

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة باجي مختار – عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY

Faculté : TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCEDES

Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

**ETUDE DE LA CORROSION ET LA PROTECTION DES
OUVRAGES METALLIQUE EN MILIEUX AGRESSIFS**

Présenté par : *GUEBLI Chaima et SAIDI Djihane*

Encadrant : *HENDI Rawiya MAB Université Badji Mokhtar –Annaba-*

Jury de Soutenance :

Larbi Linda	MAA	Université Badji Mokhtar –Annaba--	Présidente
Hendi Rawiya	MAB	Université Badji Mokhtar –Annaba--	Encadrante
Lamari Rym	MAB	Université Badji Mokhtar –Annaba--	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024

Dédicace

Je remercie tout d'abord le bon Dieu Tout-Puissant qui m'a donné la force et le courage pour terminer ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

À mon cher père, **GUEBLI Messaoud**. En ce moment où je termine cette étape importante de ma vie académique, je veux prendre un moment pour vous remercier. Vous avez été ma source constante de soutien et d'inspiration. Vos sacrifices inlassables, votre dévouement sans faille et votre amour inconditionnel ont été les fondations solides sur lesquelles j'ai construit mon parcours éducatif. Chaque succès que j'ai pu accomplir est le reflet de vos valeurs inculquées et de votre encouragement incessant. Votre exemple de travail acharné et de persévérance restera gravé en moi, m'inspirant à poursuivre mes rêves avec détermination et intégrité.

À ma très chère maman, **GUEBLI Hayette**. Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de faire pour moi depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Vous avez fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je vous dédie ce travail en

témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le Tout-Puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

À mes sœurs bien-aimées, mes princesses **Amira, Sara, Oumaima** et **Meriem**. Vous êtes plus que des sœurs pour moi, vous êtes mes amies, mes confidentes et mes compagnes de vie. Votre présence joyeuse, vos encouragements constants et votre soutien sans faille ont été une source de réconfort et de force pour moi à chaque étape de ce parcours. Ce travail de fin d'études est dédié à vous toutes, en reconnaissance de votre amour inconditionnel, de votre soutien indéfectible et de votre encouragement constant. Que ces quelques mots puissent refléter la profondeur de ma gratitude et de mon amour pour chacune d'entre vous.

Puissiez-vous trouver dans ces lignes une humble expression de ma reconnaissance éternelle.

À ma chère amie **YAICHE Monia** pour son soutien moral, qui a toujours été là pour moi comme une vraie sœur.

À mon encadreur, **Dr.HENDI Rawiya**, à mon binôme, camarade et sœur **SAIDI Djihan**, et à tout le corps professoral de mon département ainsi qu'à tous mes camarades de promotion de la spécialité

« **Génie Chimique** ».

Merci à tous pour votre soutien indéfectible et votre présence constante.

Dédicace

Je remercie tout d'abord le bon dieu tout puissant qui m'a donnée la force
et le courage pour terminer ce travail.

Je dédie ce modeste aux deux personnes que j'aime le plus dans la vie,
ma raison de vivre qui méritent tout le respect du monde qu'ils trouvent
ici le témoignage de mon profond amour et mon dévouement infini.

Ma mère, **Amel** source de compassion et de tendresse, l'exemple de
patience et de sacrifice, la raison de mon existence et le support de ma vie

;

A mon très cher père, **Salah** l'homme le plus parfait dans le monde, mon
grand exemple et le secret de ma réussite ;

Que dieu les protège et leur réserve une longue vie pleine de bonheur et
de santé.

A ma sœur : **Rania**.

Et mes oncles et mes tantes et a tout la famille **SAIDI** et **GHANEM**

A mes amies surtout les étudiants de

- مصلی مسك الختام -

Et mes amis Chaima Guebli, Jinane, Maisoun, Khawla, Bouchra,
Souhaila, Donia, Nour Malak, Jouhaina, Zainab, Marwa, Wissal, Chaima
Guel, Malak ,Chaima Gha, Basma, Ghofrane, Hadia, Samira, Lina, Safa,

Oumaima, Jihane ben, Asia,

Rayeen, Chaima Bou, Ikram, Wahida et Douaa

Remerciements

Au terme de ce mémoire de fin d'études, il nous tient à cœur d'exprimer notre profonde gratitude envers toutes les personnes et institutions qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous tenons tout d'abord à remercier chaleureusement **Dr. Hendi Rawiya**, notre directrice de mémoire, pour son encadrement exceptionnel, sa disponibilité constante et ses précieux conseils. Son expertise et son soutien inconditionnel ont été déterminants dans l'avancement et la réussite de ce projet.

Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance à l'ensemble du corps professoral du **Département de Génie des Procédés à l'Université Badji Mokhtar Annaba**. Leur enseignement de qualité, leurs encouragements et leur passion pour la recherche ont nourri notre intérêt et notre motivation tout au long de ce parcours académique.

Nos remerciements vont également à **Messieurs a Boumaaraf Abdellatif, Daoud Nacer et Ouamran Abderahmen**. Ils ont été une source d'orientation précieuse pendant la période de stage à **Fertial d'Annaba**, ainsi qu'à toute leur équipe, pour nous avoir accordé l'opportunité de réaliser nos recherches au sein de leur établissement. Leur accueil chaleureux, leur disponibilité et leur coopération ont grandement facilité la collecte des données et la réalisation des expériences nécessaires à cette étude.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à nos camarades de promotion pour leur soutien moral, leur esprit de camaraderie et les moments de partage et d'entraide qui ont enrichi cette expérience universitaire.

Ce mémoire est le fruit de nombreuses contributions et nous sommes profondément reconnaissants à tous ceux qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à cette aventure académique. Merci infiniment.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1.	Lieu de stage Fertial –ANNABA.	04
Figure I.2.	Situation géographique d'ASMIDAL –ANNABA	05
Figure I.3.	La centrale utilité II Fertial –Annaba.	07

Chapitre II

FigureII.1.	Processus anodique et cathodique de la corrosion.	15
Figure II.2.	Sens de propagation des ions et des électrons.	15
Figure II.3.	La cellule de corrosion.	15
Figure II.4.	Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (Réaction électrochimique).	16
Figure II.5.	Corrosion chimique.	18
Figure II.6.	Corrosion bactérienne	19
Figure II.7.	Corrosion électrochimique.	20
Figure II.8.	Dissolution de Fe dans une solution désaérée d'acide chlorhydrique	23
Figure II.9.	Corrosion du Fe dans HCl contenant d'O ₂ dissous.	23
Figure II.10.	Corrosion généralisé	26
Figure II.11.	Corrosion par crevasse.	27
Figure II.12.	Mécanisme de corrosion par crevasse.	28
Figure II.13.	Corrosion par piqûres.	29
Figure II.14.	Mécanisme de corrosion par piqûres.	30
Figure II.15.	Corrosion galvanique.	31
Figure II.16.	La corrosion inter-granulaire.	32
Figure II.17.	Aspect schématique d'une structure austénitique déchromée par la précipitation de carbures complexes riche en chrome.	32
Figure II.18.	La corrosion-érosion.	33

Figure II.19.	Représentation schématique de quelques étapes dans le processus de cavitation.	34
Figure II.20.	Corrosion sous contrainte (type inter-granulaire).	35

Chapitre III

Figure III.1.	Pièces découpées puis polies par papiers abrasifs	37
Figure III.2.	Spectromètre de fluorescence X	39
Figure III.3.	(a) Microscope optique de type OPTIKA. (b) Microstructure de la surface d'acier au carbone après le polissage	40
Figure III.4.	Répartition de la composition pour 1kg ou 1litre d'eau de mer	41
Figure III.5.	pH mètre	44
Figure III.6.	Dispositif Expérimental pour les mesures électrochimiques	45
Figure III.7.	Electrode de travail	47
Figure III.8.	Représentation le système de corrosion	52
Figure III.9.	Droite de Tafel.	54
Figure III.10.	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	56
Figure III.11.	Diagramme de Nyquist correspondant à une interface métal/solution	58
Figure III.12.	Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspondant à une interface métal/solution.	59
Figure III.13.	Circuit équivalent représentant l'interface électrochimique métal/solution.	59
Figure III.14.	L'immersion des échantillons dans les différents milieux	61

Chapitre IV

Figure IV.1.	Variations de pH des milieux	64
Figure IV.2.	Potentiel d'OCP en fonction du temps de l'acier au carbone A37 après l'exposition aux différents milieux	66
Figure IV.3.	Courbes de polarisation de l'acier au carbone A37 après exposition aux différents milieux	67
Figure IV.4.	Variation de potentiel de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux	68
Figure IV.5.	Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux	69
Figure IV.6.	Variation de taux de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé aux milieux à différents.	71
Figure IV.7.	Diagrammes de Nyquist EIS de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux.	72
Figure IV.8.	Variation des paramètres C_{dl} et R_{ct} de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux	74
Figure IV.9.	Acier A37 immergés dans différents milieux pendant 57 jours.	75
Figure IV.10.	(a) Acier après l'exposition aux différents milieux, (b) Après avoir soigneusement nettoyé l'échantillon.	75
Figure IV.11.	Vitesse de corrosion de l'acier au carbone A37 après 57 jours d'exposition aux différents milieux	77

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1.	Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer.	08
---------------------	--	-----------

Chapitre III

Tableau III.1.	Composition chimique de l'acier au carbone A37 avec le pourcentage des éléments	38
Tableau III.2.	Composition chimique de l'eau dessalée avec la concentration des composants en parties par million	42
Tableau III.3.	Composition chimique de l'eau de robinet	43
Tableau III.4.	Les variations de pH des milieux	44

Chapitre IV

Tableau IV.1.	Paramètres de corrosion de l'acier au carbone A37 tirés des courbes de polarisation.	68
Tableau IV.2.	Paramètres R_s , R_{ct} et C_{dl} obtenus pour l'acier au carbone A37 dans les différents milieux.	73
Tableau IV.3.	Vitesse de corrosion dans différents milieux.	76
Tableau IV.4.	Les catégories des milieux	78

Liste des abréviations

API	American Petroleum Institute (Alfa Pipe Internationale)
OCP	Potentiel d'abondant (Open Circuit Potential)
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique

Liste des symboles

E_{corr}	Potentiel de corrosion
I_{corr}	Densité du courant de corrosion
E	Potentiel f Fréquence
t	Temps
β_a, β_c	Droites de Tafel
V_{corr}	Vitesse de corrosion
S	Surface
ρ	Masse volumique
R_s	Résistance de l'électrolyte
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
C_{dl}	Capacité de double couche

Table de matière

Introduction générale	01
Références bibliographiques	03

Chapitre I. Aperçue générale de complexe

I.1. Présentation du FERTIAL (SPA)	05
I.1.1. Situation géographique	05
I.1.2. Fertial	06
I.2. Aperçu sur la centrale utilité II	06
I.2.1. Section de pompage de l'eau de mer	07
I.2.2. Section de dessalement de l'eau de mer	07
I.2.3. Section déminéralisation	08
I.3. Les milieux	08
I.3.1. L'eau de mer	08
I.3.2. L'eau déminéralisée	09
I.3.3. Eau dessalée	09
I.4. L'acier et l'industrie	10
I.4.1. L'acier au carbone	11
Références bibliographiques	12

Chapitre II. Phénomène de corrosion

II.1. Définition de la corrosion	13
II.2. L'importance de l'étude de corrosion	14
II.2.a. Le premier est économique	14

II. 2.b. Le second est la conservation	14
II. 2.b.1. Pertes directes	14
II. 2.b.2. Pertes indirectes	14
II. 3. Processus de corrosion	14
II.4. La réaction de corrosion	16
II.5. Corrosion des pipelines dans l'industrie Fertil Annaba	16
II.6. Les catégories de corrosion	17
II.6.1. Corrosion chimique	17
II.6.2. Corrosion bactérienne	18
II.6.3. Corrosion électrochimique	19
II.6.3.1. Principe de la corrosion électrochimique	20
II.7. Paramètres de corrosion	24
II.7.1. Concentration du milieu	24
II.7.2. pH du milieu	24
II.7.3. Température	24
II.7.4. Micro-organismes	25
II.7.5. Vitesse d'écoulement	25
II.7.6. Teneur en oxygène dissous	25
II.7.7. Noblesse du matériau	26
II.8. Types de corrosion	26
II.8.1. Corrosion généralisée	26
II.8.2. La corrosion localisée	27
II.8.3. Corrosion par crevasses	27
II.8.4. Corrosion filiforme	29
II.8.5. Corrosion par piqûres	29
II.8.6. Corrosion galvanique	30
II.8.7. Corrosion intergranulaire	32
II.8.8. Corrosion sélective	33
II.8.9. Corrosion érosion	33

II.8.10. Corrosion-cavitation	33
II.8.11. Corrosion sous contrainte	34
Références bibliographiques	36
Chapitre III. Matériels et techniques expérimentales électrochimiques	
III.1. Préparation des échantillons	37
III.1.1. Origine des échantillons	37
III.1.2. Préparation des surfaces	37
III.1.3. Composition chimique du matériau d'étude	38
III.1.4. Microstructure du matériau	39
III.2. Caractérisation des milieux	40
III.2.1. Composition chimique des milieux	40
III.2.1.1. L'eau de mer	40
III.2.1.2. L'eau Dessalée	42
III.2.1.3. L'eau déminée	42
III.2.1.4. L'eau de robinet	42
III.2.2. PH des milieux	43
III.3. Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique	44
III.3.1. Potentiostat	45
III.3.2. Générateur	45
III.3.3. Cellule électrochimique à trois électrodes	46
III.3.3.1. Electrode de travail	46
III.3.3.2. Electrode de référence	47
III.3.3.3. Electrode d'auxiliaire	47
III.3.4. Les logiciels utilisés	47

III.3.4.1. EC-Lab	47
III.3.4.2. L'origine	48
III.4. Méthodes électrochimiques stationnaires	49
III.4.1. Potentiel d'abondant	49
III.4.2. Polarisation potentiodynamique	49
III.4.2.1. Méthode de Tafel (extrapolation)	50
III.4.3. Résistance de polarisation	54
III.5. Détermination des vitesses de corrosion	54
III.6. Méthodes électrochimiques transitoires	55
III.6.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	56
III.6.2. Méthodes électrochimiques transitoires	57
III.6.2.1.1. Diagrammes d'impédance de Nyquist	57
III.6.2.1.2. Diagrammes d'impédance de Bode	58
III.7. Méthode de perte de masse	60
Références bibliographique	62
 Chapitre VI. Résultats et études électrochimiques	
IV.1. pH des milieux	64
IV.2. Etudes électrochimiques	65
IV.2.1. Potentiel à circuit ouvert	65
IV.2.2. Polarisation potentiodynamique	67
IV.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	72
IV.3. Vitesse de corrosion	75
Références bibliographiques	79
Conclusion	80

Résumé

Afin d'étudier comment protéger le métal, nous avons étudié la défaillance résultant de la corrosion de l'acier au carbone A37, un matériau largement utilisé dans la fabrication des conduites d'eau de mer pour l'industrie Ferial à Annaba. Notre exploration a porté sur l'impact de divers milieux agressifs eau déminée, eau dessalée, eau de robinet et l'eau de mer sur le comportement électrochimique de cet acier, employant des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires telles que la polarisation potentiodynamique, l'évolution du potentiel en fonction du temps OCP, la résistance de polarisation, droites de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Nous avons également mené des essais de perte de masse pour déterminer la vitesse de corrosion. Les résultats obtenus par les mesures électrochimiques ont montré une augmentation brusque de la vitesse de corrosion des échantillons exposés à l'eau de mer. Cela a été confirmé par la méthode de gravimétrie sur la surface du subjectile.

Cette investigation nous a révélé des informations capitales sur la résistance à la corrosion de l'acier A37 dans l'eau déminée. Cela a été confirmé par la méthode de gravimétrie sur la surface du subjectile. Les implications de nos découvertes pourraient être d'une portée significative pour l'industrie et pour la pérennité des infrastructures maritimes.

Mots clés : *Corrosion, acier, eau déminée, eau dessalée, eau de robinet, eau de mer.*

Abstract

To study how to protect the metal, we examined the failure resulting from the corrosion of carbon steel A37, a material widely used in the manufacture of seawater pipelines for the Fertil industry in Annaba. Our exploration focused on the impact of various aggressive environments demineralized water, desalinated water, tap water, and seawater on the electrochemical behavior of this steel, employing stationary and transient electrochemical methods such as potentiodynamic polarization, open circuit potential (OCP) evolution over time, polarization resistance, Tafel slopes, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). We also conducted mass loss tests to determine the corrosion rate. The results obtained from the electrochemical measurements showed a sharp increase in the corrosion rate of samples exposed to seawater. This was confirmed by the gravimetric method on the surface of the substrate.

This investigation revealed crucial information about the corrosion resistance of A37 steel in demineralized water. The implications of our findings could be significant for the industry and the sustainability of maritime infrastructure.

Keywords : *Corrosion, steel, demineralized water, desalinated water, tap water, seawater.*

الملخص

لمعرفة كيفية حماية المعدن، قمنا بدراسة العطل الناتج عن تآكل الفولاذ الكربوني A37، وهي مادة تستخدم على نطاق واسع في صناعة أنابيب مياه البحر لمصنع فرتيال في عنابة. لقد ركز استكشافنا على تأثير البيئات العدوانية المختلفة: المياه المنزوعة الألغام، والمياه المحلاة، ومياه الصنبور ومياه البحر على السلوك الكهروكيميائي لهذا الفولاذ، وذلك باستخدام أساليب كهروكيميائية ثابتة وعابرة مثل الاستقطاب الديناميكي، وتطور الإمكانات كوظيفة لـ OCP الزمن ومقاومة الاستقطاب وخطوط Tafel ومطيافية المعاوقة الكهروكيميائية (EIS).

أجرينا أيضاً اختبارات فقدان الكتلة لتحديد معدل التآكل. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق القياسات الكهروكيميائية زيادة مفاجئة في معدل التآكل للعينات المعرضة لمياه البحر، وهذا ما أكدته الطريقة الوزنية على سطح الركيزة. لقد كشف لنا هذا التحقيق عن معلومات مهمة حول مقاومة التآكل للفولاذ A37 في المياه المنزوعة الألغام. تم تأكيد ذلك من خلال الطريقة الوزنية على سطح الركيزة. يمكن أن تكون الآثار المترتبة على النتائج التي توصلنا إليها مهمة بالنسبة للصناعة ولاستدامة البنية التحتية البحرية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ، المياه المنزوعة الألغام، المياه المحلاة، مياه الصنبور، مياه البحر.

Introduction général

La corrosion métallique est devenue un phénomène omniprésent, insidieux, qui s'étend silencieusement sur les fondations même de nos sociétés modernes. Son impact grandit de manière exponentielle, transformant peu à peu nos secteurs industriels en arènes fragiles. Elle représente désormais un ennemi redoutable, sapant les fondements de nos équipements et de nos infrastructures [1] avec une voracité inquiétante. Les pertes annuelles engendrées par ce fléau se comptent en centaines de milliards de dollars, un tribut effarant.

La lutte contre la corrosion des métaux revêt donc une importance capitale pour garantir la fiabilité et la durabilité des matériaux, tout en préservant l'environnement. Parmi les métaux, l'acier au carbone suscite un intérêt particulier en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et thermiques, de son faible poids et de son coût abordable. Utilisé dans divers secteurs tels que l'automobile, la construction, les équipements électriques et les installations pétrolières, l'acier au carbone se décline en différentes formes et tailles. Malgré les efforts visant à améliorer ses propriétés, l'acier au carbone est confronté à des problèmes de corrosion, notamment dans des environnements agressifs comme l'eau corrosifs [2]. Les paramètres tels que le pH, la résistivité, le potentiel redox, ainsi que la teneur en chlorure et en sulfate, influencent considérablement le phénomène de corrosion observé sur les conduites de l'eau. Comprendre ces paramètres revêt un intérêt majeur pour minimiser les effets néfastes de la corrosion induite par l'eau.

La corrosion des installations métalliques due à l'interaction avec différents milieux aqueux est un processus électrochimique où l'oxygène est généralement reconnu comme le principal agent de dépolarisation cathodique [3-4].

En mettant particulièrement l'accent sur les aspects électrochimiques de l'acier au carbone A37, un matériau largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles à différents milieux agressifs tels que l'eau de mer, l'eau de robinet, l'eau dessalée et l'eau déminéralisée sur le comportement de l'acier au carbone A37 vis-à-vis de la corrosion.

Pour ce faire, les mesures électrochimiques telles que le suivi de E_{corr} en fonction du temps d'immersion, les courbes de polarisation anodique et cathodique, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que la vitesse de corrosion du matériau exposé seront réalisées.

Le Premier chapitre présente un aperçue générale de lieu de stage Fertial SPA - ANNABA-

Le Deuxième chapitre présente une synthèse bibliographique, sur le phénomène de corrosion.

Le Troisième chapitre décrit les méthodes de préparations des différents matériaux et les techniques expérimentales employées, à savoir les techniques électrochimiques stationnaire et transitoire de l'acier au carbone A37 et la méthode gravimétrique.

Le Quatrième chapitre présent l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations ont fait l'objet de ce mémoire.

Ce mémoire s'achève avec une conclusion palpitante, des perspectives intrigantes, des références bibliographiques captivantes.

Références bibliographique

- [1] **C.P. Gardiner et R.E. Melchers.** Corrosion of mild steel by coal and iron ore. *Corrosion science*, 44 (12) (2002) 2665-2673.
- [2] **A. Benmoussa, M. Hadjel et M. Traisnel.** Corrosion behavior of A37 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil simulating solution. *Materials Corrosion*, 57 (10) (2006) 771–777.
- [3] **J. Jiang, J. Wang, W. Wang et W. Zhang.** Modeling influence of gas/liquid/solid threephase boundary zone on cathodic process of soil corrosion. *Electrochimica Acta*, 54 (13) (2009) 3623-3629.
- [4] **J.N. Murray et P.J. Moran.** Influence of moisture on corrosion of pipeline steel in soils using in situ impedance spectroscopy. *Corrosion* 45 (1) (1989) 34-43.

CHAPITRE I

Aperçue générale du complexe

Le complexe Fertial d'Annaba, en Algérie, incarne l'essence de l'industrie chimique dans la région et représente un pilier majeur de l'économie nationale. Fondé sur les rives méditerranéennes, ce complexe se distingue par son rôle crucial dans la production d'engrais et de produits chimiques essentiels. La création de Fertial Annaba s'inscrit dans le cadre d'une vision de développement industriel visant à promouvoir l'autosuffisance alimentaire et à répondre aux besoins croissants de la population en matière d'engrais agricoles. Sa localisation stratégique à Annaba, une ville portuaire dynamique, facilite non seulement l'importation des matières premières nécessaires, mais aussi l'exportation des produits finis vers les marchés internationaux.

C'est pourquoi nous avons choisi de parler de lui dans ce chapitre et d'étudier et de comprendre les problèmes dont il souffre.

Chapitre I

Aperçue générale du complexe

En 1967, la SONATRACH a pris la décision de construire un complexe d'engrais phosphatés à Annaba. En 1972, les installations de production d'acide sulfurique et phosphorique ainsi que d'une variété d'engrais ont été mises en service, avec l'appui de certaines utilités industrielles. Les unités d'acide nitrique, de nitrate d'ammonium et de tripolyphosphate de soude (STPP) ont été installées dans ce complexe en 1982. Le complexe d'engrais azotés a été développé en 1975 avec la participation de Creusot-Loire industrie, Krebs (France) et Kellogg (US), qui a commencé à produire en 1984. En ce qui concerne la production de l'ammoniac Kellogg, elle a commencé en 1987 avec la réorganisation des entreprises publiques en 1984. Le portefeuille de toutes les unités de ce complexe a été transféré sous la nouvelle entité ASMIDAL.

Toutes les unités de ce complexe sont entrées en portefeuille sous la nouvelle entité ASMIDAL qui deviendra société par action en 1996. Les unités d'acide sulfuriques et l'acide phosphorique ont été reconverties et démantelées, dédiées à la production d'engrais super simple phosphate (SSP).

La mise en service s'est produite en 2000. La production d'urée ammonitrate (UAN) a commencé trois ans plus tard. En réponse aux réformes économiques mises en place par le gouvernement algérien, ASMIDAL a signé un accord de partenariat avec le groupe espagnol Vilar Mir. Fertil est donc né (**Fig I.1**). Dans cette entente, le groupe Vilar Mir possède 66 % des parts et ASMIDAL 34 %. Fertil a investi plus de 100 millions de dollars depuis cette date dans la réhabilitation et la modernisation de l'unité Annaba.



Figure I.1 : Lieu de stage fertil –ANNABA.

Chapitre I

Aperçue générale du complexe

I.1. Présentation du FERTIAL (SPA)

FERTIAL est organisé sous la forme d'une société par action (SPA), 66% groupe espagnol Vilar mir, 34% ASMIDAL Algérie qui représente un capital social de 17.697.000.000.00 DA sa durée de vie de 99 ans. Elle est inscrite dans le registre de commerce sous le N°036322B01 et son N° d'identification statistique 0001305053906 dans le siège social et située à plate-forme ANNABA route des salines BP 3088.

Il y a deux pôles industriels :

- **Plate-forme ANNABA** : complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac.
- **Plate-forme ARZEW** : complexe fabriquant des engrais azotés et de l'ammoniac avec des capacités installées de 2000 T/J d' NH_3 , et 1500 T/J de nitrate d'ammoniac

I.1.1. Situation géographique : L'usine est située à 04 Km de la ville d'Annaba, elle est limitée par Oued Seybouse et la cité Sidi Salem à l'Est, la cité Seybouse à l'ouest, la mer méditerranée au Nord et la route nationale n° :44 et la pleine de Annaba au Sud.



Figure I.2 : Situation géographique d'ASMIDAL –ANNABA.

I.1.2. Fertial

La plate-forme EST – Annaba produit des engrais phosphatés et azoté. Elle comprend deux zones :

- **Zone sud (engrais phosphatés)** : Lancé le 03/03/1969 en coopération avec la société français **Krebs**, elle est entrée en production le 15/15/1972

Elle comprend :

- ✓ Atelier simple super phosphaté **SSP**
- ✓ Atelier des engrais **NPK**
- **Zone nord (engrais azoté)** : Créé en 1975 en corporation avec la société **Creusot Loire Kellogg** et **Krebs**, elle est entrée en production en 1987 (unité acide nitrique et nitrates d'ammoniac) pour l'unité d'ammoniac.

Elle comprend

- ✓ Centrales utilité I et II : approvisionnement du complexe en eau vapeur, gaz naturel.
- ✓ Unité d'ammoniac NH_3 : sa capacité de production est de 1000 tonnes /jour.
- ✓ Unité d'acide nitrique HNO_3 : sa capacité de production est de 1000tonnes/jour.
- ✓ Unité de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 : sa capacité de production est de 1000tonnes/jour.
- ✓ Installation de manutention et de stockage.

I.2. Aperçu sur la central utilités II

La central utilité est une unité motrice et primordiale pour toutes les unités du complexe. Elle a pour but de satisfaire les besoins du complexe en matières d'utilités, telles que :

- Eau de mer
- Eau dessalée
- Eau déminéralisée



Figure I. 3. La centrale utilité II fertial –Annaba.

I.2.1. Section de pompage de l'eau de mer

Cette section a pour but de fournir au complexe une eau de mer prétraitée et conditionnée pour des utilités spécifiques. Son emplacement est isolé et éloigné du port pour éviter l'entraînement des impuretés, telle que les coquillages, algues ...etc.

L'eau de mer passe par une série de traitements préalables, qui sont :

- Le dégrillage
- Le dessablage
- La filtration
- La chloration
- La stabilisation

I.2.2. Section de dessalement de l'eau de mer

Elle a pour but de production d'eau dessalé nécessaire pour les autres structures. Procédé de dessalement le plus répandu est la distillation multi flash et le thermo-compresseur, il existe trois blocs de dessalement eau de mer(Multi-flash) avec un débit de production 175 t/h.

I.2.3. Section déminéralisation

Il existe deux chaînes de traitement des eaux, chaque chaîne est composée d'un filtre à charbon actif et d'un échangeur d'ions à lit mixte la chaîne devra traiter un débit de 70 m³/h d'eau déminéralisée.

I.3. Les milieux

I.3.1. L'eau de mer

L'eau de mer est un milieu très complexe contenant de nombreux éléments en solution, dont les majeurs (en plus forte concentration) sont répertoriés dans le **tableau 1**. Les autres éléments mineurs sont sous forme dissoute, colloïdale ou en suspension (dont les animaux, végétaux ou leurs résidus), minérale ou organique et des gaz dissous. La corrosivité de l'environnement marin est la combinaison de différentes actions chimique et électrochimique par réaction des alliages avec l'eau de mer, mécanique par l'action des vagues et des courants sur les structures induisant des efforts dynamiques et quasi statiques, biologiques par la fixation de micro et micro-organismes et par les possibles modifications du milieu dues aux produits de leur métabolisme.

Tableau I.1. Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer.

Constituant chimique	Concentration g/kg d'eau de mer
Calcium (Ca)	0.419
Magnésium (Mg)	1.304
Sodium (Na)	10.710
Potassium (K)	0.390
Bicarbonate (HCO ₃)	0.146
Sulfate (SO ₄)	2.690
Chlore (Cl)	19.350
Brome (Br)	0.070
Total (salinité)	35.079

Chapitre I

Aperçue générale du complexe

Un litre d'eau de mer contient environ 30 à 40 g de sels dissous et seulement une dizaine de milli grammes de matières en suspension. En fait, si la masse totale des sels dissous peut varier, l'analyse d'échantillons d'eau provenant de différentes parties du globe a montré que le rapport des concentrations des différents éléments : est stable. Ainsi, la mesure de la concentration d'un des constituants permet de connaître les autres éléments. [1]

I.3.2. L'eau déminéralisée

L'eau déminéralisée est de l'eau dont on a éliminé tous les ions et tous les sels. L'eau déminéralisée n'est rien de plus que de l'eau sans minéraux. Ce processus modifie fondamentalement les propriétés de l'eau, car les minéraux contenus dans le liquide assurent généralement une valeur de pH de 7. Si ces éléments ne sont plus disponibles, alors vous avez affaire à de l'eau qui a un pH acide de 5. [2]

L'eau **déminéralisée** est également connue comme de l'eau **démonisée**. La fabrication d'une eau déminéralisée consiste à forcer le passage de l'eau à travers un lit de résines échangeuses d'ions pour en enlever les ions chargés. Ainsi, les résines enlèvent de l'eau les molécules ioniquement chargées, mais laissera en revanche, les molécules non chargées (organiques). L'eau obtenue par déminéralisation se rapproche de l'eau de pluie, peu minérale.

À température ambiante, le pH de l'eau déminéralisée fraîchement préparée sous atmosphère inerte (azote ou argon) devrait être d'environ 7. Cependant, lorsqu'elle s'équilibre avec le CO₂ atmosphérique, son pH s'abaisse pour se stabiliser autour de 5,8.[3]

I.3.3. Eau dessalée

L'eau dessalée est une eau très pure. À travers le dessalement, tous les sels inorganiques et de nombreuses substances organiques disparaissent. L'eau courante est portée à ébullition. La condensation (vapeur) qui en résulte est ensuite récupérée.

Ainsi, la quasi-totalité des substances contenues dans l'eau sont conservées, si bien qu'il ne reste que de l'eau propre. Cette eau vaporisée est une nouvelle fois nettoyée par un filtre carbone. On obtient ainsi de l'eau dessalé, très utilisée par exemple dans les hôpitaux ou dans l'industrie alimentaire. On préfère parfois choisir l'eau déminéralisée, moins coûteuse.

Le pH de l'eau dessalé est théoriquement de 7, cependant, il est extrêmement instable car l'ajout de très faible quantité d'ions peut le changer de façon importante. Pour cette raison, laissé à l'air libre et à température ambiante, le pH de l'eau distillée est d'environ 5,45 car du CO_2 s'y dissout et se combine avec l'eau pour former de l'acide carbonique ($\text{CO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$). Les autres gaz atmosphériques conservent leur forme usuelle.

La **conductivité électrique** de l'eau dessalée est proche de celle de l'eau pure : quasiment nulle. [4]

I.4. L'acier et l'industrie

L'acier est un matériau incroyablement polyvalent et est utilisé dans une grande variété d'industries. Sa résistance, sa durabilité et sa rentabilité en font un choix attrayant pour de nombreuses applications différentes. Avec le développement des nouvelles technologies, l'acier reste un matériau fiable à usage industriel et il est probable qu'il restera pendant de nombreuses années.

Cependant, la production d'acier est un contributeur majeur aux émissions mondiales de gaz à effet de serre, et avec le besoin croissant d'atteindre les objectifs de durabilité, il est de plus en plus nécessaire de trouver des moyens de produire de l'acier plus efficacement, tout en réduisant son impact environnemental. L'utilisation de procédés de fabrication d'acier plus propres et de matériaux avancés peut aider à réduire l'impact environnemental général de la production d'acier, tout en garantissant que l'acier reste un composant important et durable du paysage industriel mondial. [5]

Parmi les métaux utilisés dans l'industrie Fertial Annaba c'est **l'acier au carbone**

I.4.1. L'acier au carbone

C'est quoi l'acier au carbone ?

Le carbone est le principal composant d'alliage de l'acier au carbone, représentant entre 0,12 et 2,0 %, tandis que les autres éléments d'alliage sont très faibles. L'augmentation de la teneur en carbone entraîne une augmentation de la résistance mécanique de l'acier par traitement thermique, ce qui entraîne une diminution de sa ductilité.

Références

[1] Livre corrosion et des surfaces d'alliages, ouvrage a été composé par HERMES science publication et achevé d'imprimer par l'imprimerie floche a MAYENNE en Juin 2002.

[2] <https://bricoleurpro.ouest-france.fr/dossier-1110-eau-demineralisee.html>

[3] <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/13916/eau-demineralisee>

[4] **Ssasfa, Ibrahim.** Ecole Doctorale Nationale en Mécanique De Construction « EDNMC ».

[5] <https://www.pexels.com/ca-es/foto/edificio-construccion-industria-patro-1117452/>.

CHAPITRE II

Phénomène de corrosion

Le phénomène de corrosion constitue l'un des défis majeurs auxquels font face les infrastructures métalliques, notamment dans les industries chimiques telles que le complexe Fertial d'Annaba. Ce chapitre vise à explorer en profondeur les mécanismes et les manifestations de la corrosion, ainsi que son impact sur les équipements et les installations industrielles.

La corrosion, souvent qualifiée de "cancer des métaux", résulte de réactions électrochimiques complexes entre un matériau métallique, un électrolyte et un environnement ambiant. Comprendre ces processus est crucial pour prévenir les dégradations, les pannes prématurées et les coûts de maintenance élevés associés à la corrosion.

Chapitre II

Phénomène de corrosion

La corrosion correspond à la détérioration d'un matériau métallique, en raison de l'influence de l'environnement. C'est le retour de la matière à son état le plus constant. En ce qui concerne le fer, par exemple, la forme naturelle stable n'est pas le métal, mais plutôt l'oxyde. C'est la raison pour laquelle une pièce en acier exposée sans protection à une atmosphère humide risque de se métamorphoser en rouille (oxyde de fer hydraté).

Selon les estimations, la corrosion entraîne la destruction d'un quart de la production mondiale d'acier par an, soit environ 150 millions de tonnes par an ou 5 tonnes par seconde. Cependant, la corrosion ne concerne pas seulement l'acier, mais touche tous les métaux, ainsi que les polymères et les céramiques. [1]. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion : Transformation de l'acier en rouille, fissuration d'un laiton en présence d'ammoniac, fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance, corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz, attaque d'un verre minéral par une solution alcaline...etc.

La corrosion est une réaction inter faciale irréversible entre un matériau et son environnement, ce qui entraîne une consommation du matériau ou une dissolution d'une composante de l'environnement dans le matériau. Les effets bénéfiques de la corrosion sont inclus dans cette définition, ainsi que l'absorption d'une partie de l'environnement sans nécessiter la consommation du matériau [2]. Par exemple, l'absorption de l'hydrogène par l'acier est perçue comme une réaction de corrosion.

II.1. Définition de la corrosion

La corrosion fait référence au processus de ronger ou d'attaquer ; cela se produit lorsqu'un réactif liquide ou gazeux agit sur un métal ou un alliage. La version la plus connue est rouille de fer exposé à l'air humide. Compte tenu des implications qu'elle a dans un large éventail de domaines d'activité humaine, elle est d'une pertinence significative. [3] La corrosion est la dégradation chimique ou électrochimique des métaux par leur environnement. En fait, c'est le phénomène qui fait revenir les métaux à leur état naturel d'oxygène, de sulfate, de carbonate..., plus stable par rapport aux environnements corrosifs, entraînant une dégradation de leurs propriétés [4].

II.2. L'importance de l'étude de corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double :

II.2.a. Le premier est économique ; il implique une variété d'installations telles que des tubes, des bacs de stockage, des échangeurs de chaleur, etc. L'impact de la corrosion distingue les pertes directes et indirectes, que nous allons examiner.

II. 2.b. Le second est la conservation, qui s'applique d'abord aux ressources métalliques dont les réserves globales sont limitées et dont la dégradation entraîne des pertes de réserves d'énergie et d'eau liées à la production et à la fabrication de structures métalliques.

II. 2.b.1. Pertes directes : Les pertes directes comprennent le coût des pièces de rechange, la main-d'œuvre, le coût de l'entretien et de l'inspection, le coût du revêtement, des inhibiteurs, etc.

- **Pertes de produits** : suite de la perforation des installations, on assiste à la perte d'eau, de pétrole, de gaz et d'autres produits...
- **Pertes de production** : Diminution du transfert de masse ou de chaleur due à l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des tuyaux.
- **Pertes par contamination des produits** : Le passage d'une petite quantité de Cu résultant d'une légère corrosion des tubes de cuivre dans une unité de fabrication de détergents peut mettre en danger tout un bain de savon

II. 2.b.2. Pertes indirectes : Ils sont extrêmement difficiles à évaluer ; ils sont liés à un manque de profit, à des pertes de production et à des pertes de productivité. [5]

II. 3. Processus de corrosion

Le phénomène de corrosion de l'acier, par exemple, se produit suivant un processus illustré par les étapes suivantes :

➤ **Etape 1** : La réaction d'oxydation du fer selon : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Chapitre II

Phénomène de corrosion

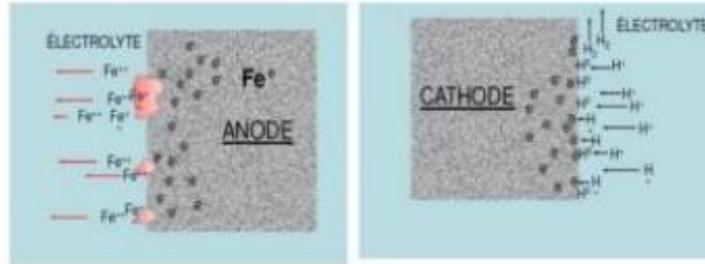
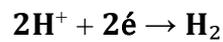


Figure II.1. Processus anodique et cathodique de la corrosion.

➤ **Etape 2 :** La réaction de réduction du proton en milieu acide :



➤ **Etape 3 :** Le transfert d'électron de l'anode vers la cathode tandis que pour les ions, les anions se déplacent vers l'anode et les cations vers la cathode comme l'illustre le schéma suivant.

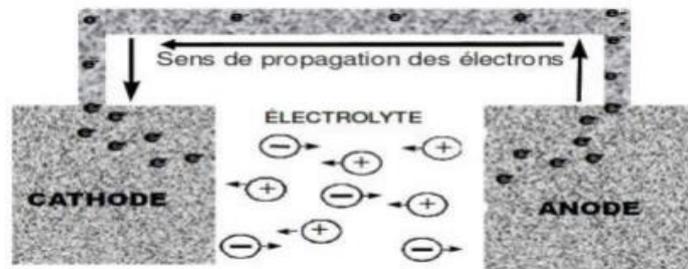


Figure II.2. Sens de propagation des ions et des électrons.

➤ **Etape 4 :** On distingue des sites anodiques et des sites cathodiques dans une cellule de corrosion.

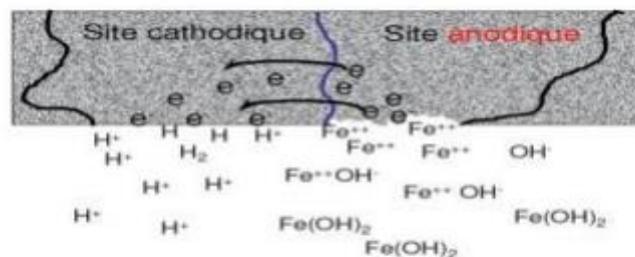


Figure II.3. La cellule de corrosion.

II.4. La réaction de corrosion

La réaction de corrosion des métaux peut être écrite de manière très générale La réaction d'oxydation d'un métal : $yM \rightarrow + n e$

M : est le métal sous forme solide,

Mn⁺ : le métal sous forme ionique au degré d'oxydation n,

n : le nombre d'électrons échangés.

On dit qu'il y a oxydation lorsqu'un métal sous certaines sollicitations électrochimiques perd des électrons, et lorsque ce métal capte dans les mêmes conditions ces mêmes électrons dans ce cas on parle de réduction.

Exemple :

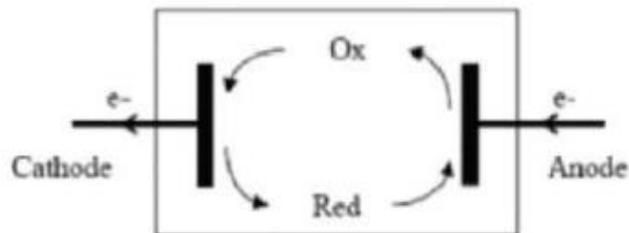
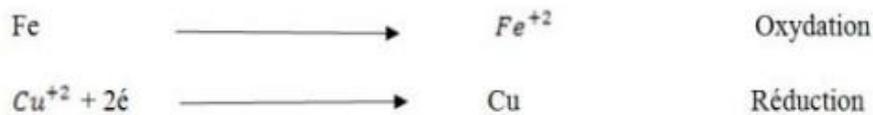


Figure II.4. Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant
(Réaction électrochimique).

II.5. Corrosion des pipelines dans l'industrie Fertial Annaba

Le Plan de Modernisation des Installations Industrielles est aujourd'hui au cœur de l'actualité et concerne plus particulièrement les canalisations, les pipelines et leurs accessoires.

En règle générale, ces derniers sont difficilement accessibles pour les opérations de contrôle car ils sont suspendus comme ce qu'on trouve dans les entreprises industrielles énergétiques ou bien ils sont souvent enterrés et difficiles d'accès et ils nécessitent parfois la mise en œuvre d'opérations lourdes telles que la mise en place d'échafaudages et l'enlèvement des protections types calorifuge de la canalisation [6].

Un système pipelines est un ensemble de sections de tuyauterie qui est clairement identifié et délimité dans l'espace. C'est un mode de transport, de matières fluides. Il peut être amené à assembler des équipements supplémentaires (vannes, robinetteries, des ballons industriels...). Il existe dans les ateliers ou les chantiers, dans les secteurs de la pétrochimie, de la construction navale ou du nucléaire. Les produits visés par ce terme sont généralement :

Le pétrole et autres hydrocarbures liquides, le gaz naturel et autres combustibles, ainsi que certains produits chimiques [7]. Un système de pipelines fait l'objet d'un plan d'inspection spécifique et est un 'item individuel' dans le programme d'inspection. La définition de systèmes de tuyauterie est donc une manière pour garder gérable de manière pratique l'inspection d'un grand nombre de tuyauteries ou bien de pipes [8].

II.6. Les catégories de corrosion

La classification de la corrosion selon la nature du milieu environnement avec lequel le matériau rentre en interaction ces phénomènes de corrosion sont généralement classés en trois grandes catégories :

II.6.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO₂.

On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :

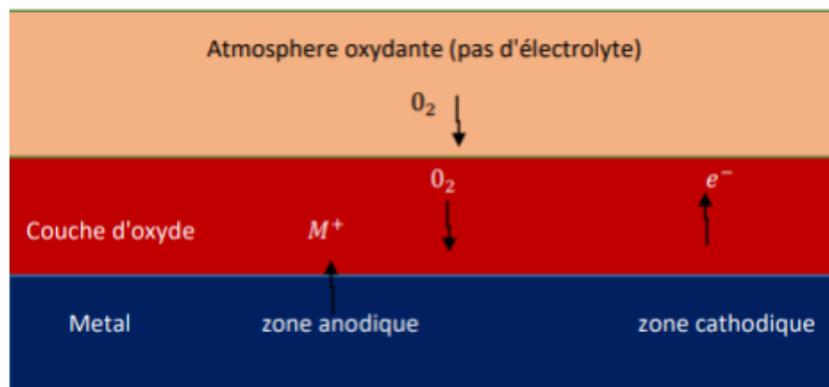
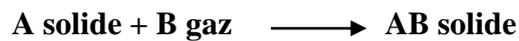


Figure II.5. Corrosion chimique.

II.6.2. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, également appelé bio-corrosion, s'apparente à tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou indirectement par leur métabolisme, soit en accélérant un processus déjà en place, soit en créant des conditions favorables à son implantation (par exemple, la production de H_2SO_4 par certains types de bactéries). [9]



Figure II.6. Corrosion bactérienne.

II.6.3. Corrosion électrochimique

Le type de corrosion le plus courant et le plus essentiel est la corrosion électrochimique, souvent appelée corrosion humide. Elle est surtout impliquée dans l'oxydation des métaux sous forme d'ions ou d'oxydes. [9]

Le terme "**corrosion électrochimique**" désigne à la fois une réaction chimique et un transfert de charge (circulation de courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (O_2 , $H_2...$), sans lequel la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dans laquelle :

- L'oxydation d'un métal est appelée réaction « **anodique** ».
- La réduction d'un agent oxydant est dite réaction « cathodique ». Dans ce type, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. [9]

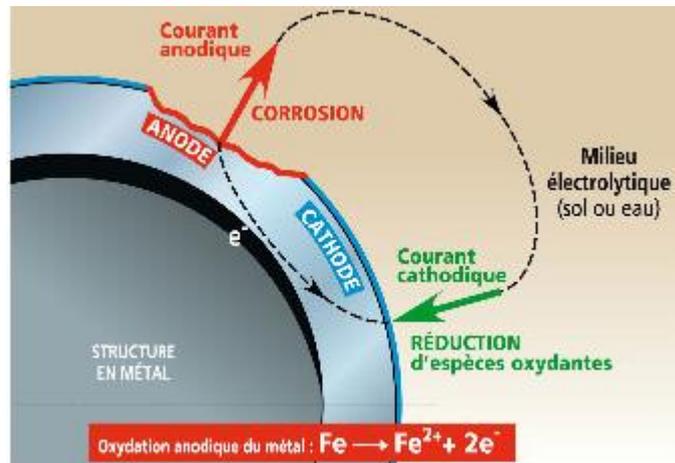


Figure II.7. Corrosion électrochimique.

II.6.3.1. Principe de la corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones anodiques sont attaquées. [10]

Un processus de dissolution du métal pourra s'amorcer suivant une réaction générale :



Selon le milieu dans lequel se produit la corrosion, c'est-à-dire selon type d'électrolyte, sa concentration en ions H^+ et sa teneur en oxygène dissous, plusieurs réactions cathodiques peuvent avoir lieu, dont voici les principales.

a. Milieu acide (pH < 7) désaéré

Evolution d'hydrogène :



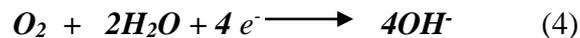
b. Milieu acide (pH < 7) aéré (contenant de l'oxygène dissous)

Réduction d'oxygène dans les solutions acides :



c. Milieu neutre ou basique (pH ≥ 7) contenant de l'oxygène dissous

Réduction d'oxygène dans les solutions neutres, alcalines :



d. Réduction d'ions métalliques

Réduction des ions d'un métal



Un tel processus électrochimique est appelé processus de transfert de charge électrique. Il est gouverné par des lois de la cinétique électrochimique. Signalons que d'autres processus peuvent également intervenir de manière importante dans des réactions d'électrodes caractéristiques de la corrosion. Parmi ces processus, citons les plus importants :

- Transport de matière
- Adsorption-désorption
- Réactions chimiques

Un système Red/Ox est caractérisé par un équilibre électrochimique :



Il est défini par deux grandeurs :

- Une densité de courant d'échange (i_0)
- Lorsque le système est à l'équilibre, le potentiel de l'électrode est donné par la formule de Nernst : Un potentiel d'équilibre E:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (\text{Eq II.01})$$

Chapitre II

Phénomène de corrosion

$$RT/nF = 0.06 \quad (\text{Eq II.02})$$

E s'exprime volts, et il est lié à la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant à la réaction (5) par l'équation II.03

$$\Delta G = nFE \quad (\text{Eq II.03})$$

E° est une constante appelée potentiel normal (standard) du métal.

- R est la constante des gaz parfaits, égale à $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T la température absolue en kelvin
- a l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur
- F est la constante de Faraday, égale à $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 1 F$
- n est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction
- $[ox]$ l'activité chimique de l'oxydant
- $[red]$ l'activité chimique du réducteur

Pour certains métaux dits "nobles", l'équilibre en présence d'eau s'établit toutefois pour des valeurs de concentration en ions M^{n+} négligeables au point que, comme nous le verrons par la suite, ces métaux sont considérés comme inattaquables par l'eau.

Exemple : Oxydation et réduction du fer

Phénomène d'oxydation: Perte d'électrons (e^-) de l'atome métallique (M)

Réaction d'oxydation:



Lieu de l'oxydation se nomme l'anode d'où le nom de réaction anodique.

Phénomène de réduction : Pour garder la neutralité électrique, les électrons libérés doivent être transférés à une autre espèce chimique => cathode (réaction cathodique).

Chapitre II

Phénomène de corrosion

En milieu acide

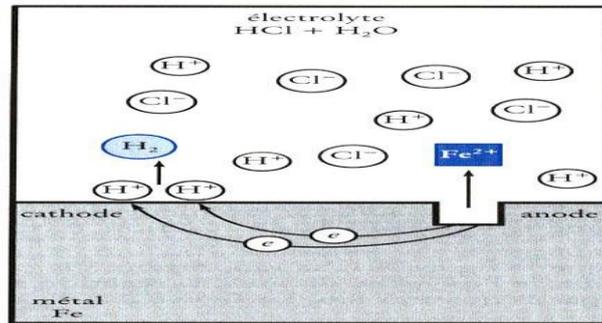


Figure II.8. Dissolution de Fe dans une solution désaérée d'acide chlorhydrique.

Réaction anodique $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Réaction cathodique $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Réaction globale $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ Dégagement de **H₂**

En milieu acide + O₂

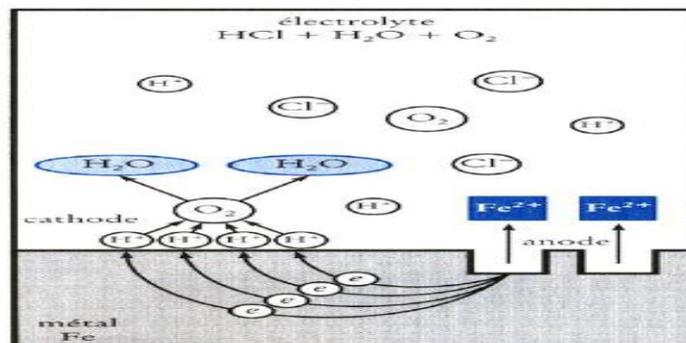
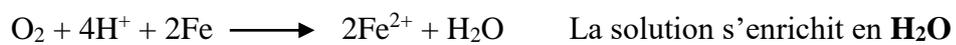


Figure II.9. Corrosion du Fe dans HCl contenant d'O₂ dissous.

Réaction anodique $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

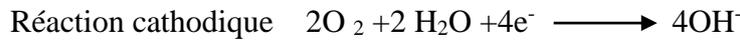
Réaction cathodique



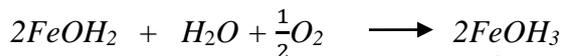
Chapitre II

Phénomène de corrosion

En milieu basique ou neutre +O₂



Hydroxyde ferreux (Instable)



Formation d'hydroxyde ferrique (= Rouille)

II.7. Paramètres de corrosion

II.7.1. Concentration du milieu

L'électrolyte agit sur les processus électrochimiques du métal d'abord par sa nature et aussi par la P, T, C, et le système hydrodynamique.

On observe un maximum de la vitesse de corrosion dans des solutions de NaCl pour une concentration en chlorures proche de celle de mer (NaCl 3%).

L'augmentation de la concentration augmente la conductivité électrique de la solution.

[11]

II.7.2. pH du milieu

En corrosion, beaucoup de réactions chimiques et électrochimiques dépendent du pH de la solution.

II.7.3. Température

Elle augmente la vitesse de corrosion (industriellement, on considère qu'une augmentation de 10 à 20°C peut doubler cette vitesse). De plus, une température élevée favorise la diffusion du dioxygène, permettant une meilleure alimentation en oxydant de la zone corrodée. Cependant, la solubilité du dioxygène est plus faible à haute température, limitant cet effet.

II.7.4. Micro-organismes

Tout matériau en contact avec un milieu biologiquement actif est susceptible d'être victime de la Corrosion Influencée par les Micro-organismes. En réalité, les micro-organismes n'utilisent quasiment jamais les matériaux comme une source de nutriments mais modifient, de façon drastique de par leur métabolisme, la physico-chimie à l'interface matériau-environnement (pH, concentration en oxygène, concentration de composés chimiques, etc.), créant les conditions à l'origine de la corrosion. Les micro-organismes peuvent donc être considérés comme des catalyseurs de phénomènes de nature électrochimique, correspondant à des typologies de corrosion précises (pile d'aération différentielle, couplage galvanique, etc.). Ils influencent également les produits de corrosion (par réduction ou oxydation), pouvant ainsi modifier leurs propriétés protectrices. -les champignons -les algues -les bactéries -les protozoaires.

II.7.5. Vitesse d'écoulement

Le mode d'écoulement de l'électrolyte (écoulement laminaire ou turbulent), ainsi que sa vitesse, exercent également une influence sur la vitesse de corrosion du métal. Plus la vitesse d'écoulement du liquide corrosif est grande, moins la polarisation de diffusion à la cathode est importante. Quand la vitesse de l'écoulement est très grande, deux nouveaux modes de corrosion peuvent apparaître :

Usure mécanique

- ✓ La corrosion par érosion-Corrosion
- ✓ La corrosion par cavitation hélices des bateaux, aubes de turbines, pompes.

II.7.6. Teneur en oxygène dissous

Le rôle de l'oxygène dans le processus de corrosion est double :

- Dépolariser les microcathodes
- Oxyder les produits de corrosion.

Il est un facteur déterminant dans le mécanisme de corrosion.

II.7.7. Noblesse du matériau

Le produit de corrosion est un solide insoluble, susceptible de protéger le métal. La passivation n'est observée que lorsque le produit de corrosion isole parfaitement le métal du réactif.

- ✓ La corrosion se développe à la surface.

Donc la surface joue un rôle capital dans la corrosion et la protection des métaux. On les divise en 04 groupes principaux : Caractéristiques cristallographiques, chimiques, physico – chimiques, micro géométriques.

II.8. Types de corrosion

II.8.1. Corrosion généralisée

C'est le phénomène de corrosion le plus fondamental et le plus connu. Il se produit en présence d'un environnement homogène (pas de gradients de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal présente un comportement suffisamment homogène vis-à-vis de cet environnement.

Cette homogénéité de comportement pourrait être attribuable à une homogénéité matérielle inhérente à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, ou au manque de sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts. Le taux de corrosion exprimé en tonnes de perte de masse par unité de surface et de temps (après desquamation dans l'oxygène adhérent) ou par l'épaisseur du métal corrodé en fonction du temps. [10]



Figure II.10. Corrosion généralisé

II.8.2. La corrosion localisée

Une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. En pratique, la corrosion localisée est causée par l'hétérogénéité du matériau (**présence de micro-piles**) ou par l'environnement. La perte de masse ou la réduction d'épaisseur ne sont pas des indicateurs de cette forme de corrosion. Des observations et des mesures métaboliques et électrochimiques sont nécessaires. [9]

II.8.3. Corrosion par crevasses

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériaux isolants, etc.

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres.

▪ Mécanismes

Considérons une pièce de Fe plongée dans l'eau de mer (EDM). Les 2 réactions suivantes intéressent initialement, toute la surface.

Oxydation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^{-}$

Réduction : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{OH}^{-}$ (Il y a conservation des charges électriques).

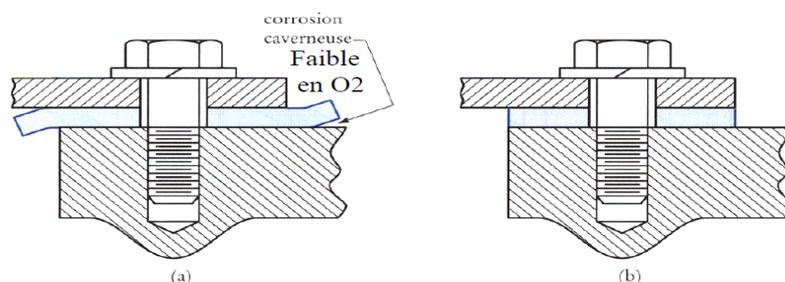


Figure II.11. Corrosion par crevasse.

Chapitre II

Phénomène de corrosion

Après un court intervalle de temps, l'oxygène à l'intérieur de la crevasse est épuisé à cause de la restriction de la convection, mais la dissolution du métal continue à l'intérieur de la crevasse, tandis qu'à l'extérieur, l'oxygène continue à se réduire. L'excès de charges positives Fe^{+2} dans la crevasse est balancé par la migration de Cl^- qui diffusent plus rapidement que OH^- . On a concentration dans la crevasse de chlorures de fer qui subissent une hydrolyse.



C'est une zone acide qui peut tomber à $pH = 2$ et qui accélère la corrosion à l'intérieur de la crevasse. A l'extérieur de la crevasse on a une zone protégée à tendance alcaline.

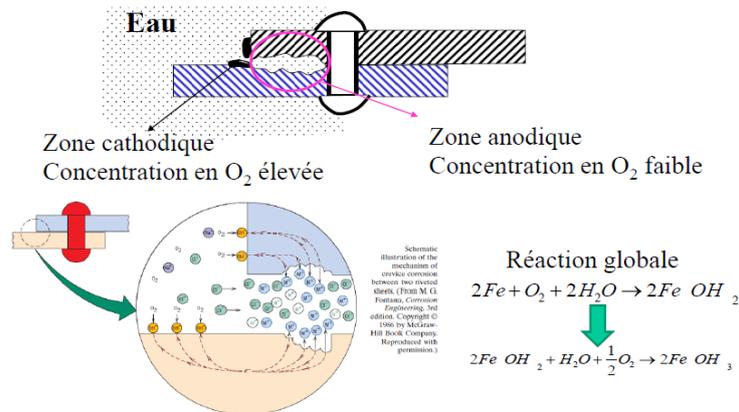
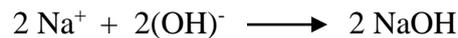


Figure II.12. Mécanisme de corrosion par crevasse.

Les contacts entre des surfaces supposées planes produisent des interstices très étroits, dont la profondeur peut être de plusieurs millimètres, mais dont l'épaisseur est de l'ordre de 1/100 mm seulement. Il n'y a alors aucun renouvellement possible de la solution emprisonnée dans l'interstice, ni par convection ni même par diffusion.

II.8.4. Corrosion filiforme

Ce type particulier de corrosion par crevasse se produit sous des films protecteurs. Celui qui se développe sous le revêtement (vernis ou laque) des boîtes des conserves exposées en atmosphère humide en est l'exemple le plus classique. Il se présente sous forme d'enchevêtrements de filaments rectilignes plus ou moins colorés. Le mécanisme basé sur une propagation rapide et surtout rectiligne de la crevasse n'est pas complètement élucidé. Ce problème est peu important du point de vue résistance chimique ou mécanique, mais par son aspect inesthétique, il constitue l'un des problèmes majeurs de l'industrie des conserves alimentaires. On peut l'éliminer en maintenant les pièces en atmosphère sèche (cette forme de corrosion ne se développe que si l'humidité relative est supérieure à 65%) ou en employant les laques imperméables à l'eau.

II.8.5. Corrosion par piqûres

Contrairement à la corrosion cavernueuse, la corrosion par piqûres ne présente plus aucun déterminisme local.

Comme toute corrosion localisée, elle correspond bien sûr à la constitution d'un couple galvanique stable entre une petite anode et une grande cathode. Toutefois, ce couple résulte ici d'une stabilisation spontanée à partir d'une réaction en chaîne bouclée :

Corrosion → produits de réaction → corrosivité → corrosion.

Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation des tôles même épaisses. L'hétérogénéité de la surface est due à des défauts du film passif qui favorisent la mise à nu locale du métal, il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode. Les défauts du film passif ont pour origine la présence d'inclusions dans le métal d'ions agressifs tels que les chlorures provenant de la solution et absorbés à la surface métallique ou une cause extérieure liée à l'utilisation du matériau (rayures). La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piqûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peut favoriser la corrosion par piqûre (**Fig II.13**)

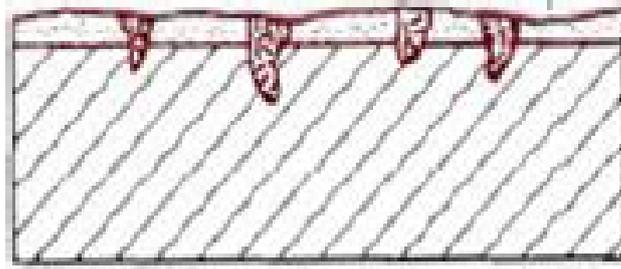


Figure II.13. Corrosion par piqûres.

L'électrolyse des ions M^{+n} conduit à la formation d'ions H^+ qui acidifient le milieu en fond de piqûres (favorisent l'attaque). La corrosion par piqûres dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu et de l'agitation du bain et de la température. La pureté du matériau a une grande importance dans la résistance à la corrosion.

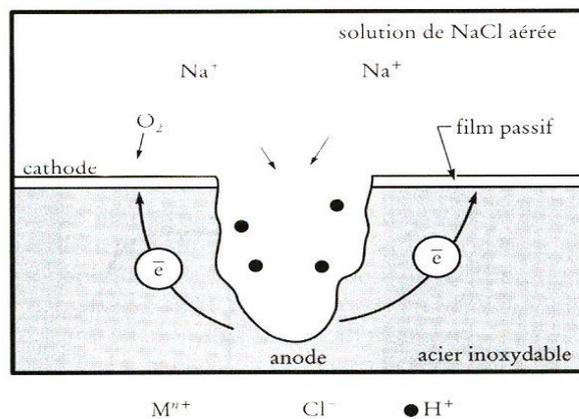


Figure II.14. Mécanisme de corrosion par piqûres.

II.8.6. Corrosion galvanique

Peut apparaître à partir d'hétérogénéités locales :

- de constitution (composition hétérogène, précipitation...)
- de structure (microstructure fine, soudure...)
- mécanique (contrainte)
- de surface (rayures, polissage...).

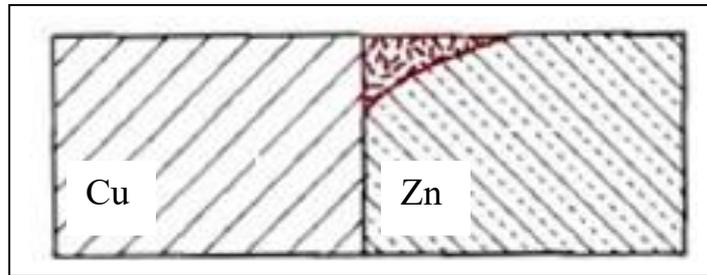


Figure II.15. Corrosion galvanique.

Entre deux métaux différents plongés dans un électrolyte, existe une différence de potentiel. Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit. Le métal **le moins noble** (potentiel de dissolution le moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode (**Fig.II.15**).

Au passage, il faut préciser que cette notion de dommage est liée à l'intensité du courant de couplage rapportée à l'aire anodique. Le rapport anode/cathode est alors un élément déterminant du risque.

Pour un même couple acier au carbone/acier inoxydable dans l'eau de mer, on peut ainsi avoir des situations diamétralement opposées :

- Une petite instrumentation en acier inoxydable sur une grande structure en acier se trouve en situation implicite de protection cathodique, mais la grande structure en acier n'en souffre aucunement ;
- Un petit boulon en acier malencontreusement égaré sur une grande structure en acier inoxydable peut disparaître en quelques mois, et il ne protégera même pas l'acier inoxydable pour autant.

Enfin, la différence de potentiel libre entre deux métaux isolés ne préjuge, en aucun cas, du risque effectif de corrosion galvanique lors d'un couplage. Cette différence représente en effet la tension de la pile en circuit ouvert, alors que la corrosion galvanique est la conséquence du courant de cette pile en court-circuit.

II.8.7. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une micro-fissure, alors la surface ne présente aucune altération. La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible.

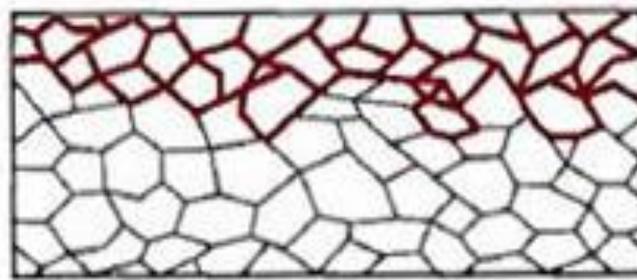


Figure II.16. La corrosion inter-granulaire.

La présence des carbures dans les alliages, favorise la corrosion inter-granulaire surtout dans le cas des aciers inoxydables du type 18-10 (18 % Cr, 10 % Ni).

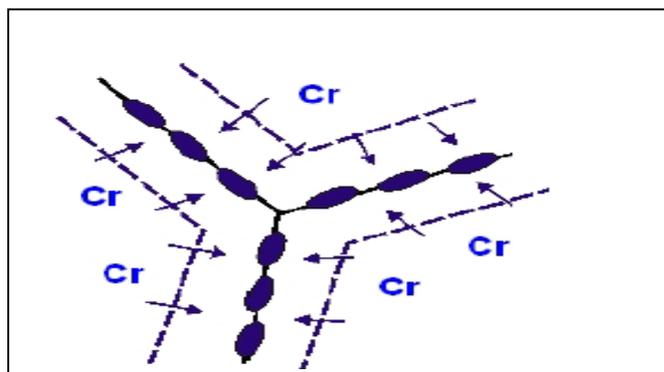


Figure II.17. Aspect schématique d'une structure austénitique déchromée par la précipitation de carbures complexes riche en chrome.

II.8.8. Corrosion sélective

Ce mode de corrosion consiste en la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage.

II.8.9. Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide. Le frottement et l'usure provoquent l'apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, surtout les métaux mous (Cu, Pb,...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (Al, aciers inox,...).

La turbulence, la collision, le couplage galvanique détruisent les films protecteurs donc vitesse de corrosion accrue sur des matériaux. En régime d'écoulement laminaire, la vitesse d'écoulement du fluide a un effet variable selon le matériau considéré.

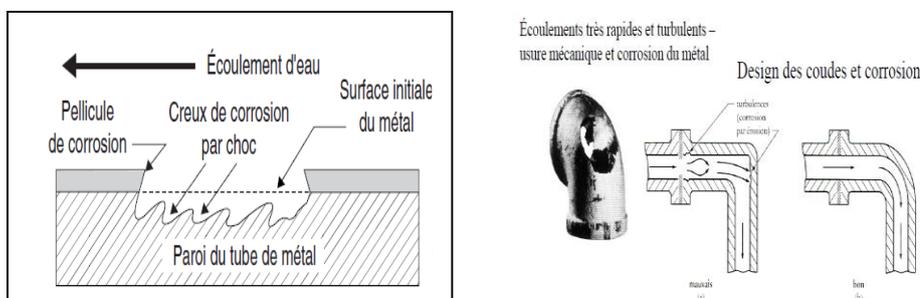


Figure II.18. La corrosion-érosion.

II.8.10. Corrosion-cavitation

Forme d'érosion, provoquée par l'implosion de bulles de vapeur sur une surface métallique, qui se produit dans les turbines hydrauliques, pompes etc.

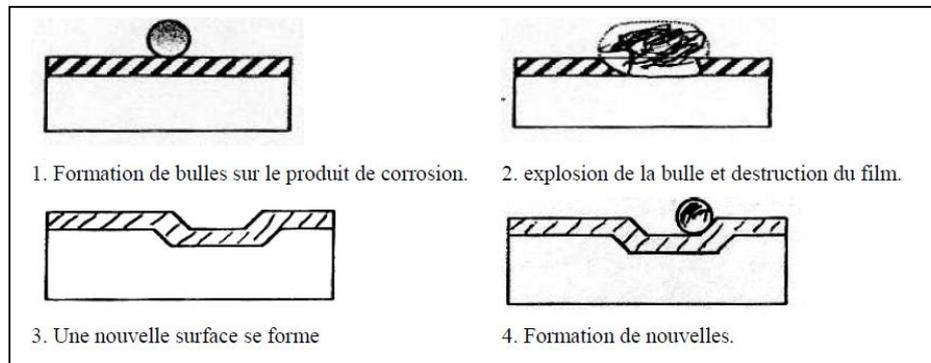


Figure II.19. Représentation schématique de quelques étapes dans le processus de cavitation.

La circulation d'un liquide à grande vitesse le soumis à des variations de pression (turbines hydrauliques, pompes, hélices), cela crée par vaporisation de fluide dans les zones de dépression sur la surface métallique en contact, des bulles ou poches de vapeur.

- Celles-ci se condensent sous l'effet d'une augmentation de pression.
- Les implosions successives résultant de ces vagues de pression et dépression alternées se traduisent par un intense martelage de la surface conduisant à des déformations plastiques locales, à la destruction du film protecteur superficiel.

II.8.11. Corrosion sous contrainte

Elle se produit sous l'action simultanée de contraintes et d'un milieu corrosif. Elle provoque la fissuration inter-granulaire ou trans-granulaire du métal, souvent sous forme ramifiée. Elle provoque la fissuration inter-granulaire ou trans-granulaire du métal, souvent sous forme ramifiée (**Fig.II.20**).

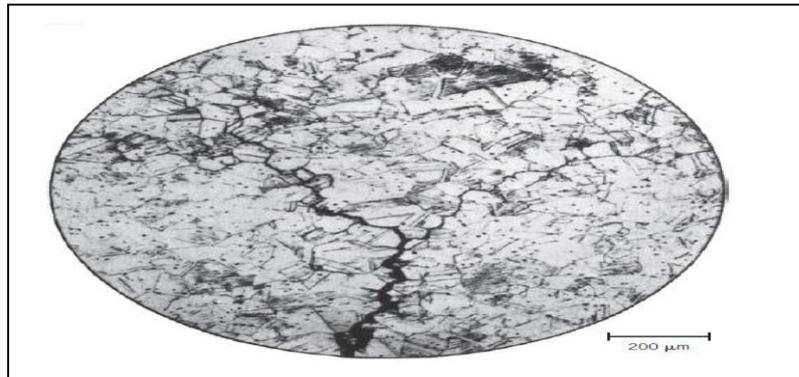


Figure II.20. Corrosion sous contrainte (type inter-granulaire).

Références

- [1] Corrosion/Prévention/avil2020/IAP-Ecole-Département-Sontrache.
- [2] **J.P Bailon et I.M Darlot**, Presses Internationales polytechnique troisième Edition **2000**.
- [3] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/corrosion/%23i0>
- [4] **G.Daфин, J.Talbot**. HAL « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière ». 1ère partie Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le lait, INRA édition. pp 375-398. **1971**.
- [5] **B. Laidi**, « étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin», Mémoire de magister, Université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, **2008**.
- [6] **C. Amsellem, J. F. Sanchez, R. Edery, et L. Martin**, « Racleur instrumenté ultrasons pour contrôle en ligne des pipelines de diamètres 6 » / 8 ”,” Journées cofrend, pp. 2–9, **2011**.
- [7] Code, Tuyauteur industriel. ROME (France) H2914.
- [8] Livre. « Outil d'inspection Maîtrise de la dégradation des enveloppes ». Septembre **2014**.
- [9] **H. Bensabra** Cours de corrosion et protection des matériaux. Université de Jijel. **2016**.
- [10] **S. Bensaada**, Cours de corrosion: Eddition : 2, 09.5267, **2011**.

CHAPITRE III

Matériels et techniques expérimentales électrochimiques

Les expériences électrochimiques constituent une approche fondamentale pour étudier les mécanismes de corrosion et évaluer les performances. Dans ce chapitre, nous explorerons les différentes méthodes électrochimiques telles que la polarisation, l'impédance électrochimique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode gravimétrique qui permettent de comprendre les réactions électrochimiques à l'interface métal/environnement et déterminer la vitesse de corrosion.

III.1. Préparation des échantillons

III.1.1. Origine des échantillons

Les éprouvettes utilisées pour la réalisation de cette étude, sont celles de l'acier au carbone de nuance A37, employé pour la fabrication des pipelines de fluides. Nous l'avons récupéré du tronçon de la ligne après inspection de la station STP (direction SONATRACH FERTIAL SPA). Sa mise en service date de l'année 1986, à partir duquel, nous avons préparé nos échantillons.

III.1.2. Préparation des surfaces

Pour préparer les subjectiles, nous les avons découpés en plusieurs morceaux sous forme de parallépipède pour faciliter leurs manœuvres pendant les essais (**Fig III.1**), de telle façon à obtenir la surface utile d'environ 1cm². Avant la mise en expérience, les échantillons ont été enrobés dans une résine inerte chimiquement. Pour mettre à nu la surface de travail, nous avons poli mécaniquement les électrodes avec l'appareil de polissage et le papier abrasif de granulométrie variable, de grade progressif de 60 jusqu'à 4000 permettant d'affiner progressivement leur état de surface pour que ça ressemble presque à un miroir, ensuite pour les dégraisser, nous les avons rincés à l'acétone puis à l'eau distillée et séchés sous air.

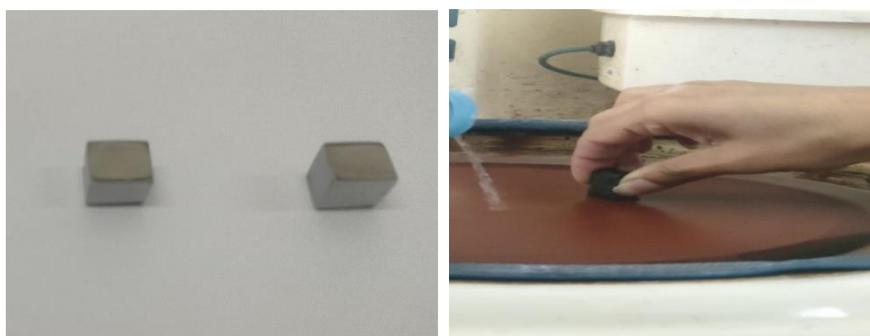


Figure III.1. Pièces découpées puis polies par papiers abrasifs.

III.1.3. Composition chimique du matériau d'étude

La composition chimique a été déterminée par analyse **fluorescence X** à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X-ray cette technique consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, ce qui provoque l'émission de rayonnement fluorescent caractéristique des éléments présente dans l'acier, permettant ainsi leur identification.

Cette méthode utilisée pour obtenir une analyse complète de la composition chimique de l'acier au carbone A37. Il est recommandé de consulter un laboratoire d'analyse spécialisé pour effectuer ces tests. Les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.1**

La masse volumique : 7,8 Kg/dm³

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier au carbone A37 avec le pourcentage des éléments

Eléments	Pourcentage des éléments (%)
C Carbone	0.17
Mn Manganèse	1.40
P Phosphore	0.045
S Soufre	0.045
N Azote	0.009
Fe Fer	Le reste

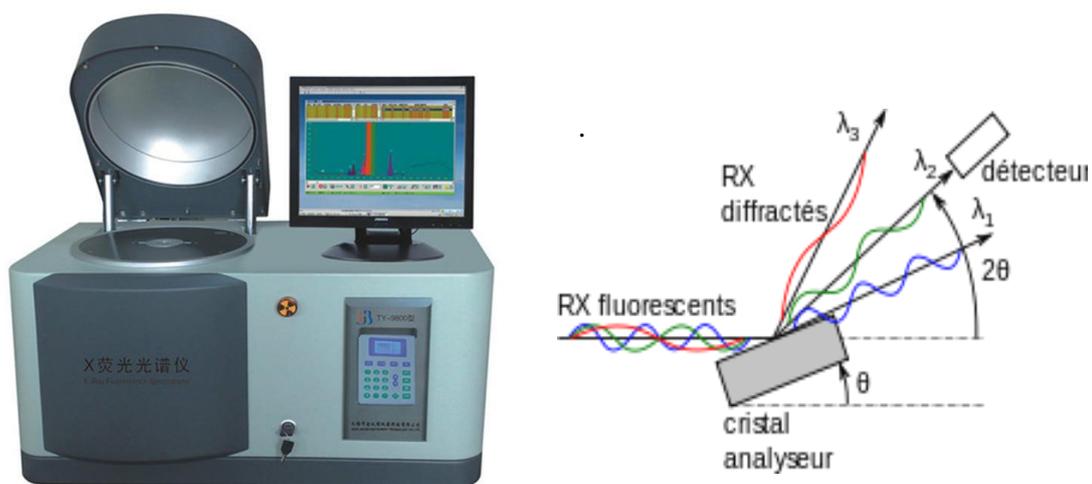


Figure III.2. Spectromètre de fluorescence X

III.1.4. Microstructure du matériau

Pour mettre en évidence les microstructures d'échantillons, nous avons procédé à un examen métallographique sur un microscope optique de type **NIKON ECLIPS LIVISON (Fig III.3.a)**

relié à un PC et équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand nombre de photos des différentes microstructures avec différents grossissements allant de 50 μm jusqu'à 500 μm , L'observation a été faite sur des échantillons déjà préparés, comme il a été montré dans **(Fig III.3.b)**.

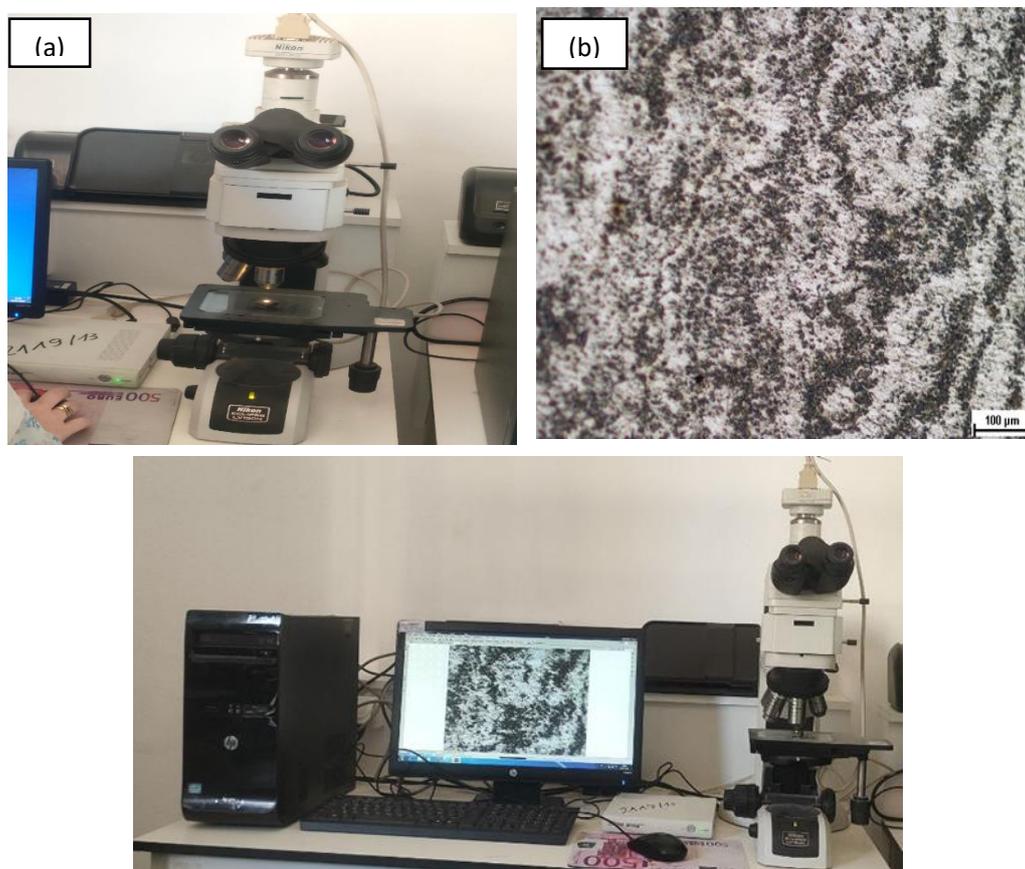


Figure III.3. (a) Microscope optique de type OPTIKA. (b) Microstructure de la surface d'acier au carbone après le polissage

III.2. Caractérisation des milieux

Une eau est dite agressive quand elle présente une aptitude à corroder ou dissoudre les matériaux des canalisations et des autres éléments constitutifs des réseaux et systèmes d'alimentation en eau potable. Pour cette raison certains facteurs doivent être surveillés.

III.2.1. Composition chimique des milieux

III.2.1.1. L'eau de mer : La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité (**Fig III.4**), c'est-à-dire leur teneur globale en sels (Chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates).

La salinité moyenne de l'eau de mer est de l'ordre de 35g/L, cependant cette valeur varie fortement selon les régions et la saison : Mer Baltique : 7g/L, Mer méditerranée : 37 à 39g/L, Golfe persique : 40 à 70g/L, Mer morte : 270g/L.

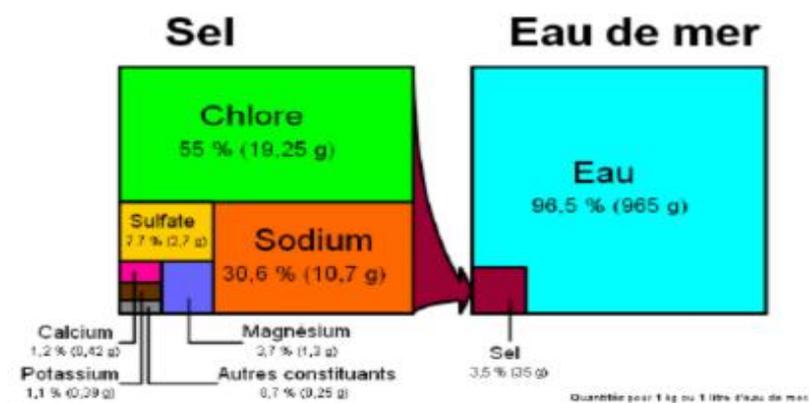


Figure III.4. Répartition de la composition pour 1kg ou 1litre d'eau de mer

III.2.1.2. L'eau Dessalée

Après le processus de dessalement de l'eau de mer, la composition chimique de l'eau dessalée est principalement de l'eau pure (H₂O), avec une très faible concentration en sels dissous. En général, la plupart des méthodes de dessalement visent à éliminer efficacement les sels, les minéraux et autres impuretés de l'eau de mer, produisant ainsi de l'eau dessalée propre à la consommation humaine ou à d'autres usages.

Cependant, de petites quantités de sels et d'éléments résiduels peuvent subsister dans l'eau dessalée, en fonction du processus spécifique de dessalement utilisé. Ces résidus peuvent inclure des traces de chlorure de sodium (NaCl) ou d'autres sels dissous, bien que leur concentration soit généralement très faible et bien en dessous des niveaux présents dans l'eau de mer non dessalée. En outre, la composition chimique précise de l'eau dessalée peut varier en fonction du type de technologie de dessalement utilisée et des paramètres de traitement spécifiques.

Les concentrations en sels dissous dans l'eau dessalée après le processus de dessalement sont généralement très faibles, souvent mesurées en parties par million (ppm) ou en milligrammes par litre (mg/L)

Tableau III.2. Composition chimique de l'eau dessalée avec la concentration des composants en parties par million

Les composants	La concentration
Chlorure de sodium (NaCl)	< 10 ppm
Sulfate de magnésium (MgSO ₄)	< 2 ppm
Sulfate de calcium (CaSO ₄)	< 1 ppm
Potassium (K)	< 1 ppm
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	< 1 ppm

III.2.1.3. L'eau déminérée

L'eau déminéralisée, ne contient vraiment aucun élément, mis à part l'oxygène et l'hydrogène.

III.2.1.4. L'eau de robinet

Eau de robinet Représentative d'un environnement d'utilisation courante, cette eau peut également contenir des minéraux et des additifs pouvant influencer la corrosion.

Tableau III.3. Composition chimique de l'eau de robinet.

Constituants chimiques	Concentration en mg/L
Chlorure (Cl ⁻)	20.15 mg/L
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	16.98 mg/L
Calcium (Ca ²⁺)	63.5 mg/L
Magnésium (Mg ²⁺)	23.2 mg/L
Sodium (Na ⁺)	11.25 mg/L
Potassium (K ⁺)	7 mg/L
Carbonate (CO ₃ ²⁻) et bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	46.01 mg/L
Fluorure (F ⁻)	1 mg/L
Nitrate (NO ₃ ⁻)	10 mg/L
Manganèse (Mn)	0.1 mg/L

Ces valeurs sont données à titre indicatif et peuvent varier selon les normes de qualité de l'eau locales et les spécificités de chaque système de distribution d'eau en Algérie.

III.2.2. PH des milieux

L'agressivité de l'eau fait référence à capacité à corroder ou à dissoudre les matériaux avec lesquels elle entre en contact. Le pH de l'eau est un facteur clé qui influence son agressivité.

Il est bien connu que le pH des eaux peut varier en fonction de plusieurs facteurs, notamment les sources de l'eau et les processus chimiques qui s'y produisent.

En général, le pH des eaux naturelles varie entre 6,5 et 8,5, ce qui est considéré comme légèrement acide à légèrement basique sur l'échelle de pH.

Tableau III.4. Les variations de pH des milieux.

Les milieux	pH
Eau de mer	5.8
Eau dessalée	6.1
Eau déminée	7
Eau de robinet	7.44



Figure III.5. pH mètre

III.3. Dispositif expérimental pour l'étude électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques a été réalisée au sein du laboratoire de corrosion dans la métallurgie, est un GAMRY INSTRUMENT référence 600+, type radiomètre reliée avec ordinateur, associé au logiciel EC-Lab comme il est illustré sur la **figure III.5**. La composition du montage expérimental utilisé pour l'étude des phénomènes électrochimiques.

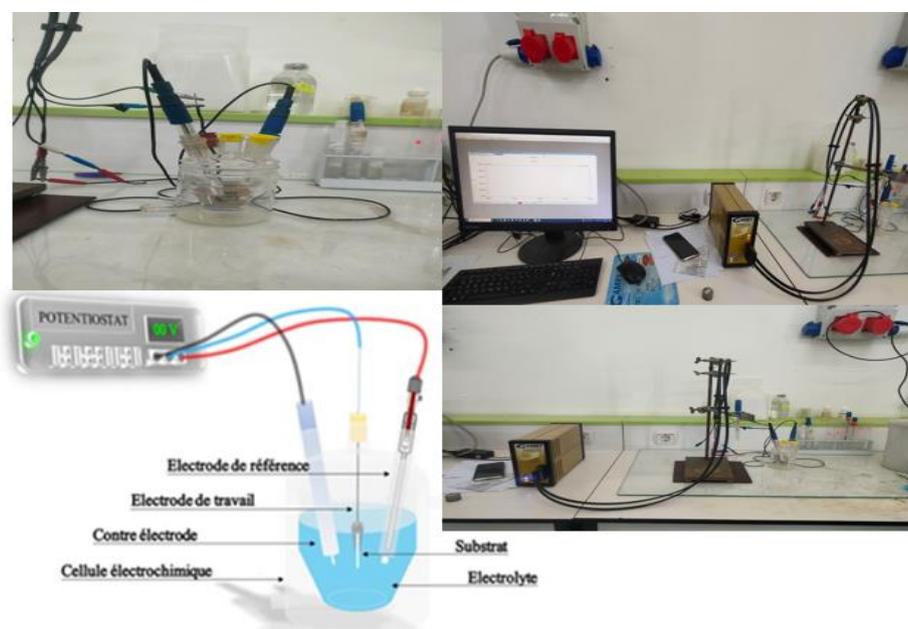


Figure III.6. Dispositif Expérimental pour les mesures électrochimiques

III.3.1. Potentiostat

Un potentiostat est un dispositif électronique utilisé en électrochimie pour contrôler la différence de tension entre une électrode de travail et une électrode de référence, tout en mesurant le courant résultant. Il s'agit d'un outil essentiel pour étudier divers processus tels que la corrosion, l'électrodéposition, la caractérisation des batteries et le développement de capteurs.

III.3.2. Générateur

Qui génère une différence de potentiel électrique pour alimenter une réaction électrochimique. Pilote permettant la variation linéaire du potentiel en fonction du temps.

III.3.3. Cellule électrochimique à trois électrodes

Système utilisé en électrochimie pour étudier les réactions électrochimiques. Elle se compose de trois électrodes distinctes : une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire (ou contre-électrode). Ce type de configuration permet de contrôler précisément le potentiel électrique appliqué à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, tout en permettant le passage du courant grâce à l'électrode auxiliaire. Ce dispositif est largement utilisé pour des expériences de voltamétrie et d'autres études électrochimiques.

III.3.3.1. Electrode de travail

L'une des trois électrodes d'une cellule électrochimique à trois électrodes. Elle est principalement responsable de l'interaction avec l'échantillon ou la solution électrolytique dans une expérience électrochimique. L'électrode de travail est l'endroit où se déroulent les réactions électrochimiques que l'on souhaite étudier. Elle peut être fabriquée à partir de divers matériaux, tels que le platine, l'or, le carbone vitreux, ou d'autres matériaux spécifiques en fonction de l'application. L'électrode de travail est connectée au circuit externe où le potentiel électrique est appliqué et où le courant est mesuré.

Une préparation spécifique des électrodes de la surface utile de 1 cm^2 a été effectuée. Les échantillons ont été connectés avec un fil en cuivre N5 (**Fig III.7**) puis enrobés avec une résine inerte chimiquement. Une fois enrobé, l'échantillon sera poli avec du papier abrasif de différentes granulométries : 80 jusqu'à 4000 suivi du nettoyage utilisant l'acétone et l'eau distillée pour obtenir un meilleur état de surface.



Figure III.7. Electrode de travail

III.3.3.2. Électrode de référence

Elle est utilisée comme point de référence pour mesurer et contrôler le potentiel électrique dans une expérience électrochimique. Contrairement à l'électrode de travail, l'électrode de référence est généralement inerte et possède un potentiel électrique constant et connu par rapport auquel le potentiel de l'électrode de travail est mesuré. Les électrodes de référence les plus couramment utilisées comprennent l'électrode au calomel saturé (SCE), l'électrode à hydrogène standard (SHE) et l'électrode à électrolyte de chlorure d'argent (Ag/AgCl).

III.3.3.3. Électrode d'auxiliaire

Également appelée contre-électrode son rôle principal est de permettre le passage du courant électrique nécessaire à l'accomplissement des réactions électrochimiques.

III.3.4. Les logiciels utilisés

III.3.4.1. EC-Lab

EC-Lab est un logiciel conçu pour contrôler tous les potentiostats et galvanostats Bio-Logic, qu'ils soient uniques ou multi-canaux, et compatible avec toutes les technologies matérielles de Bio-Logic.

Il permet de gérer les données provenant de diverses technologies matérielles et d'enregistrer les données à partir d'équipements de laboratoire tels que des QCM, des RRDE ou des chambres thermostatiques. EC-Lab offre la possibilité de créer jusqu'à 100 séquences uniques, de contrôler plusieurs potentiostats, d'accéder à distance aux instruments, de synchroniser, de grouper et d'empiler plusieurs canaux de l'unité. Le logiciel prend en charge les systèmes d'exploitation Windows XP, 7, 8, 10 et 11 dans leurs versions 32 bits. Il est développé par Bio-Logic Science Instruments et est disponible en téléchargement gratuit [1].

III.3.4.2. L'origine

L'utilisation d'Origin Pro 2019b 64 Bit offre une gamme étendue de fonctionnalités pour l'analyse de données et la création de graphiques. Ce logiciel permet aux utilisateurs de se connecter à Origin depuis LabVIEW, d'étendre les fonctionnalités d'analyse et de graphiques en installant des applications gratuites, et de protéger les projets avec des mots de passe. De plus, les utilisateurs peuvent personnaliser leurs expériences en programmant avec Python, LabTalk, et Origin C. Python offre un environnement intégré pour exécuter du code Python, tandis que LabTalk est un langage de script natif à Origin, idéal pour des opérations simples. Origin C, basé sur ANSI C, permet de créer et d'accéder à des fonctionnalités personnalisées. En résumé, l'utilisation d'Origin Pro 2019b 64 bits en français offre une plateforme puissante pour l'analyse de données et la visualisation graphique, avec des options de personnalisation avancées [2].

L'Origin est le logiciel d'analyse de données et de création de graphiques privilégié par plus d'un million de scientifiques et ingénieurs dans les secteurs commerciaux, académiques et les laboratoires gouvernementaux à travers le monde. Origin offre une interface conviviale pour les débutants, associée à la capacité d'effectuer des personnalisations avancées à mesure que vous devenez plus familier avec l'application.

Les graphiques et les résultats d'analyse dans Origin peuvent être automatiquement mis à jour en cas de modification des données ou des paramètres, vous permettant de créer des modèles pour les tâches répétitives ou d'effectuer des opérations en lot depuis l'interface utilisateur, sans avoir besoin de programme [3].

III.4. Méthodes électrochimiques stationnaires

Les essais électrochimiques sont des méthodes utiles pour estimer les risques de corrosion.

III.4.1. Potentiel d'abondant

Ce potentiel est exprimé en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E_0 = 0$ V). Il est utilisé pour déterminer la spontanéité et la direction des réactions d'oxydoréduction dans une cellule électrochimique pourrait ; donc signifier la capacité ou la possibilité d'avoir une grande quantité ou un excès de quelque chose [4]. Cependant, il est possible qu'il y ait une erreur de syntaxe ou de formulation dans l'expression.

La mesure du Potentiel d'abondant ou l'OCP (Open Circuit Potential) est une technique électrochimique qui permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail au cours des 30 minutes d'immersion. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau et une électrode de référence [5]. La valeur et le signe du potentiel dépendent de l'acier au carbone A37 au contact des milieux.

III.4.2. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation E-i peuvent être tracées pour obtenir des informations qualitatives sur le comportement électrochimique du matériau dans un milieu spécifique, sans cependant pouvoir le quantifier. Cependant, il reste un passage indispensable et des informations utiles pour déterminer les différentes zones qui traversent la surface métallique à la fonction du temps.

Certes, c'est une méthode rapide et stationnaire, mais elle est assujettie à caution en raison de la négligence de la résistance de l'électrolyte, mais elle est encore largement utilisée pour l'étude des phénomènes de corrosion.

La mesure du potentiel de corrosion appelé aussi potentiel à courant nul, permet de détecter les zones (corrodées, passivées, etc...) d'un matériau. Les courbes potentiodynamiques courant potentiel ont été tracées dans un domaine de potentiel de -1 V à 0,4 V avec une vitesse de balayage de 1 mV. S⁻¹.

III.4.2.1. Méthode de Tafel (extrapolation)

Le nombre de moles d'atomes réagissant sur la surface d'une électrode de travail par unité de temps est connu sous le nom de vitesse d'une réaction chimique. Cependant, cette quantité peut être difficile à apprécier directement. En ce qui concerne les réactions électrochimiques, qui impliquent un transfert de charges, la vitesse de réaction en termes d'équivalent de courant est exprimée par **formule III.1** [6].

$$I_{\text{corr}} = z.F.v \quad (\text{Eq III.1})$$

I_{corr} : la densité de courant de transfert de charges (A.m⁻²),

z : la valence du métal, F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹),

v : la vitesse de réaction (mol.s⁻¹ .m⁻²).

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction représentative de la dissolution d'un métal (**Eq III.2**).



v_a et v_c : les vitesses de réaction anodique et cathodique. Tapez une équation ici.

A ces réactions, correspondent les densités de courant anodique et cathodique, i_a et i_c respectivement. La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par ($v = v_a - v_c$)

ou encore, en termes de densité de courant : $i = i_a - i_c$

Chapitre III

Matériels et techniques expérimentales électrochimiques

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant global I (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique (oxydation) et cathodique (réduction), soit $|v_a| = |v_c|$

Ou $|i_a| = |i_c| = |i_a|$ (I est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre). Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini précédemment par la relation de Nernst. Pour une solution diluée (sol humidifié), on peut considérer l'activité de l'ion métallique en solution égale à sa concentration ($aM^{z+} = [M^{z+}]$) et l'activité du métal égale à 1, dans ce cas l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (\text{Eq III.3})$$

Hors d'équilibre ($E \neq E_{rev}$), les cinétiques des réactions anodique et cathodique ne sont plus égales, car l'écart à l'équilibre modifie de façon différente chacune de leurs énergies d'activation (ΔG_0^*). Une surtension anodique ($\eta = E - E_{rev} > 0$) diminue l'énergie d'activation de la réaction anodique et augmente celle de la réaction cathodique, ce qui a pour conséquence un courant résultant positif.

A l'opposé, une surtension cathodique ($\eta = E - E_{rev} < 0$) induit un courant résultant négatif.

Dans ces conditions la densité du courant total de réaction est donnée par l'équation générale de Butler-Volmer:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{rev})\right] - \exp\left[\frac{-1(1-\alpha)n F}{RT} (E - E_{rev})\right] \right\} \quad (\text{Eq III.4})$$

Où α est appelé coefficient de transfert de charge. Il représente approximativement le positionnement du complexe activé entre la surface du métal et le plan externe de Helmotz [7].

Chapitre III

Matériels et techniques expérimentales électrochimiques

Pour une surtension suffisamment élevée ($\eta = E - E_{rev}$), l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de l'équation III.4 devient rapidement négligeable.

- Dans le cas d'une surtension anodique ($E \gg E_{rev}$) :

$$\log_{10}|i| = \log_{10}|i| = \frac{\alpha n F}{2.3RT} (E - E_{rev}) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{Eq III.5})$$

- Dans le cas d'une surtension cathodique ($E \ll E_{rev}$) :

$$\log_{10}|i| = \log_{10}|ic| = \frac{-(1-\alpha)nF}{2.3RT} (E - E_{rev}) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{Eq III.6})$$

Les relations entre l'équation III.5 et III.6 sont les droites de Tafel anodique et cathodique respectivement. Ces équations décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation de $\log_{10}|i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , avec :

$$\beta_a = (2.3RT) / (\alpha n F) \quad \beta_c = (2.3RT) / ((1 - \alpha) n F) \quad (\text{Eq III.7})$$

L'intersection des droites de Tafel et à des surtensions nulles permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé dans la Figure III.7. Les domaines de potentiels et les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

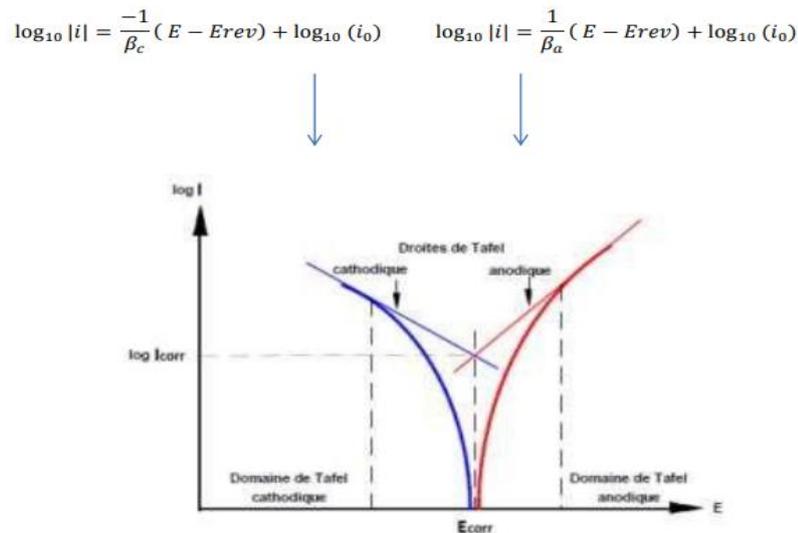


Figure III.8. Représentation le système de corrosion

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal (**Eq III.8**) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (**Eq III.9**) (dans notre cas l'oxydant est l'oxygène présent dans les quatre milieux étudiés sol).

-Donc la réaction anodique est :



-Tandis que la réaction cathodique est :



La courbe de polarisation (**Fig III.7**) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. Dans ce cas le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre E_{rev} (réducteur) et E_{rev} (oxydant) qui correspond à des vitesses de réaction égales et opposées des deux réactions (**Eq III.7** et **Eq III.8**). Ce potentiel est appelé potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

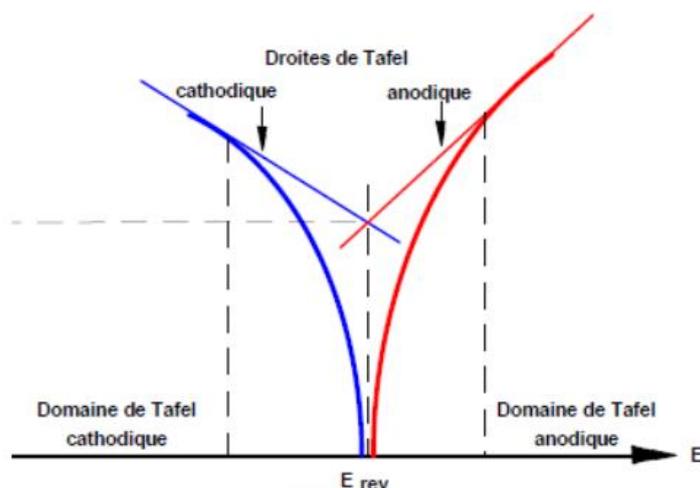


Figure III.9. Droite de Tafel.

L'analyse des courbes de polarisation stationnaires par la méthode des droites de Tafel permet d'estimer la vitesse de corrosion du système étudié [7].

III.4.3. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation, également appelée résistance de transfert, est une mesure de la résistance électrique d'un électrolyte dans un système électrochimique. Elle est souvent utilisée pour caractériser les propriétés électrochimiques d'une électrode. La résistance de polarisation est déterminée en mesurant la chute de tension à travers l'électrolyte lorsqu'un courant est appliqué entre l'électrode de travail et le contre-électrode. Cette mesure est importante pour les applications telles que les piles, les batteries, les cellules solaires et les électrolyseurs.

III.5. Détermination des vitesses de corrosion

La vitesse de corrosion est un phénomène qui mesure la rapidité à laquelle un matériau se détériore en raison de réactions chimiques avec son environnement. Elle est généralement exprimée en termes de perte de masse par unité de temps.

La vitesse de corrosion peut être influencée par de nombreux facteurs, tels que la composition chimique du matériau, la température, l'humidité, la présence de contaminants, etc. Il est important de comprendre et de contrôler la vitesse de corrosion pour assurer la durabilité et la sécurité des structures et des équipements [8].

Les méthodes et les conditions expérimentales utilisées pour les essais électrochimiques et d'immersion. Les phénomènes de corrosion sont complexes et nécessitent l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer la vitesse de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent lors de la destruction d'un métal. Les méthodes électrochimiques sont des mesures indirectes avec une sensibilité et une précision remarquables ; elles sont également courantes et considérées comme essentielles pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

III.6. Méthodes électrochimiques transitoires

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc....

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique utilisée en électrochimie pour étudier les propriétés électriques des interfaces électrolyte-électrode. Elle permet de caractériser les processus de transfert d'électrons et de charges à l'interface électrode-électrolyte.

La SIE est basée sur l'application d'un signal alternatif à l'électrode et la mesure de la réponse en termes d'impédance électrique. Cette technique fournit des informations sur la résistance, la capacité et la constante de temps des processus électrochimiques se produisant à l'interface. [9]

III.6.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

SIE est une méthode d'analyse repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, peut être considéré comme étant une « boîte noire » à une perturbation du signal d'entrée (**Fig III.10**). Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre. La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$. Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$. [10]

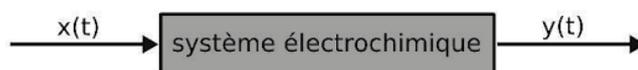


Figure III.10. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Eq III.11})$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = Z_{re} + jZ_{im} \quad (\text{Eq III.12})$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, ω le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z| = \sqrt{(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2} \text{ et } \varphi = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{Eq III.13})$$

Où

$$Z_{re} = |Z| \cos\varphi \text{ et } Z_{im} = |Z| \sin\varphi$$

Deux types de tracés sont utilisés pour décrire cette relation dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + jCdl\omega} \quad (\text{Eq III.14})$$

III.6.2. Méthodes électrochimiques transitoires

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire employée pour séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques qui peuvent se dérouler à l'interface métal/solution [11-12]. C'est une technique aussi bien qualitative que quantitative.

III.6.2.1.1. Diagrammes d'impédance de Nyquist

Selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe ($-Z_{im}$ et Z_{re}) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

Ils permettent de déterminer les paramètres R_s et R_{ct} de calculer les valeurs de C_{dl} . Ces diagrammes ont une allure semi-circulaire. **La figure III.11** montré le diagramme de Nyquist correspondant à une surface de métal de nuance A37. Les mesures d'impédance ont été effectuées à température ambiante après une 30 minute d'immersion avec une amplitude de perturbation de 10 Mv et un balayage

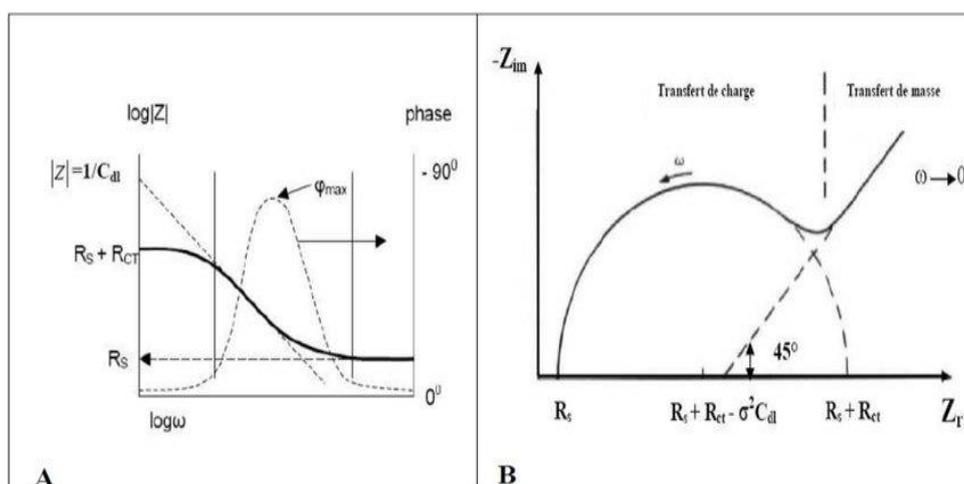


Figure III.11. Diagramme de Nyquist correspondant à une interface métal/solution.

III.6.2.1.2. Diagrammes d'impédance de Bode

Les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées, et ne sont pas adaptés lorsque les valeurs de R_s , R_{ct} et C_{dl} sont très différentes.

Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes électriques et ou électrochimiques mis en jeu [13]. Pour un système simple, une interface métal/solution avec formation d'une double couche, les diagrammes de Bode ont une forme correspondant à **la Figure III.12**.

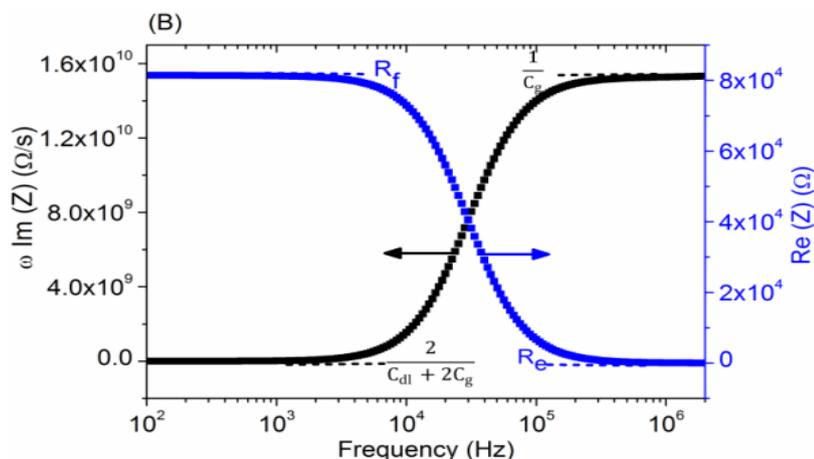


Figure III.12. Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspondant à une interface métal/solution.

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques **la Figure III.13** ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance

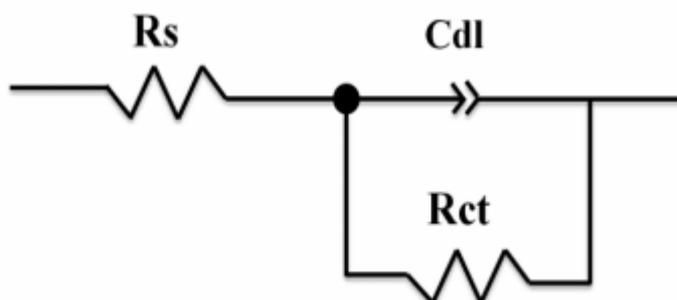


Figure III.13. Circuit équivalent représentant l'interface électrochimique métal/solution.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge par exemple) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [14].

III.7. Méthode de perte de masse

La méthode la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients majeurs, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai, contrairement aux méthodes précédentes qui donnent des vitesses instantanées. Pour déterminer correctement la perte de masse des échantillons de la surface corrodée après avoir été enterrés dans les milieux. Pendant un duré d'exposition (57 jours).

La perte du poids de l'acier du pipeline est déterminée en pesant la masse avant (m_1) et après (m_2) l'exposition des milieux. La vitesse de corrosion V_{corr} de l'acier au carbone A37 a été calculée par la relation suivante :

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho S t} \quad (\text{Eq III.10})$$

Où :

v_{corr} : la vitesse de corrosion (mm/jour)

$\Delta m = (m_2 - m_1)$ la perte de masse dans la solution spécifique,

S : la surface (mm^2)

ρ : la masse volumique de l'acier ($\rho = 7.87 \text{ g / cm}^3$)

t : le temps d'exposition (jours).

Au vu de la durée de vie escomptée des canalisations de transport de fluides, les vitesses de corrosion acceptables sont de l'ordre de quelques micromètres [15] par an au maximum.

La méthode gravimétrique, en revanche, est une méthode directe qui repose sur la détermination de la perte de masse au cours du temps et reflète mieux le phénomène de corrosion dans son état réel.

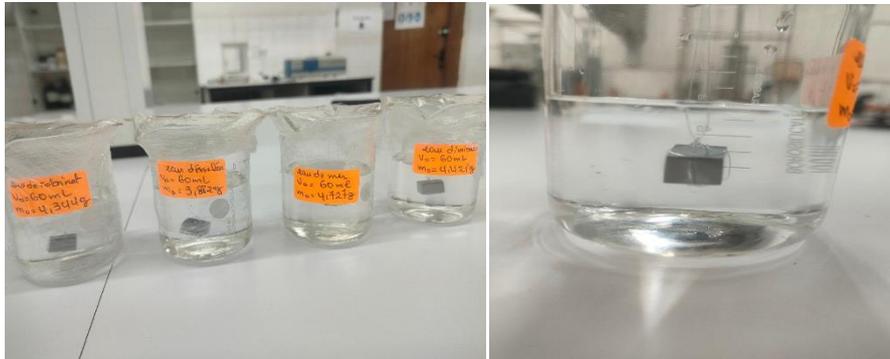


Figure III.14. L'immersion des échantillons dans les différents milieux

Références

- [1] <https://fr.freownloadmanager.org/Windows-PC/EC-Lab.html>
- [2] <https://www.originlab.com/origin>
- [3] **R. HENDI** : Thèse de doctorat on Chimie des matériaux et corrosion : Etude du processus de dégradation et prédiction des défauts des structures métalliques en milieux agressifs variés sous protection cathodique, Université Badji Mokhtar Annaba, **2020**.
- [4] <https://www.corrosionpedia.com/fr/definition/174/vitesse-de-corrosion>
- [5] **M. Mehanna**, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*. Diss, **2009**.
- [6] **J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet et P. Combrade**, Métallurgie du minerai au matériau, Ed. **1998**.
- [7] **B. Tremillon**, Electrochimie analytiques et réactions en solution : traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation : manuel d'enseignement : niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions en solution. Masson, **1993**.
- [8] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/corrosion-et-protection-des-mat%C3%A9riaux-42128110/vitesse-de-corrosion-b3050/>
- [9] **G. Aguilar**, Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91, thèse, univ-pierre et marie curie Paris VI, p27,28, **13-07-2006**.
- [10] **M-E. Orazem et B.Tribollet**, Electrochemical Impedance Spectroscopy, deuxième édition, John Wiley Publication, **2008**.
- [11] **A. Fattah-Alhosseini, A. Saatchi, M.A. Golozar et K. Raeissi**. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. *Electrochimica Acta*. 54 (13) (**2009**) 3645- 3650.

[12] **G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet et V. Vivier.** Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*. 51 (8) (2009) 1789-1794.

[13] **C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. QuangKinh et F. Bourelrier.** The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique. *Electrochimica Acta*. 24 (1) (1979) 61-65.

[14] **I. Epelboin, M. Keddam et H. Takenouti.** Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2 (1) (1972) 71-79.

[15] **S. Gastaud.** Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées. **Diss, Lyon, INSA. (2002).**

CHAPITRE IV

Discussions et Résultats

Ce chapitre constitue le cœur même de notre étude, où nous analysons et discutons en détail des résultats obtenus à partir de nos expériences et de nos recherches sur la corrosion de l'acier A37. Nous mettons en lumière les principales observations, les tendances significatives et les conclusions tirées de notre analyse approfondie.

Ce chapitre fournit une analyse approfondie des résultats de notre étude sur la corrosion dans les conduites d'eau de mer de le complexe Fertial d'Annaba, offrant des insights précieux pour les professionnels de l'industrie, les chercheurs et les décideurs dans le domaine.

Au cours de cette étude, les tubes industriels en acier à haute limite d'élasticité de nuance A37 utilisés pour la canalisation des fluides industriels ont été étudiés. La caractérisation électrochimique et l'étude de comportement de l'acier, se font en réalisant des essais de potentiel d'abandon, Tafel, les impédances dans les quatre différents milieux (l'eau de mer, l'eau dessalé, l'eau déminée et l'eau de robinet).

IV.1. pH des milieux

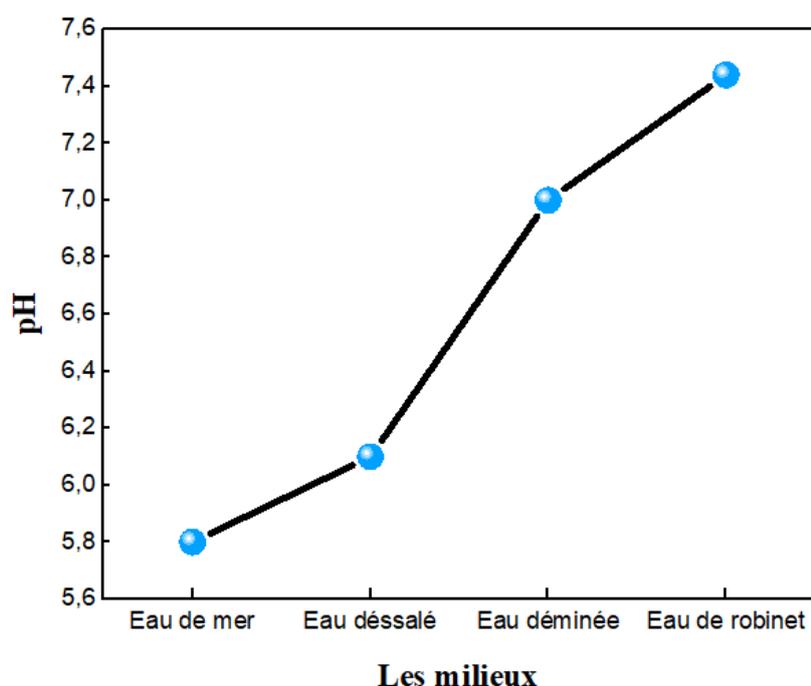


Figure IV.1. Variations de pH des milieux.

Dans le spectre des milieux aqueux, le pH varie considérablement, reflétant leur composition chimique et leur traitement. L'eau de mer se distingue par son pH relativement acide de 5,8, vraisemblablement influencé par divers facteurs tels que la présence de dioxyde de carbone dissous, d'acides organiques et de sels. En comparaison, l'eau dessalée, bien qu'un peu plus neutre avec un pH de 6,1, conserve une légère acidité probablement due au processus de dessalement, qui peut altérer sa composition chimique.

D'autre part, l'eau déminéralisée, dépourvue de sels minéraux et d'ions, arbore un pH neutre de 7,0, se rapprochant ainsi de la neutralité absolue. Enfin, l'eau du robinet, avec un pH légèrement alcalin de 7,44, présente un contraste notable avec les autres types d'eau.

Ce pH peut résulter du traitement de l'eau avant sa distribution, ainsi que de la présence de minéraux dissous. Ces variations de pH illustrent la diversité des environnements aqueux et soulignent l'importance de comprendre leur composition chimique pour divers usages, allant de la consommation humaine à l'industrie.

Donc, le pH de l'eau De mer 5,8 serait le milieu le plus corrosif parmi les options fournies en raison de son caractère acide.

IV.2. Etudes électrochimiques

IV.2.1. Potentiel à circuit ouvert

Avant d'étudier le comportement électrochimique (domaines cathodique et anodique) de l'acier au carbone A37 immergé dans les différents milieux d'eau, nous avons suivi l'évolution de son potentiel de circuit ouvert (OCP) en fonction du temps pendant 30 minutes.

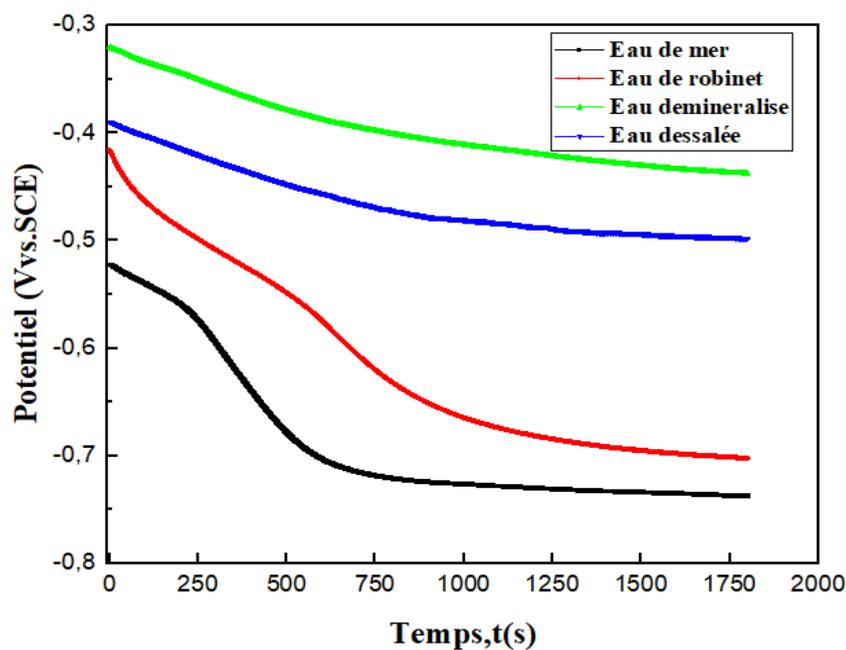


Figure IV.2. Potentiel d'OCP en fonction du temps de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux.

A partir des courbes représentées sur la **figure IV.2**, on remarque clairement que les eaux affectent fortement l'OCP. Lorsque la diminution de pH a différents nature d'eau (moins chargée d'ion), l'OCP passe à des valeurs plus électro-négatives. Généralement, cette tendance indique soit une augmentation du courant partiel de l'anode, soit une diminution du courant partiel de la cathode. Dans notre cas, si l'on admet l'effet de la teneur et nature d'eau, ce décalage de potentiel peut être attribué à la dépolari-sation cathodique, donc à une augmentation de la vitesse de corrosion.

On peut également en déduire que le déplacement du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives est un indicateur de la dégradation du substrat en fonction de la nature et le type d'eau.

IV.2.2. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone A37 en fonction de différents milieux (**Fig. IV.3**) ont une tendance similaire pour la zone anodique, indiquant un processus de corrosion similaire.

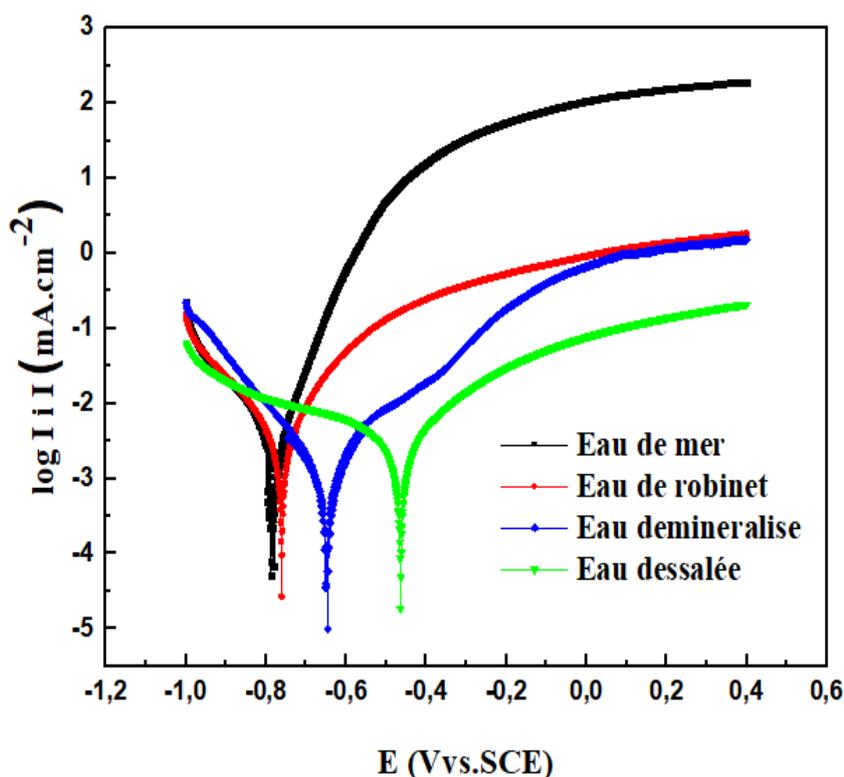


Figure IV.3. Courbes de polarisation de l'acier carbone A37 exposé aux différents milieux.

De plus, on peut remarquer une montée brusque de la branche anodique, reflétant la dissolution accélérée du métal due à la présence d'oxygène dans les sites cathodiques et la consommation excessive d'électrons produite par la réaction anodique.

Ce phénomène est connu pour les métaux et les alliages dans les solutions neutres, où le processus cathodique est principalement régi par la réduction de l'oxygène.

Cependant, l'examen des courbes montre que la forme des branches de la cathode, enregistrée pour l'acier exposé à l'eau de mer, diffère de celles de l'autre différente nature d'eau. Cela peut être attribué à l'activité cathodique de l'oxygène.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone A37 obtenu par les courbes de polarisation

Les milieux	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	β_a (mV)	β_c (mV)	Corrosion rate (mmpy)
Eau déminée	-649.734	1.234	169.5	164.9	0.014
Eau dessalé	-464.492	2.637	229.6	379.4	0.030
Eau de robinet	-763.475	2.740	119.2	154.1	0.032
Eau de mer	-777.567	2.980	75.9	145.2	0.034

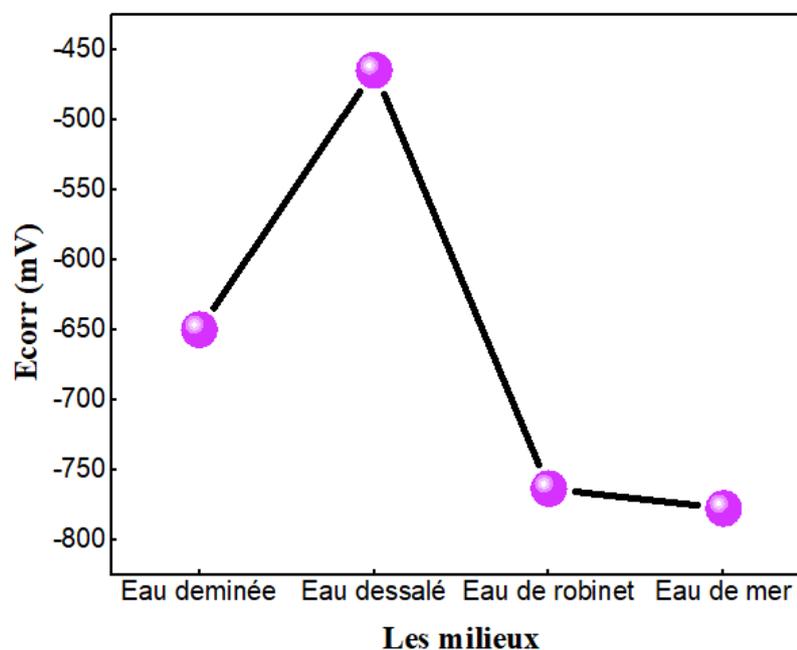


Figure IV.4. Variation de potentiel de corrosion de l'acier au carbone A37 exposée aux différents milieux.

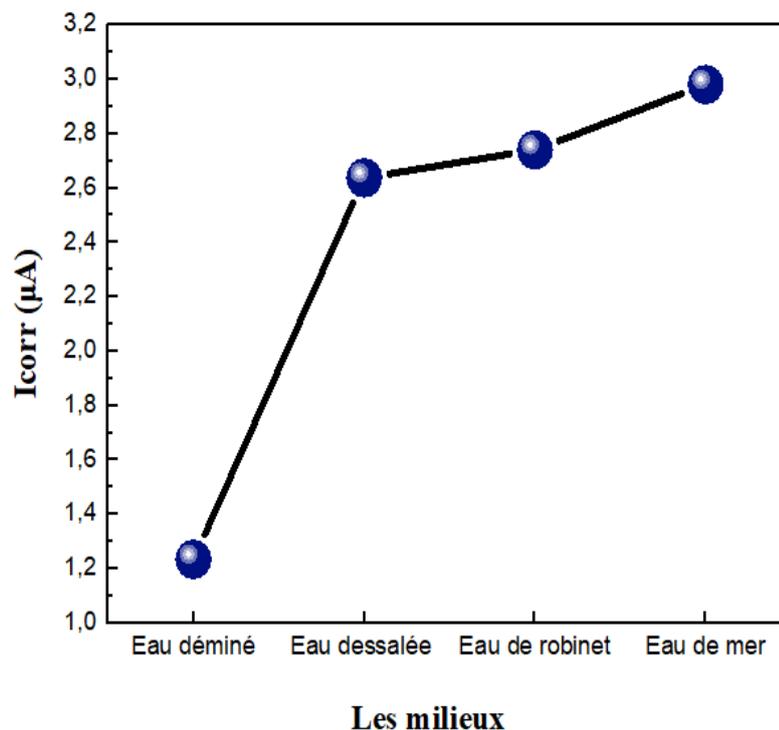


Figure IV.5. Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux.

Les densités de courant de corrosion sont déterminées par extrapolation des lignes Tafel cathodiques et anodiques au potentiel de corrosion qui sont directement liées à la nature d'eau (la composition chimique d'eau). Les résultats montrent une diminution progressive de la densité de courant de corrosion de 2,98 à 2,74 $\mu A.cm^{-2}$ pour l'eau de mer, eau de robinet puis contenu diminue pour l'eau dessalé a densité de courant de corrosion 2,637 $\mu A.cm^{-2}$. (**Fig IV.5**). Cependant, au-delà de l'eau de déminée, nous avons enregistré une petite variation de la densité de courant de corrosion. Selon les résultats, on peut déduire que les valeurs de taux de corrosion sont maximales pour l'eau de mer souvent catalysée par la présence d'ions chlorures, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés par le pH et pour les coupons en acier doux.

Par conséquent, ces études ont démontré que la variation du taux de corrosion en fonction de la nature d'eau dépend de la composition chimique d'eau.

Comme nous l'avons noté précédemment, pour les solutions à faible teneur en ions et cations, les valeurs de densité de courant de corrosion sont faibles, l'hydratation des ions de fer est incomplète, par conséquent, l'ionisation du fer dans le l'eau déminée devient limitée, ce qui entraîne une faible valeur de densité de courant de corrosion.

D'autre part, lorsqu'eau a très forte teneur des minéraux (eau de mer), la densité de courant de corrosion augmente également pour atteindre une valeur maximale (**Fig IV.5**). Cependant, comme la teneur en oxygène diminue lorsque la teneur des minéraux diminue, les valeurs des densités de courant de corrosion diminuent.

Ont montré que la diffusion de l'oxygène augmente significativement lorsque la teneur des minéraux est proche de la saturation, ce qui entraîne une augmentation des densités de courant de corrosion entraînant des taux de corrosion plus fortes et par conséquent une accélération de la dissolution du matériau. Dans notre cas, le phénomène inverse est observé, avec la diminution de la teneur en minéraux dans notre cas c'est l'eau déminée, on peut noter une diminution des densités de courant de corrosion et par conséquent la dégradation du matériau est ralentie.

Cette comparaison directe souligne l'importance de la nature du milieu sur la corrosivité de l'acier au carbone A37.

D'après les variations de taux de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé à différents milieux, accompagnées des valeurs monte dans la **Figure IV.6**, fournissent des indications sur la vitesse de corrosion dans chaque environnement.

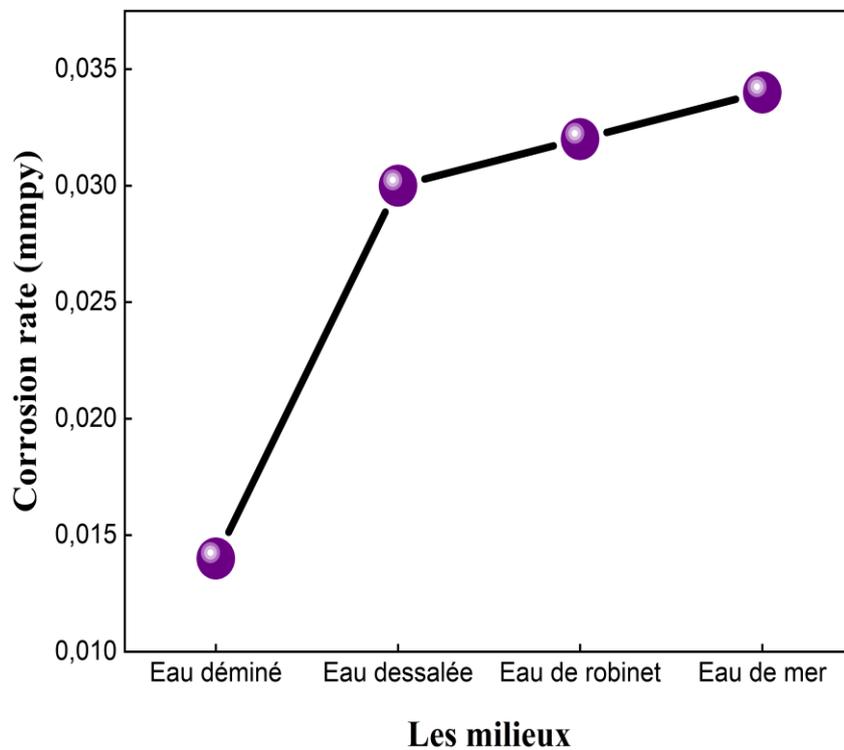


Figure IV.6. Variation de taux de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé aux milieux à différents.

L'eau déminéralisée affiche le taux de corrosion le plus faible parmi les milieux testés. Cela est cohérent avec la nature purifiée de l'eau déminéralisée, qui contient peu ou pas de minéraux ou d'impuretés susceptibles d'accélérer les processus de corrosion.

En revanche, le taux de corrosion le plus élevé c'est l'eau de mer cela est dû à la présence des sels, notamment le chlorure de sodium, dans l'eau de mer augmente considérablement la conductivité électrique de l'eau, favorisant ainsi les réactions de corrosion ce qui entraîne une vitesse de corrosion plus rapide de l'acier.

D'autres part, l'eau dessalée et l'eau de robinet affichent les taux de corrosion modérés. Bien que l'eau dessalée soit débarrassée de la plupart des sels, elle peut encore contenir des impuretés qui contribuent à la corrosion, expliquant ainsi son taux légèrement plus élevé que celui de l'eau déminéralisée.

Nous concluons que les minéraux dissous et les désinfectants présents, augmentent sa conductivité et sa capacité à corroder l'acier.

IV.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil fiable pour la caractérisation complète de l'interface (matériau/électrolyte), comme les mécanismes de réaction électrochimique basse et haute fréquence et l'obtention des paramètres électrochimiques impliqués dans le processus de corrosion [1,2].

Dans notre étude, nous avons utilisé les diagrammes de Nyquist (**Fig IV.7**) pour étudier l'effet de l'acier au carbone A37 immergé dans les différents milieux, obtenu après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert

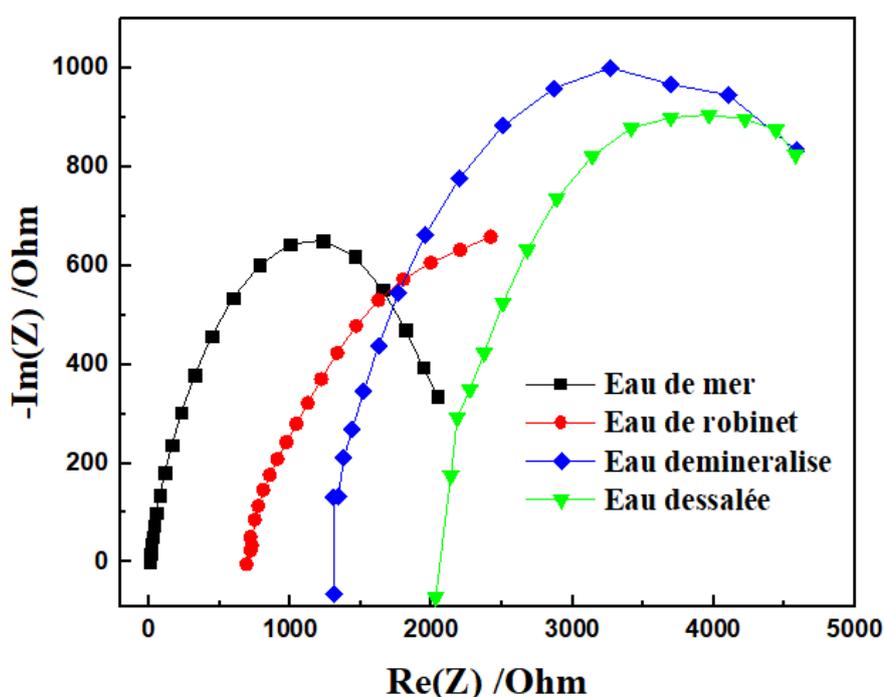


Figure IV.7. Diagrammes de Nyquist EIS de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux.

Les diagrammes de Nyquist sont des outils précieux pour comprendre les mécanismes de corrosion et évaluer la résistance à la corrosion des matériaux dans diverses conditions environnementales. Ils offrent une visualisation pratique des réponses électrochimiques et aident les chercheurs et les ingénieurs à concevoir des stratégies de protection contre la corrosion plus efficaces.

A partir de ces diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge qui sont calculées par la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe réel [3] et la capacité double couche, C_{dl} , est déterminée selon l'équation suivante:

$$f(-Z_{max}'') = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}}$$

Les valeurs des paramètres électrochimiques de EIS obtenu par les différents milieux sont résumées dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2. Paramètres R_s , R_{ct} et C_{dl} obtenus de l'acier au carbone A37 dans les différents milieux.

Les milieux	R_s ($k\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$) 10^{-3}
Eau déminée	1438	2541	0.1741
Eau de mer	3918	1144	0.9921
Eau de robinet	2803	1257	0.4633
Eau dessalée	2241	2139	0.2378

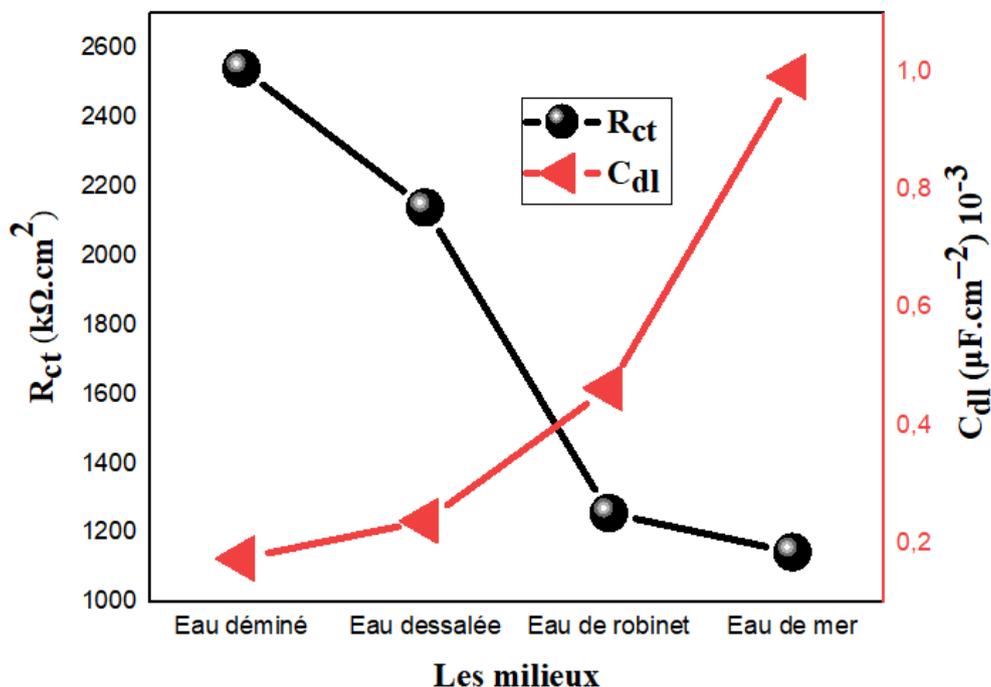


Figure IV.8. Variation des paramètres C_{dl} et R_{ct} de l'acier au carbone A37 exposé aux différents milieux.

Ces résultats montrent que la résistance à la corrosion est légèrement affectée pour l'eau déminée (une faible teneur en ions) $2541 k\Omega.cm^2$. A côté de cela, confirme également la résistance élevée aux électrolytes $1438 k\Omega.cm^2$ qui inhibe le processus de corrosion (**Fig IV.3**). Cependant, avec une augmentation supplémentaire de la composition chimique de l'eau (teneur des ions) eau dessalée, eau de robinet et eau de mer correspond à une diminution progressive de R_{ct} sont enregistrée à $2139 k\Omega.cm^2$, $1257 k\Omega.cm^2$ et $1144 k\Omega.cm^2$ et une augmentation de la capacité de double couche 0.2378 , 0.4633 et $0.9921 (\mu F.cm^{-2}) e^{-3}$ et ce qui confirme par l'augmentation de la résistance de l'électrolyte $2241 k\Omega.cm^2$, $2803 k\Omega.cm^2$ et $3918 k\Omega.cm^2$ (**Fig IV.8**), indiquant que les réactions électrochimiques à l'interface métal/sol deviennent plus rapides avec une teneur en ions plus élevée. Cela entraînera par conséquent une réduction significative de la résistance à la corrosion de l'acier A37 avec une augmentation du taux de corrosion.

IV.3. Vitesse de corrosion

La perte de masse d'acier de nuance A37 immergé dans les différents milieux : l'eau de mer, l'eau déminé, l'eau dessalée et l'eau de robinet. En fonction la durée d'exposition 57 jours est représentée sur la **figure IV.9**. Ce temps peut varier en fonction de la vitesse de corrosion attendue et des exigences de notre expérience.



Figure IV.9. Acier A37 immergés dans différents milieux pendant 57 jours.

Après la période d'immersion, ont retiré les échantillons de chaque milieu. On mesure la masse de chaque échantillon en remarque une petite augmentation de masse dans chaque morceau après nous Nettoyons-les soigneusement pour éliminer tout dépôt ou matière non métallique (les oxydes) qui pourrait fausser les résultats.

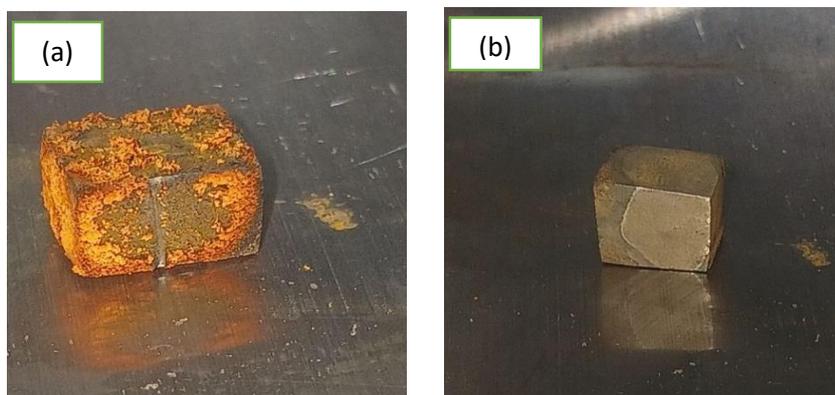


Figure IV.10. (a) Acier après l'exposition aux différents milieux, (b) Après avoir soigneusement nettoyé l'échantillon.

Pour obtenir une représentation plus précise de la corrosion dans chaque milieu, on calcule la perte de masse moyenne en prenant la moyenne des pertes de masse pour tous les échantillons immergés dans le même milieu selon l'équation suivante.

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho S t}$$

Exemple $\Delta m = (m_2 - m_1) = 4.727 - 4.701$; $\Delta m_{\text{Eau de déminé}} = 0.026 \text{ g}$

S : La surface (mm^2) ; $S = 423 \text{ mm}^2$

ρ : La masse volumique de l'acier ($\rho = 7.8 \text{ g/cm}^3$)

t : Le temps d'exposition (jours) ; $t = 57 \text{ jours}$

$$v_{\text{corr}} (\text{eau de déminé}) = \frac{\Delta m}{\rho S t} = \frac{0.026}{7.8 \times 423 \times 57} = 1.382 \cdot 10^{-7} \text{ mm/jours}$$

Tableau IV.3. Vitesse de corrosion dans différents milieux.

Les milieux	$v_{\text{corr}} (10^{-7}) (\text{mm/jour})$
Eau déminé	1.382
Eau de robinet	2.256
Eau de mer	2.362
Eau dessalée	1.869

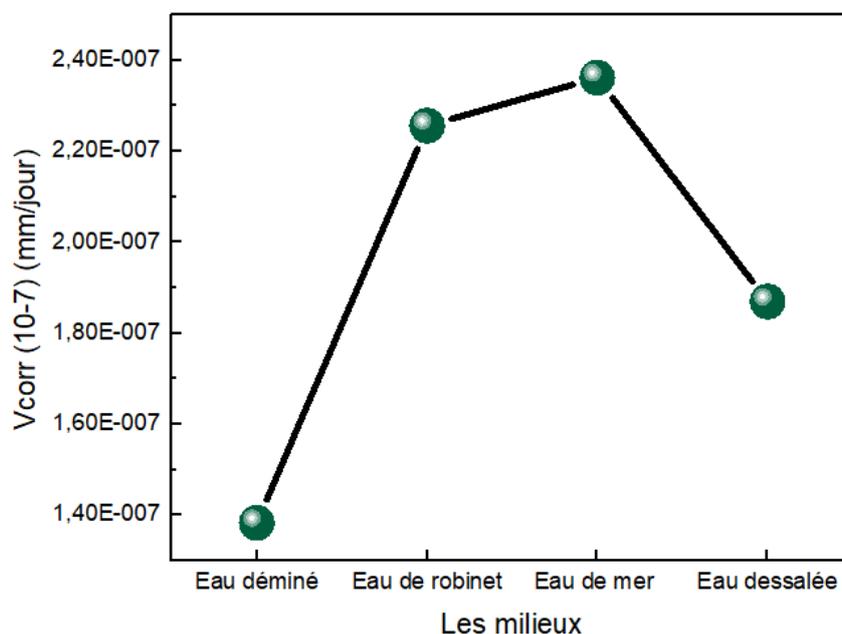


Figure IV.11. Vitesse de corrosion de l'acier au carbone A37 après 57 jours d'exposition aux différents milieux.

Lorsqu'on immerge des morceaux d'acier au carbone A37 dans différents milieux aqueux, les vitesses de corrosion (V_{corr}) observées sont, l'eau déminéralisée présente la vitesse de corrosion la plus faible puis l'eau dessalée pour l'acier au carbone A37. La pureté de cette eau, dépourvue de minéraux et d'ions dissous, réduit les réactions électrochimiques qui sont responsables de la vitesse de corrosion.

L'eau du robinet, contenant divers minéraux et ions ajoutés pour la rendre potable, montre une vitesse de corrosion plus élevée que l'eau déminéralisée et l'eau dessalée. Ces substances augmentent la corrosivité en facilitant les processus électrochimiques de corrosion.

L'eau de mer est le milieu le plus corrosif pour l'acier au carbone A37. Sa haute teneur en ions chlorure (Cl^-) oxygène (O^2) [4] et autres sels favorise fortement les réactions de corrosion électrochimique, entraînant une vitesse de corrosion la plus élevée parmi les milieux étudiés.

La pureté et la composition ionique de l'eau influencent directement la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A37. Les résultats montrent que :

Tableau IV.4. Les catégories des milieux

Les milieux	Les catégories
Eau déminéralisée	La moins corrosive, en raison de l'absence de minéraux et d'ions.
Eau dessalée	Présente une corrosivité modérée, probablement en raison de la présence résiduelle d'ions.
Eau de robinet	A une corrosivité intermédiaire due à la présence de minéraux et d'additifs.
Eau de mer	La plus corrosive, en raison de sa haute teneur en sels, principalement les ions chlorure.

Références

- [1] **L. Hao, S. Zhang, J. Dong et W. Ke.** Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. *Corrosion Science*. 83 (2014) 6–31.
- [2] **Y. Li, F. Zhang, T.T. Zhao, M. Tang et Y. Liu.** Enhanced wear resistance of Ni Ti alloy by surface modification with Nb ion implantation. *Rare Metals*. 33 (3) (2014) 244–248.
- [3] **G. Moretti, F. Guidi et F. Fabris.** Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5MHCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole. *Corrosion Science* 76 (2013) 206–218.
- [4] <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=9111>

Concluions générale

Cette étude approfondie sur l'effet des différents milieux tels que l'eau de mer, eau dessalée, eau du robinet et eau déminéralisée sur la susceptibilité à la corrosion de l'acier au carbone A37 que largement utilisé dans diverses applications industrielles. Les résultats obtenus par des méthodes électrochimiques et gravimétriques montrent clairement que

Les déplacements des potentiels EOCP et V_{corr} vers des valeurs plus électronégatives en fonction de la nature du milieu indiquent que le processus de corrosion est principalement sous contrôle cathodique.

L'analyse des courbes de polarisation a montré que la densité de courant de corrosion est faible dans les milieux à faible corrosivité. Cependant, une augmentation significative de la densité de courant est observée lorsque la corrosivité du milieu est à son maximum, suggérant une réaction cathodique prédominante.

Les diagrammes de Nyquist issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont également montré une diminution de la résistance de transfert de charge et une augmentation de la capacité de la double couche avec l'agressivité croissante du milieu. Ces résultats indiquent que la réaction de dissolution du matériau est favorisée dans les milieux les plus corrosifs (eau de mer).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité double couche (C_{dl}) ont révélé que l'eau déminéralisée est le milieu le plus efficace pour minimiser la corrosion, suivie de l'eau dessalée, de l'eau de robinet et enfin de l'eau de mer.

Les mesures de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone A37 exposé à différents milieux ont révélé une augmentation progressive de la vitesse de corrosion dans les milieux les plus corrosifs, tandis que la corrosion reste négligeable dans les milieux moins agressifs.

En fin, cette étude met en évidence sur l'importance de la nature du milieu, par la composition chimique et les propriétés spécifiques de chaque milieu qui ont un fort impact sur la corrosion des matériaux métalliques, soulignant la nécessité d'adapter les stratégies de protection et de prévention en fonction des conditions environnementales spécifiques.