la moyenne de trois mesures.

L'essai de dureté de l'alliage de zinc a indiqué une valeur de $Hv_{300} = 89,1$. C'est la moyenne de cinq mesures. Cette valeur représente la dureté de l'alliage de zinc avant l'essai de la protection cathodique; nous avons pris le même alliage de zinc après essai de protection cathodique pendant une durée de 264 heures ayant un diamètre de 2 cm, protégeant une surface d'acier X42 de 3 cm². Nous avons obtenu une valeur de dureté de $Hv_{300} = 85,2$. Cette valeur est plus faible que la valeur de la dureté avant l'essai de protection cathodique. Cela signifie que l'état de surface de l'anode est devenu moins dur après l'essai, et montre qu'elle s'est corrodée pour assurer la protection de l'acier.

II.1.4. Caractérisation électrochimique

Cette caractérisation nous a permis d'obtenir un ensemble de paramètres électrochimiques à savoir le potentiel d'abandon, le potentiel de corrosion, le courant et la vitesse de corrosion ainsi que la résistance de polarisation, par le tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique des échantillons utilisés dans cette étude, en l'occurrence les aciers X42, X60 et l'alliage de zinc, dans une solution de NaCl 32 g/l.

II.1.4.1. Potentiel d'abandon

Le calcul du potentiel d'abandon consiste à immerger l'électrode de travail de chaque échantillon dans une solution électrolytique pendant un certain temps et ensuite à recueillir les courbes $E = f(t)$.

II.1.4.1.1. Alliage de zinc

La courbe de stabilisation $E = f(t)$ de l'alliage de zinc est représentée sur la figure II.3.

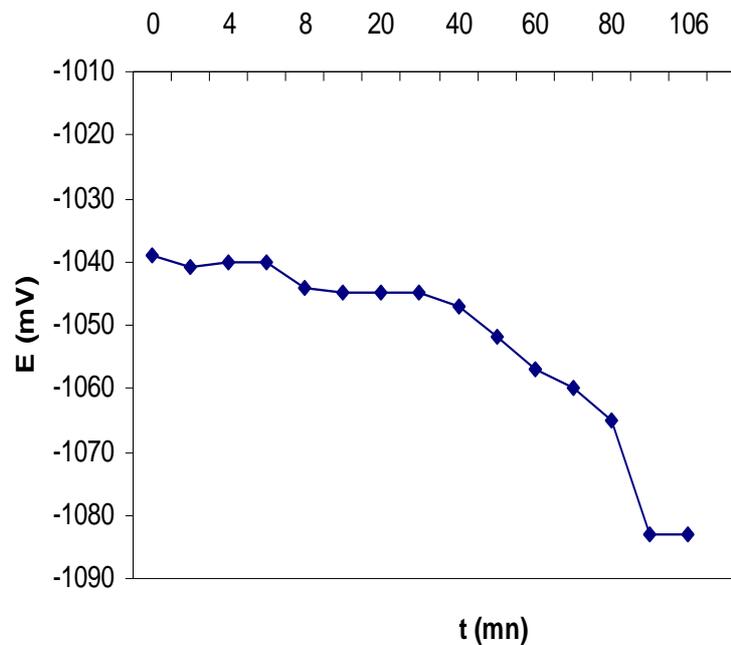


Figure II.4. Potentiel de l'alliage de zinc en fonction du temps

Le temps de stabilisation et le potentiel d'abandon de l'alliage de zinc sont :

- $t_{\text{stabilisation}} = 5400 \text{ s}$,
- $E_{\text{dissolution}} = -1083 \text{ mV}$

D'après la courbe $E=f(t)$ de l'alliage de zinc, nous constatons que le potentiel de cet alliage devient de plus en plus négatif, ce qui signifie qu'il s'établit une corrosion de l'alliage et nous n'avons pas de formation de couche passive.

Le temps de stabilisation de l'alliage est de 5400 secondes, ce qui signifie que l'alliage de zinc prend un temps considérable pour se corroder, c'est un facteur bénéfique pour le rendement de l'anode sacrificielle.

II.1.4.1.2. Aciers X42 et X60

Les courbes $E = f(t)$ des deux aciers sont représentées sur les figures II.4 et II.5

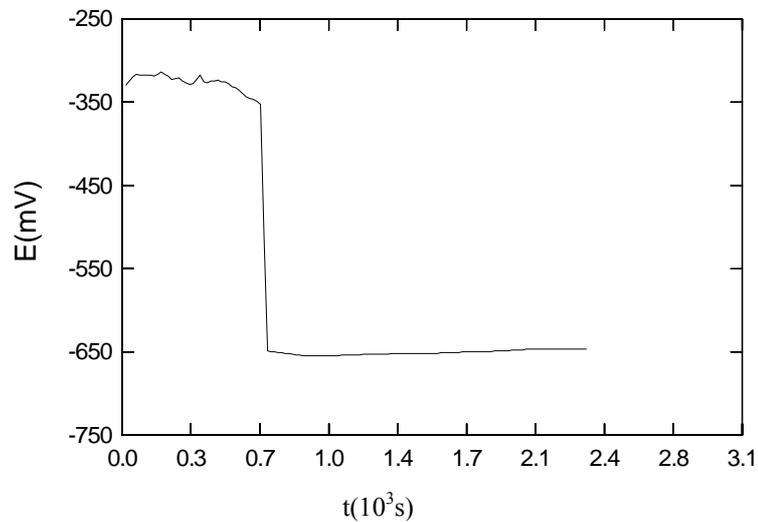


Figure II.5. Potentiel de l'acier X42 en fonction du temps

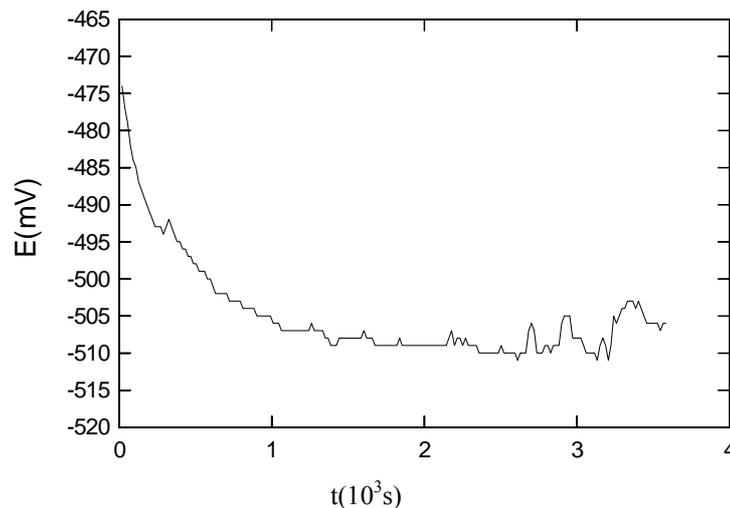


Figure II.6. Potentiel de l'acier X60 en fonction du temps

Leurs potentiels de corrosion à l'abandon ainsi que leurs temps de stabilisation sont regroupés dans le tableau II.5

Acier	Temps de stabilisation (s)	Potentiel d'abandon (mV)
X42	700	-650
X60	1000	-506

Tableau II.5. Potentiel d'abandon et temps de stabilisation des aciers X42 et X60

D'après les courbes $E=f(t)$, nous constatons que le potentiel des deux aciers diminue avec le temps, ce qui signifie qu'il y a eu corrosion des deux aciers au cours du temps. La courbe $E=f(t)$ de l'acier X42 est divisée en trois régions :

La première région dans laquelle le temps est inférieur à 700 secondes, le potentiel est presque constant avec le temps.

La deuxième région quand $t = 700$ s, il y a une chute du potentiel de -350 mV à -650 mV.

La troisième région quand le temps est supérieur à 700 secondes ; le potentiel se stabilise et devient constant au cours du temps.

Tandis que la courbe représentant l'acier X60 présente un potentiel qui diminue au cours du temps et se stabilise jusqu'à atteindre un potentiel de -506 mV avec quelques fluctuations observées de la courbe.

Nous constatons que le potentiel à l'abandon de l'acier X42 (-650 mV) est plus électro-négatif que celui de l'acier X60 (-506 mV) et que le X42 se stabilise beaucoup plus rapidement que l'acier X60.

II.1.4.2. Essais de polarisation potentiodynamique

Nous avons utilisé deux méthodes de mesure à savoir la résistance de polarisation et les courbes de Tafel, à partir desquelles nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau II.6.

Nuance	X42	X60
Milieu	NaCl 32 g/l	
E_{corr} (mV/ECS)	-503	-516
I_{corr} (μ A)	298,2	347,8
i_{corr} (μ A/cm ²)	298,2	347,8
V_{corr} (mm/an)	3,249	4,080
R_p (Ω)	185,3	219,3

Tableau II.6. Paramètres électrochimiques des aciers X42 et X60

Les courbes de Tafel des deux aciers X42 et X60 sont regroupées dans la figure II.6.

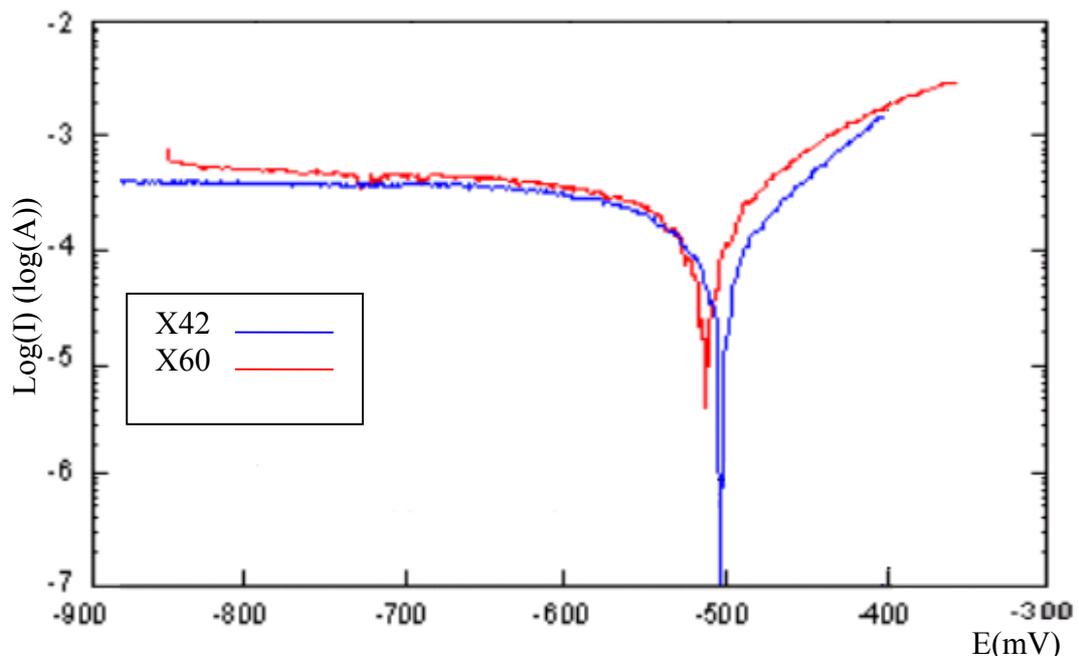


Figure II.7. Courbe de Tafel des aciers X42 et X60

Les courbes de Tafel illustrent deux branches; une branche cathodique au niveau de laquelle la densité de courant diminue (la réduction du milieu $1/2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$), et une branche anodique au niveau de laquelle nous avons la dissolution des échantillons en acier ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$). La densité de courant au niveau de cette branche augmente.

Les branches cathodiques des deux aciers sont presque identiques. Il y a lieu de remarquer l'absence de passivation pour les deux courbes. L'acier X60 possède un potentiel de corrosion plus électro-négatif que celui de l'acier X42, mais l'écart entre les deux valeurs est très petit (-13 mV).

Les courbes de résistance de polarisation des deux aciers sont illustrées sur la figure II.8

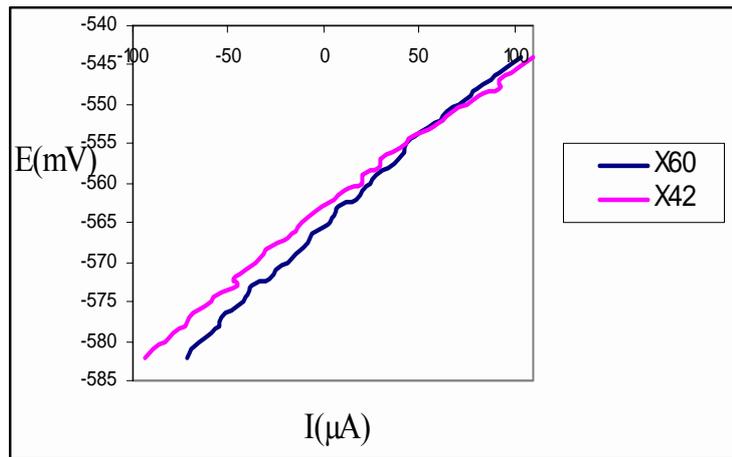


Figure II.8. Courbes de résistance de polarisation des aciers X42 et X60

Les valeurs des résistances de polarisation des deux nuances d'acier sont illustrées dans le tableau II.6. Les courbes de résistance de polarisation sont tracées dans des faibles surtensions de polarisation. Elles sont relativement linéaires et le potentiel augmente en fonction de l'augmentation du courant électrique.

La pente ($\Delta E/\Delta I$) de l'acier X60 est plus grande que celle de l'acier X42 ce qui veut dire que la résistance de polarisation de l'acier X60 est relativement plus grande que celle de l'acier X42 (le tableau II.6 confirme ce résultat).

II.2. Étude de la corrosion des aciers X42 et X60

L'étude de la corrosion des aciers utilisés consiste à observer les phénomènes rencontrés lors du déroulement des essais de corrosion et d'identifier l'aspect morphologique de la corrosion rencontrée, ainsi que d'étudier l'évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion en fonction du temps. C'est une étape nécessaire avant de s'intéresser à la protection cathodique des aciers cités.

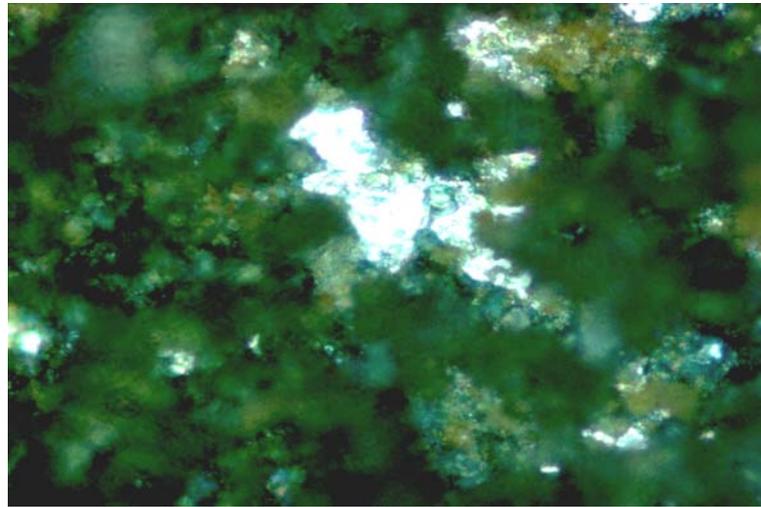
II.2.1. Étude de l'évolution du phénomène de la corrosion

En immergeant les échantillons d'acier dans la solution corrosive NaCl 33 g/l, et en les ayant laissés dans la solution pendant des temps d'immersion fixes, nous avons pu noter les observations suivantes :

- Un dépôt noir se forme sur les bords des échantillons qui s'élargit vers le milieu en prenant des surfaces plus importantes au cours du temps,

- La région du milieu des échantillons reste intacte pendant un certain temps, puis commence à se corroder au fil du temps.

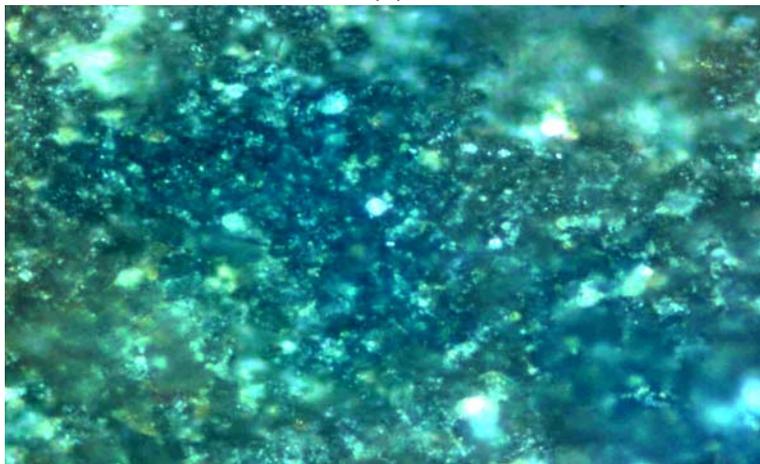
Les observations des micrographies sont valables pour les deux échantillons d'acier. Les figures II.8 et II.9 illustrent le développement de la surface corrodée des aciers X42 et X60 au cours du temps d'immersion.



(a)

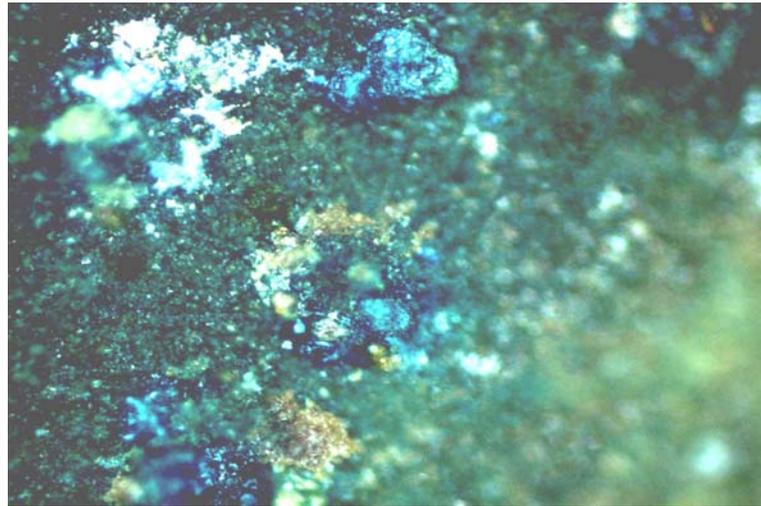


(b)

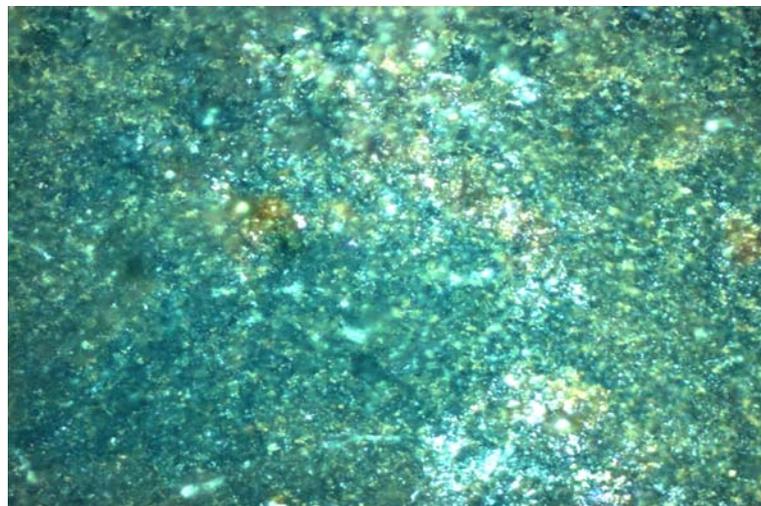


(c)

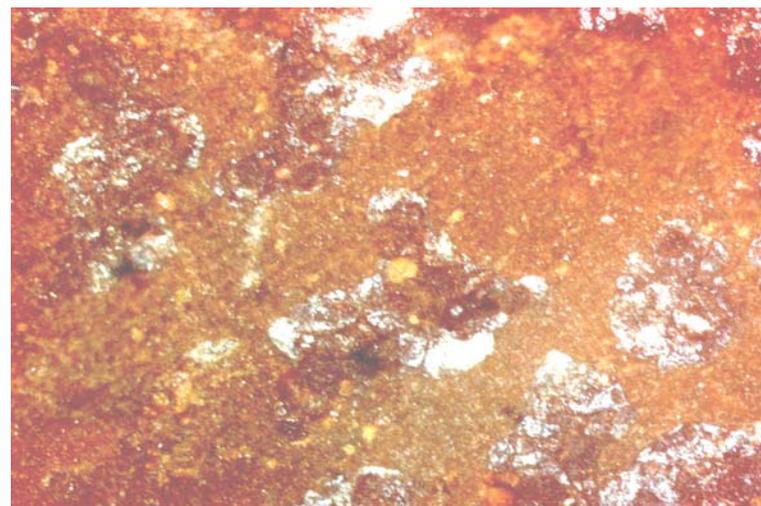
Figure II.9. Micrographies de l'acier X42 après des essais de corrosion pendant des temps d'immersion de (a) : 260 h, (b) : 300 h, (c) : 320 h, (G×200)



(a)



(b)



(c)

Figure II.10. Micrographies de l'acier X60 après des essais de corrosion pendant des temps d'immersion de (a) : 150 h, (b) : 300 h, (c) : 350 h, (G×200)

D'après les micrographies représentées sur les figures précédentes, nous observons le dépôt de la couche de corrosion qui croît au cours du temps avec la présence de quelques fluctuations, ainsi que des régions plus corrodées que d'autres. Les régions les plus claires sont les moins corrodées.

II.2.2. Etude de l'évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion

Il y a plusieurs méthodes pour l'étude de la vitesse de corrosion d'une structure donnée ; parmi ces méthodes, nous avons choisi celles qui mesurent l'épaisseur de la couche de corrosion de l'acier en fonction du temps, en l'occurrence a méthode magnétique et la méthode microscopique.

Les micrographies illustrées sur les figures II.10 et II.11, donnent l'évolution des épaisseurs de la couche de corrosion selon des temps d'immersion donnés.

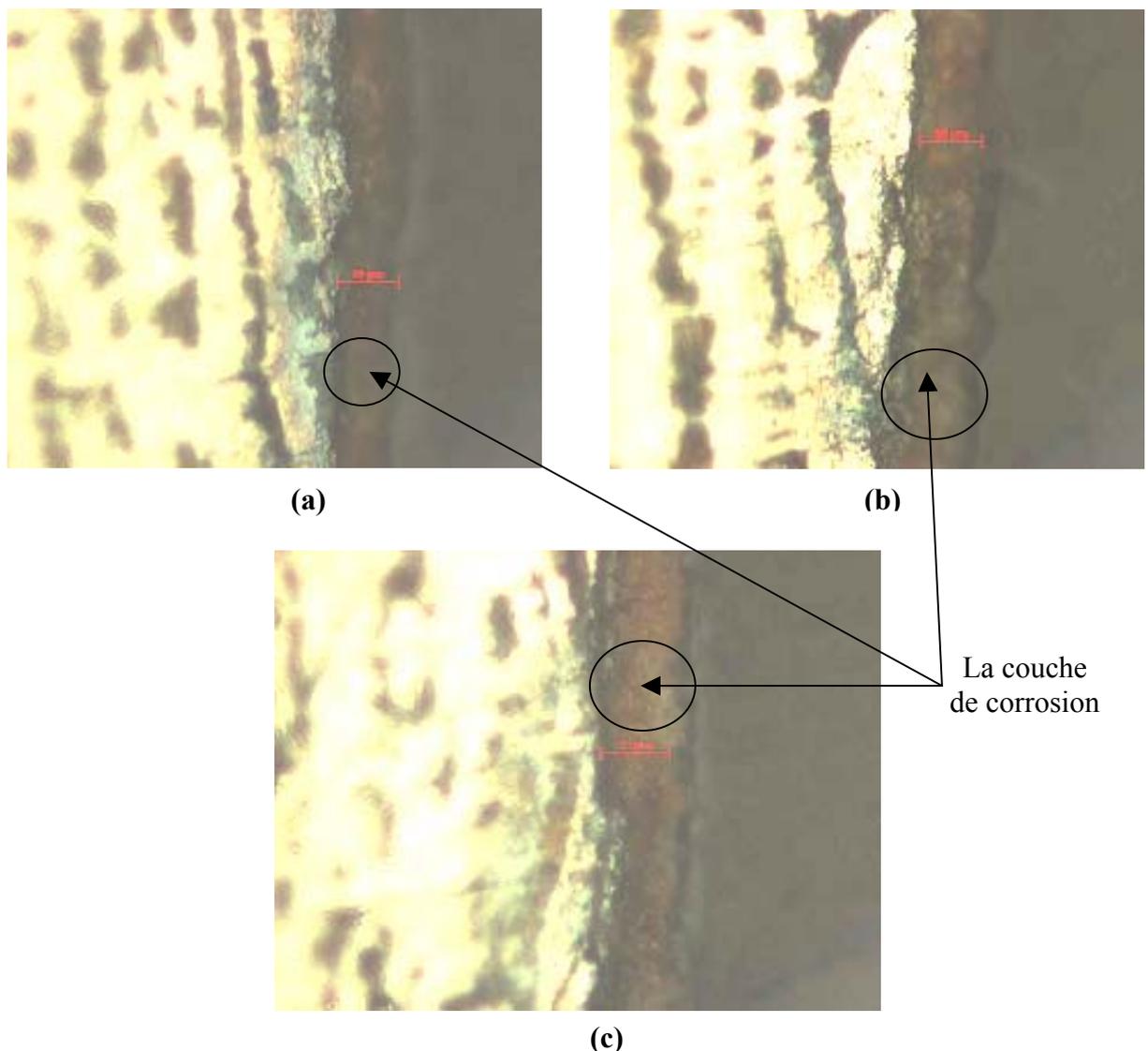


Figure II.11. Micrographies des épaisseurs de la couche de corrosion de l'acier X42 à des temps d'immersion de (a) : 280h, (b) : 300h, (c) : 320h, G×200

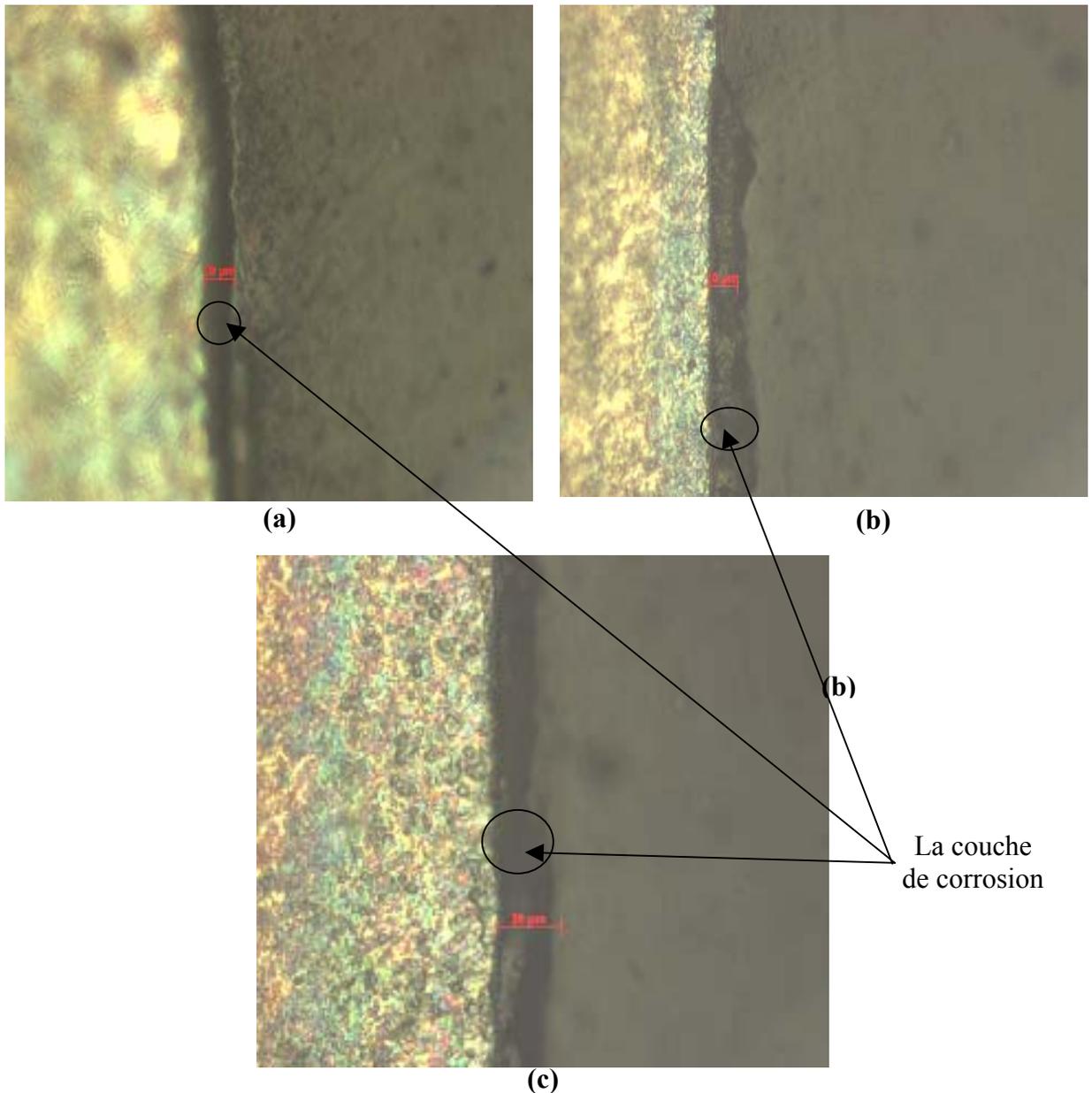


Figure II.12. Micrographies des épaisseurs de la couche de corrosion de l'acier X60 à des temps d'immersion de **(a) : 200h, (b) : 250h, (c) : 300h, G×200**

Ces micrographies illustrent bien l'évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion en fonction des temps d'immersion des deux nuances d'acier. À travers ces micrographies nous voyons bien que l'épaisseur de la couche de corrosion augmente avec le temps.

Après examen du plan morphologique, nous constatons que la corrosion est de type uniforme malgré la présence de quelques fluctuations le long de la couche de corrosion et que l'épaisseur de la couche de corrosion de l'acier X42 est plus importante que celle de l'acier X60, cela signifie que la vitesse de corrosion dans l'acier X42 est élevée par rapport à celle de l'acier X60

A partir de ces micrographies, nous avons calculé les épaisseurs de la couche de corrosion pour chaque temps d'immersion, les résultats sont regroupés dans les tableaux II.7 et II.8.

t (h)	240	260	280	300	320
e (µm)	10,6	15	19,4	24	30

Tableau II.7. Épaisseurs de la couche de corrosion pour différents temps d'immersion du X42

t (h)	150	200	250	300	350
e (µm)	7	10	14	17	25

Tableau II.8. Épaisseurs de la couche de corrosion pour différents temps d'immersion du X60

Nous pouvons calculer les vitesses de corrosion à partir des résultats trouvés par la méthode microscopique qui détermine les épaisseurs de la couche de corrosion des deux aciers, nous avons obtenu des vitesses respectives pour le X42 et le X60 de l'ordre de 2,321 mm/An et de 0,613 mm/An.

A partir de ces tableaux et des résultats obtenus par la méthode magnétique et microscopique, nous avons établi les courbes $e = f(t)$ illustrées sur les figures II.12 et II.13.

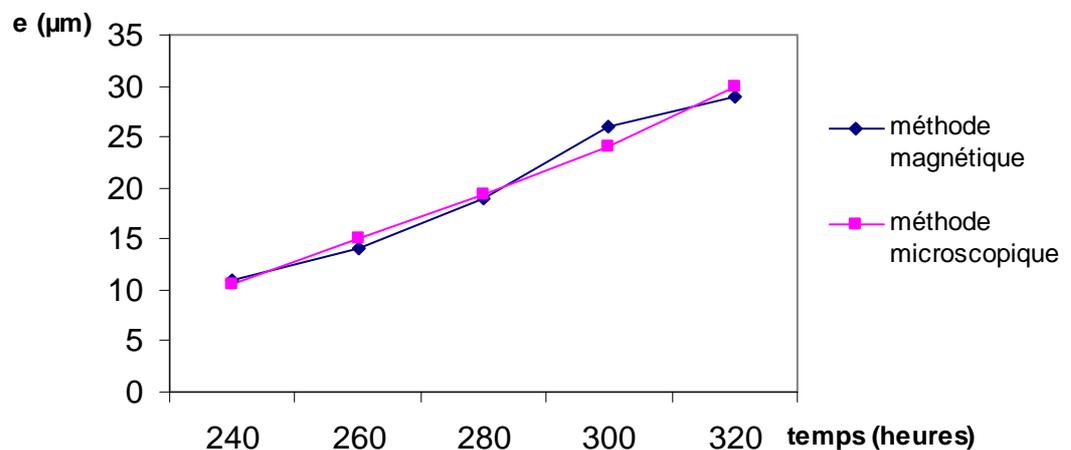


Figure II.13. Epaisseur de la couche de corrosion en fonction du temps de l'acier X42

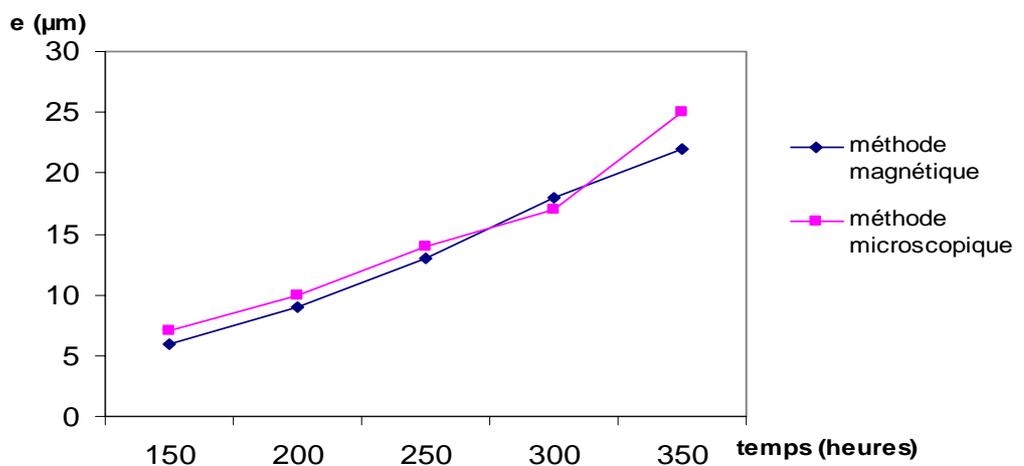


Figure II.14. Epaisseur de la couche de corrosion en fonction du temps de l'acier X60

Ces courbes représentent la variation de l'épaisseur de la couche de corrosion des deux types d'acier en fonction du temps d'immersion par les deux méthodes magnétique et microscopique. Après analyse de ces courbes, nous remarquons que l'épaisseur de la couche de corrosion dans une solution de NaCl 33 g/l augmente avec le temps.

Après avoir comparé les deux méthodes d'analyse d'épaisseur, nous constatons que les résultats sont très proches car les écarts entre les deux courbes sont proches, cela signifie que les deux méthodes sont fiables pour la mesure des épaisseurs de la couche de corrosion. Par ailleurs, la méthode magnétique est meilleure car elle permet d'effectuer le balayage sur toute la surface de l'acier, alors que la méthode microscopique se base sur l'analyse de la surface du profil de l'échantillon c'est-à-dire sur un segment de la surface latérale.

D'après l'étude faite sur le comportement des deux aciers vis-à-vis du phénomène de corrosion, nous avons remarqué que le processus de corrosion des deux aciers se déroule de la même manière, et nous avons constaté aussi la présence de deux aspects morphologiques à savoir la corrosion par piqûres suivie d'une corrosion uniforme.

La courbe représentant les valeurs de l'épaisseur de la couche de corrosion des deux aciers en fonction du temps par la méthode magnétique est illustrée sur la figure II.14.

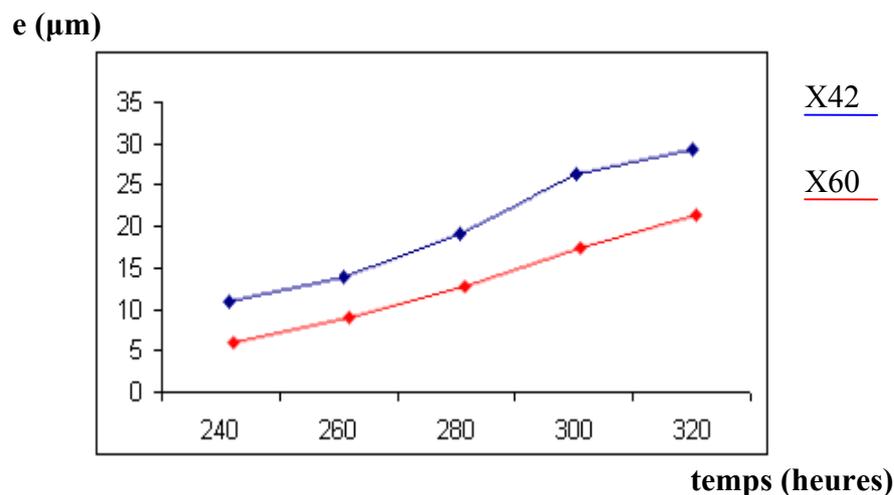


Figure II.15. Épaisseur de la couche de corrosion par la méthode magnétique

La méthode magnétique nous a donné des valeurs des épaisseurs de l'acier X42 plus grandes que celles de l'acier X60 et qui confirme les résultats obtenus avec la méthode microscopique.

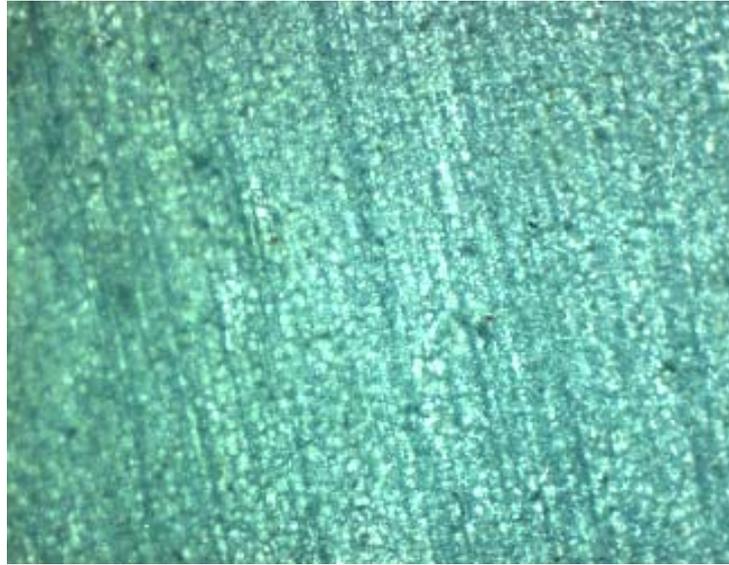
II.3. Étude de la protection cathodique des aciers X42 et X60

II.3.1. Observations microscopique

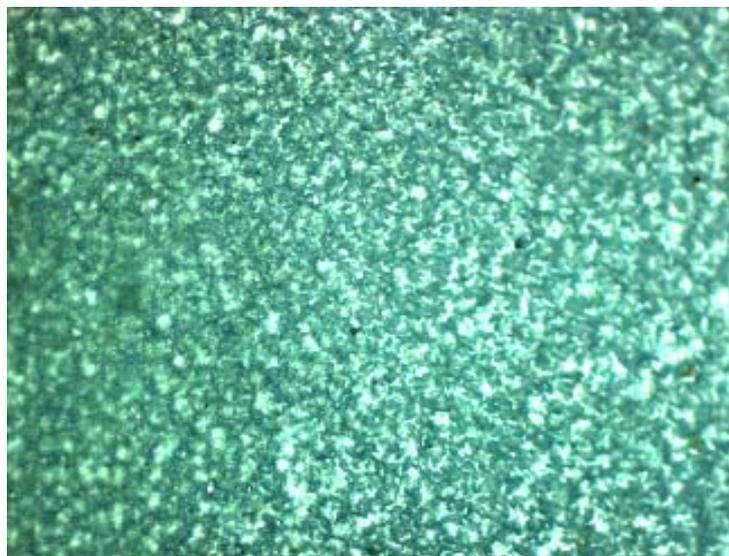
Selon le dispositif cité dans le chapitre précédent, nous avons constitué des piles galvaniques formées de cathodes (les deux nuances d'acier) de surfaces constantes de 3 cm^2 et d'anodes (alliage de zinc) de différentes surfaces anodiques, notées respectivement : $Sa_1 = 0,79 \text{ cm}^2$, $Sa_2 = 1,77 \text{ cm}^2$, $Sa_3 = 3,14 \text{ cm}^2$, $Sa_4 = 4,91 \text{ cm}^2$, $Sa_5 = 7,07 \text{ cm}^2$, immergées dans une solution corrosive de NaCl 33 gr/l pendant des temps d'immersion fixes.

II.3.1.1. Au niveau des cathodes

Nous avons remarqué le dépôt d'une couche très mince de couleur grise sur les surfaces des cathodes ; les figures II.15 et II.16 représentent les micrographies des surfaces des aciers protégés avec différents diamètres d'anodes sacrificielles notés ϕ . Nous désignons par t les temps de protection cathodique des systèmes étudiés.

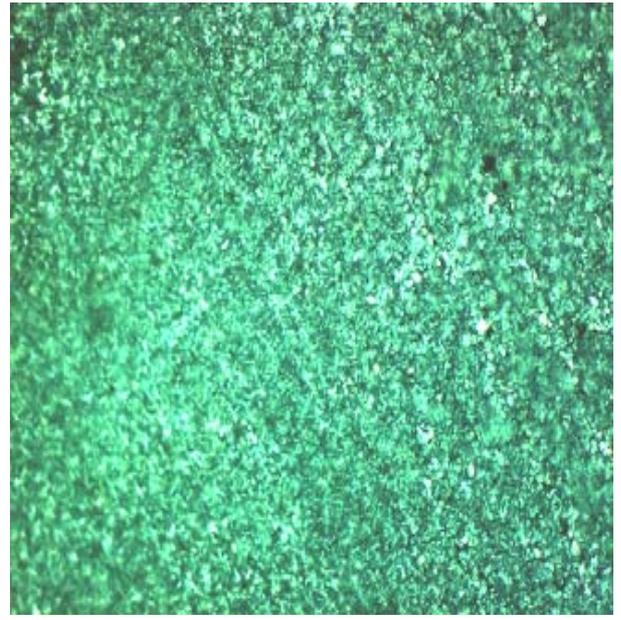
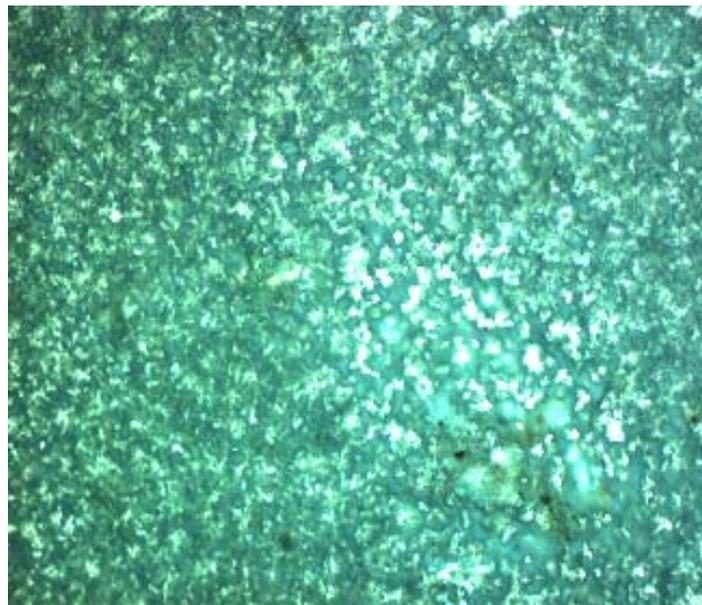


(a) $t : 237 \text{ h}$, $\phi : 1 \text{ cm}$



(b) $t : 264 \text{ h}$, $\phi : 2,5 \text{ cm}$

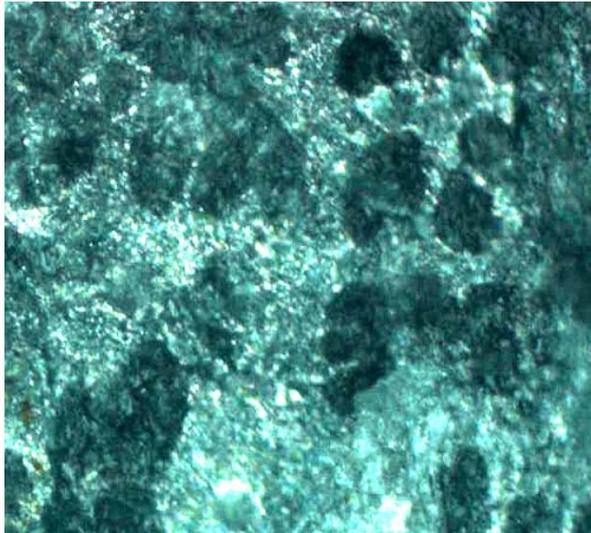
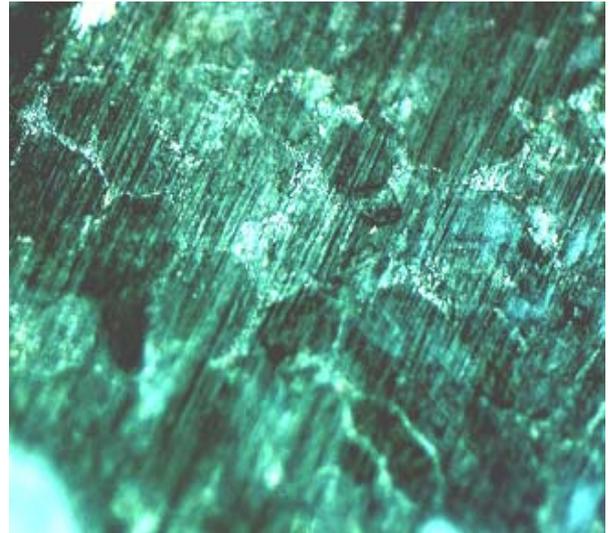
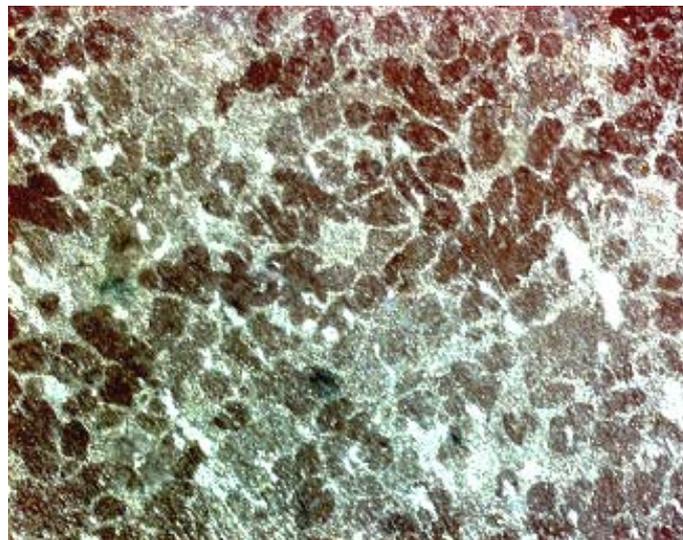
Figure II.16. Micrographie des aciers X42 protégés cathodiquement, ($G \times 200$)

(a) $t : 300h, \phi : 1cm$ (b) $t : 300h, \phi : 2 cm$ (c) $t : 300h, \phi : 2,5 cm$ **Figure II.17.** Micrographie des aciers X60 protégés cathodiquement, ($G \times 200$)

A travers ces figures nous constatons une couche grise très mince répartie sur toute la surface des cathodes, ce paramètre ne nous a pas permis de voir l'épaisseur de la couche sur la surface du profil et nous a donné des régions plus claires que d'autres.

II.3.1.2. Au niveau des anodes

Les micrographies des anodes en alliage de zinc après immersion dans la solution de NaCl 33g/l, pendant différents temps de protection cathodique sont illustrées sur la figure II.17.

t : 237h, ϕ : 1cm, G \times 200t : 300h, ϕ : 1cm, G \times 200t : 300h, ϕ : 2cm, G \times 50**Figure II.18.** Micrographie des anodes sacrificielles en alliage de zinc

Les micrographies illustrées ci-dessus montrent des régions claires qui représentent les microcathodes et des régions plus foncées qui représentent les microanodes. Ainsi nous avons la corrosion des anodes en alliages de zinc couplées aux cathodes en acier à bas carbonés.

II.3.2. Étude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique des deux nuances d'acier

Pour l'étude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique des aciers X42 et X60 nous avons gardé la même surface cathodique pour tous les essais de protection, et nous avons varié les surfaces anodiques en variant les diamètres des anodes selon les valeurs suivantes : 1 cm, 1,5 cm, 2 cm, 2,5 cm, 3 cm.

Nous avons ensuite branché ce dispositif à un Potentiostat/Galvanostat pour la mesure des potentiels et des courants de corrosion pour chaque couple galvanique. Nous avons calculé les

rapports des surfaces anodiques sur les surfaces cathodiques (S_a/S_c), nous avons obtenu les courbes représentées sur les figures II.18 et II.19.

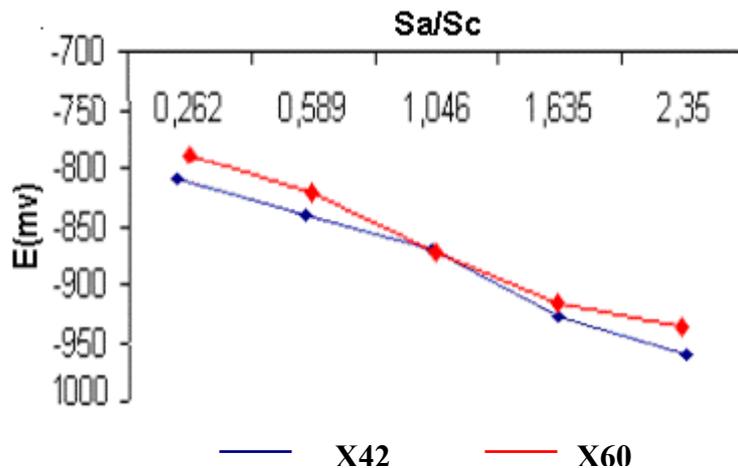


Figure II.19. Potentiel de corrosion en fonction des rapports (S_a/S_c)

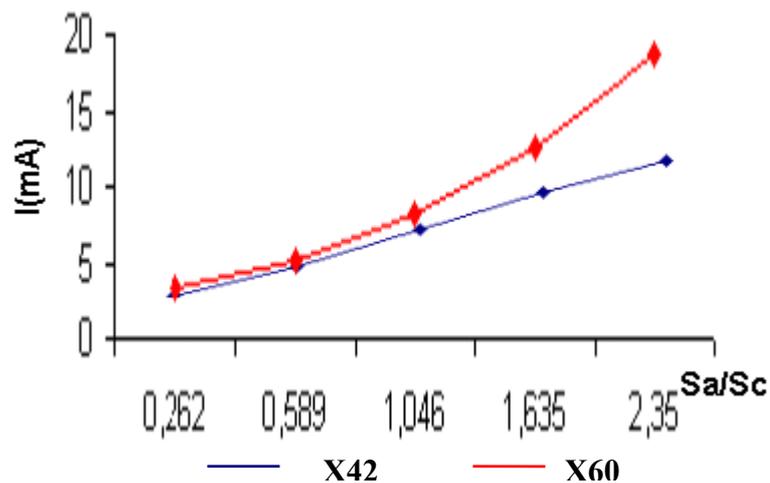


Figure II.20. Courant de corrosion en fonction des rapports (S_a/S_c)

Pour assurer une protection cathodique d'une structure en acier par anodes sacrificielles, on doit assurer l'abaissement du potentiel vers des valeurs plus faibles afin que le courant global soit cathodique, et que le courant anodique devienne négligeable.

Nous constatons que plus le rapport S_a/S_c augmente, plus le courant de corrosion augmente et plus le potentiel de corrosion diminue, et cela pour les deux nuances d'acier.

Le potentiel

Lorsque la surface anodique diminue, elle provoque une augmentation du potentiel de corrosion vers le potentiel de la cathode à circuit ouvert E_c (fig I.7. (c) du chapitre I); la polarisation s'est produite principalement à l'anode, et la réaction de corrosion est contrôlée anodiquement. Dans ce cas, nous avons une possibilité de corrosion de la structure en acier.

Si le rapport S_a/S_c augmente, nous avons un abaissement du potentiel vers celui de l'anode (alliage de zinc) à circuit ouvert. La polarisation se produit principalement au niveau de la cathode et la vitesse de corrosion est contrôlée cathodiquement (fig I.7. (a) du chapitre I). Dans ce cas, nous avons une protection cathodique de la structure en acier.

Les potentiels de l'acier X42 sont plus cathodiques que ceux de l'acier X60 pour les mêmes surfaces anodiques, cela signifie que l'acier X42 se protège mieux que l'acier X60 dans le même milieu utilisé.

Le courant

Le courant de corrosion est un courant bilan d'échange des électrons à la surface de l'anode. La quantité d'électrons déplacée (le courant) est proportionnelle à la surface de l'anode. Cela veut dire que plus la surface anodique est grande et plus la quantité des électrons déplacée est grande, donc plus le rapport S_a/S_c augmente, plus le courant de corrosion augmente aussi.

L'effet défavorable de l'augmentation du courant électrique est élevé pour l'acier X60 que par rapport à l'acier X42.

Quand la surface de l'anode croit, nous obtenons une diminution du potentiel, qui est un facteur favorable à la protection cathodique, et une augmentation du courant électrique, qui est un facteur défavorable.

Il existe une solution à ce problème qui est l'introduction d'une résistance dans le circuit électrique pour réduire l'intensité du courant débité, c'est à dire réduire la vitesse de dissolution de l'anode tout en gardant un potentiel inférieur au potentiel limite de protection [28].

Comme nous l'avons précisé auparavant, un rapport de surface inférieur à 0,262 suffit pour protéger une surface de 3 cm^2 .

II.3.3. Optimisation de la surface anodique

Pour avoir la surface optimale de l'anode sacrificielle, il suffit de déduire le potentiel de protection des aciers X42 et X60 des courbes de Tafel, par l'intersection de la droite cathodique et une droite tangentielle, ensuite de tracer les courbes d'Evans des piles galvaniques de différentes surfaces anodiques, voir figure II.20.

En comparant ensuite le potentiel de protection à celui de corrosion dans les diagrammes d'Evans nous pouvons tirer la surface optimale pour laquelle nous avons une protection cathodique optimale sans pour autant avoir consommé une grande surface anodique.

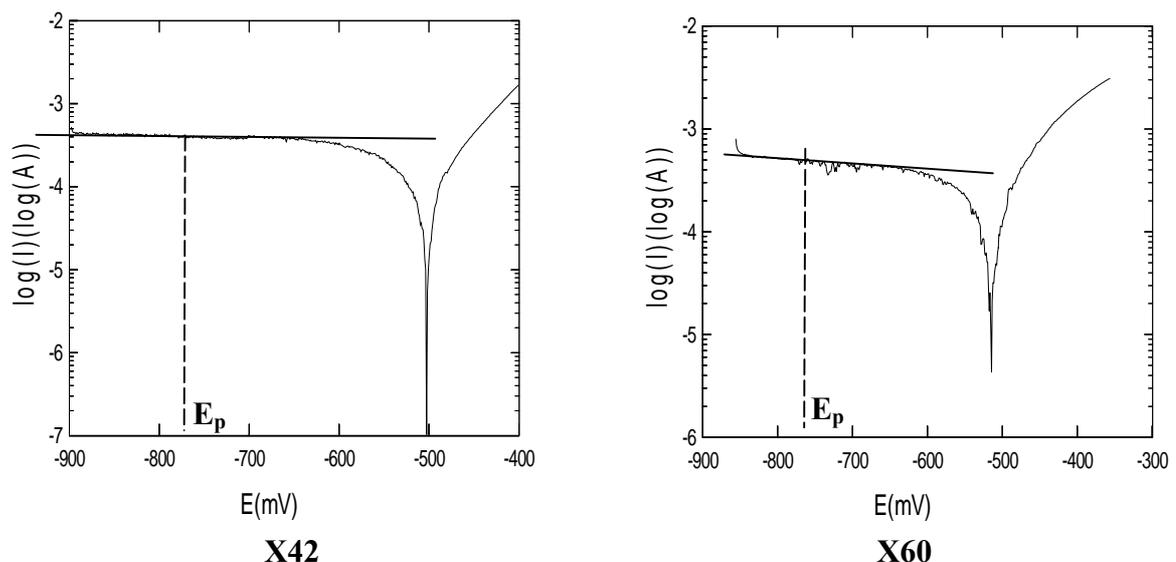


Figure II.21. Potentiels de protection tirés des courbes de Tafel des aciers X42 et X60

De la figure II.20, nous déduisons les potentiels de protection cathodique des deux aciers :

- $E_{p_{X42}} = -773,9 \text{ mV}$
- $E_{p_{X60}} = -789,48 \text{ mV}$

Les diagrammes d'Evans simplifiés des deux nuances d'acier sont regroupés sur la figure II.21.

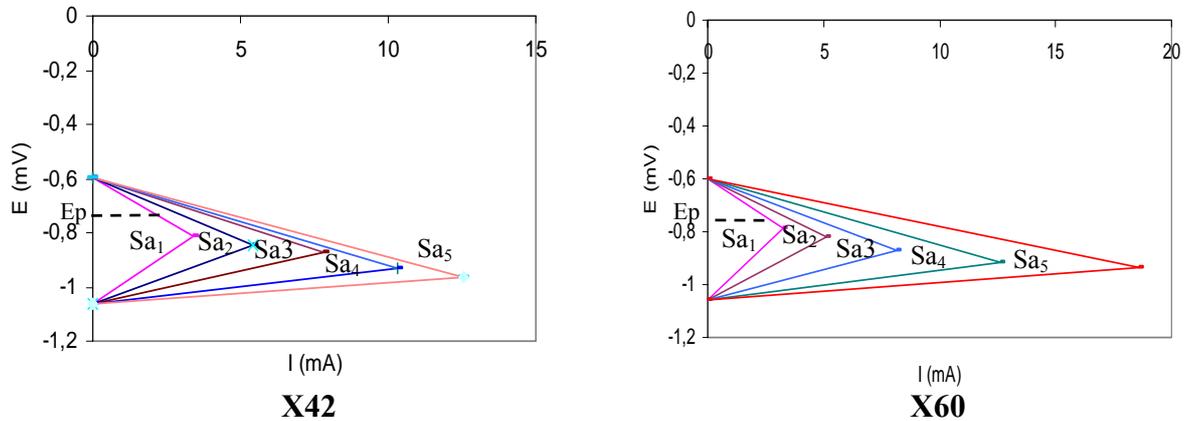


Figure II.22. Diagrammes d'Evans des aciers X42 et X60

Avec $Sa_1 = 0,79 \text{ cm}^2$, $Sa_2 = 1,77 \text{ cm}^2$, $Sa_3 = 3,14 \text{ cm}^2$, $Sa_4 = 4,91 \text{ cm}^2$, $Sa_5 = 7,07 \text{ cm}^2$.

En comparant les potentiels de protection et ceux de corrosion des diagrammes d'Evans nous avons trouvé que la surface optimale parmi les surfaces utilisées est celle qui a un diamètre de 1 cm ($Sa_1 = 0,79 \text{ cm}^2$).

Ce résultat est tout à fait logique car il concorde avec les données du tableau contenant les rayons d'influence des anodes de zinc (tableau II.3, chapitre II), nous trouvons que pour des diamètres plus petits que ceux utilisés lors de notre travail, nous obtenons une bonne protection cathodique de la surface d'acier. L'idéal serait de travailler avec des cathodes de surfaces plus grandes que celles utilisées pour des raisons d'applications pratiques.

CONCLUSION GENERALE



Nous avons étudié dans ce travail, deux nuances d'aciers au carbone, en l'occurrence le X42 et le X60, utilisés pour le transport des hydrocarbures, nous avons fait une caractérisation chimique et mécanique en premier lieu, ensuite des essais électrochimiques pour connaître leurs propriétés. Nous avons réalisé par la suite différents systèmes de corrosion et de protection cathodique.

Nous avons utilisé une protection cathodique par anodes sacrificielles avec comme cathode ces deux nuances d'aciers et comme anode des alliages en zinc

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'influence de la surface anodique sur la protection cathodique de ces deux nuances d'acier.

A travers cette étude, nous avons pu étudier le comportement des aciers à savoir le X42 et le X60 vis-à-vis de la corrosion, dans une solution de NaCl de concentration de 33 g/l. Ce phénomène est continue au cours du temps, et ne s'arrête pas avec un processus de passivation, ni avec une autre forme de protection.

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la vitesse de corrosion par l'emploi de deux méthodes de quantification des épaisseurs, la méthode magnétique et la méthode microscopique.

Nous en avons déduit que l'évolution de l'épaisseur de la couche de corrosion croit uniformément avec le temps, ce qui nous a permis de déduire que l'aspect morphologique de la corrosion de ce type d'aciers dans une telle solution est de type uniforme.

Il s'est avéré par la suite que ces deux méthodes sont efficaces et donnent des mesures approximatives et fiables, en raison des petits écarts enregistrés entre les deux méthodes ; mais la méthode magnétique est plus efficace que la méthode microscopique car elle permet un balayage sur toute la surface de la couche de corrosion tandis que la méthode microscopique effectue un balayage sur un segment de la surface de la couche de corrosion.

Nous avons établi une comparaison entre le comportement des deux aciers vis-à-vis de la corrosion, à travers laquelle, nous avons déduit que le même type de corrosion s'est déroulé pour les deux aciers et nous avons constaté aussi la présence de deux aspects morphologiques à savoir la corrosion par piqûres suivie d'une corrosion uniforme.

Nous avons constaté que la corrosion dans l'acier X42 est rapide par rapport à celle de l'acier X60, ceci est dû au traitement qu'a subi ce dernier.

Par la suite, nous avons couplé les alliages de zinc avec les deux nuances d'acier. Ces derniers se protégeaient parfaitement contre la corrosion et formaient des couches très minces de couleur grise à la surface de l'échantillon, qui sont soit de l'oxyde de zinc ou de l'hydroxyde de zinc.

Puis, nous avons étudié l'influence de la surface anodique sur la protection des deux nuances d'acier, et nous avons conclu à l'effet favorable de l'abaissement du potentiel et à l'effet défavorable de l'augmentation de l'intensité du courant électrique lorsque la surface anodique croît. Nous avons essayé de remédier à cet effet défavorable en suggérant d'ajouter une résistance au circuit électrique.

Nous avons utilisé une méthode d'optimisation de la surface anodique et nous avons conclu qu'une surface ayant un diamètre de 1 cm suffit pour la protection de 3 cm² des aciers étudiés.

Nous espérons que ce travail apporte un plus dans le domaine de la Métallurgie en général, et dans le domaine de la protection cathodique en particulier. En recommandation, nous suggérons d'utiliser des surfaces d'acier plus grandes, et d'utiliser une résistance dans le circuit électrique pour remédier à l'effet défavorable du courant électrique. Ce sont les deux points que la présente étude n'a pas eu à traiter, mais qui se trouvent dans son prolongement direct.

Par ailleurs, à la lumière de ce travail, deux pistes de recherche nous sont apparues et pourraient faire l'objet de travaux ultérieurs :

- Etude comparative de la protection cathodique par anodes sacrificielles en alliage zinc-aluminium d'un acier à bas carbone dans différents milieux humides.
- Etude comparative du rendement de la protection cathodique d'un acier à bas carbone par différents alliages zinc-aluminium.

Références bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.J.LAMOUREUX**: « Précis de corrosion », édition. Masson, 2^{ème} édition.
- [2] **Commission Française pour l'étude de la corrosion des canalisations souterraines**: « Les canalisations d'eau et de gaz », édition. Technique et documentation Lavoisier, 1987.
- [3] **M. MAREC**: « Conception, construction et exploitation des réseaux de transport de gaz naturel. Corrosion et protection cathodique », Association technique de l'industrie du gaz de France. ATG, 1996.
- [4] **D.LANDOLT**: « Traité des Matériaux, corrosion et chimie de surfaces des métaux », presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [5] **U.R.EVANS**: « An introduction to metallic corrosion », 3^{ème} édition, 1981.
- [6] **H.H UHLIG**: « Corrosion et Protection », édition Dunod, 1970.
- [7] **J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILBERT, et TALBOT**: « Métallurgie générale », édition Masson, 2^{ème} édition, 1984.
- [8] **A.CHOUKRANE**: « Etude du comportement électrochimique des aciers au carbone », Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique, Département Métallurgie, 1993.
- [9] **M.E.KOMP ET H.E.TROUT**: « Corrosion », 1968, pages de 439 à 441.
- [10] **A.A.ABDULAZIM, M.M.ANAWAR ET S.H.SANAD**, « Corrosion science », 1969.
- [11] **W.M.TELFORD, L.P.GELDART, R.E.SHERIFF, D.A.KEYS**: « Prospection géophysique », tome I, édition ERG éditions, 1980.
- [12] **CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PETROLE ET DU GAZ NATUREL**: « La Protection Cathodique », Guide pratique, édition Technip, 1968.
- [13] **CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PETROLE ET DU GAZ NATUREL**: « Manuel de protection cathodique », édition Technip, 1970.
- [14] **R.LEBRE**: « Propriétés des alliages de zinc », Technique de l'ingénieur, fascicule M460.
- [15] **M.ROCHE** : « Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers », tome I, premier fascicule, I. F. P France, 1978.

- [16] **K. REHOUMA**: « Influence du traitement de haute température sur le comportement structurale de l'acier inoxydable austénitique 304L soudé », Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Département Métallurgie 2002.
- [17] **M. BOUNOUGHAZ**: « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage », Université de Laval, 1993
- [18] **J. BESSON, J. GUTTON**: « Introduction à la théorie et la pratique de la cinétique électrochimique », Edition Masson et ses éditeurs, 1989.
- [19] **EG et G**: « Princeton applied research », Applied instruments group, Application note 4, 1987
- [20] **J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT**: « Métallurgie générale », édition: Masson et ses éditeurs, 1969.
- [21] **A. ROOS, B. MILET**: « Précis de Métallurgie Appliquée », édition Technique et Documentation Lavoisier, 3^{ème} édition, 1982, page 283.
- [22] **API SPECIFICATION 5L**: « Specification for Line pipe », American Petroleum Institute, 42^{ème} édition, 2000.
- [23] **D. AMMARI**: « Optimisation des paramètres de la protection cathodique par soutirage de courant électrique de deux nuances d'aciers E24 et API X52 », thèse de Magister, Département de Métallurgie, Ecole Nationale Polytechnique, 2002.
- [24] **J. BARRALIS**: « Précis de métallurgie, Elaboration, structures - Propriétés et Normalisation », édition F.Nathan, Paris, 5^{ème} édition, 1990.
- [25] **ASM INTERNATIONAL**: « Metallography and microstructures », Metals Hand book, Vol 9, ASM, 1992.
- [26] **R. PARNIERE**: « Métallographie par diffusion des rayons X, des électrons et des neutrons », technique de l'ingénieur, fascicule M100.
- [27] **P. PASCAL**: « Nouveau traité de chimie minérale alliages métalliques », Tome XX, 3^{ème} fascicule, Ed Masson & C^{ie}, Paris, 1964
- [28] **J. PERRAIS**: « Notions de base se corrosion électrochimique, Méthodes d'analyse – Protection - Applications », novembre 1990.