

N° d'ordre : 26 /2005-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

par : *M^{elle}* **KHETTAB Malika**

Sujet :

**CORROSION
PROTECTION CATHODIQUE ET INHIBITION
PAR LES MOLYBDATES
DU FER PUR ET D'UN ACIER AU CARBONE
DANS NaCl 3% A 25 °C.**

Soutenu publiquement le 28 /12 /2005, devant le jury composé de :

<i>M^r</i> A. DAHMANI	<i>Professeur, USTHB</i>	<i>Président</i>
<i>M^r</i> M. A. LADJOUZI	<i>Maître de Conférence, USTHB</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M^{me}</i> K. ABDMEZIEM	<i>Maître de Conférence, USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^r</i> A. BENCHETTARA	<i>Maître de Conférence, USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{me}</i> F. KELLOU	<i>Chargée de Cours, USTHB</i>	<i>Invitée</i>

DEDICACES

A la mémoire de ma très chère grand-mère

A ma mère, cette brave femme qui a tant souffert pour moi.

Que le bon Dieu lui prête une longue vie.

A mon père

A mes soeurs et frères :

Tassadite, Djidjiga, Karima, Fazia,

Ghenima, Tassadite, Fazia.

Ali, Ahmed, Mahfoud, Hocine.

A mon oncle Saïd et sa femme Fatima

A mes neveux : Millissa, Aymen, Yanis, Mayes, Aris.

A mes beaux frères : Rachid, Moh Hasni, Mohamed, Ahmed.

A tous mes amis (es)



REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire d'électrochimie corrosion, métallurgie et chimie minérale, de faculté de Chimie à l'U.S.T.H.B.

*J'adresse mes plus vifs remerciements à **Monsieur M. A. Ladjouzi** qui est à l'origine de ce sujet. Je lui suis particulièrement reconnaissante du temps consacré à l'encadrement de ces travaux, des nombreux conseils qu'il m'a prodigués et de ses critiques pour l'écriture de ce mémoire. Pour son aide précieuse et judicieuse et l'expérience de recherche scientifique dont il m'a fait bénéficier, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.*

*Monsieur **A. Dahmani**, Professeur à l'USTHB, m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je suis convaincue que ses conseils me seront bien profitables.*

*Je remercie cordialement **Madame K. Abdemeziem**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury et de me faire profiter de ses compétences.*

*Je remercie chaleureusement **Monsieur A. Benchettara**, Maître de Conférence à l'USTHB, et **Madame F. Kellou**, Maître assistante, à l'USTHB, qui ont bien voulu juger ce travail. Il m'est impossible de ne pas les remercier en tant que membres de ce laboratoire. Ils m'ont fait profiter de leur expérience pour la réalisation de ce travail. Je suis heureuse de pouvoir leur exprimer ma reconnaissance pour leurs orientations et leurs précieux conseils qui ont enrichi mes études et mes recherches.*

*Je tiens à souligner particulièrement la sympathie de **Madame D. DJADI** et les efforts qu'elle a bien voulu me consentir.*

Je transmets également mes remerciements à Monsieur A. Hannani, pour son aide.

Je remercie vivement Monsieur Naoui, responsable du laboratoire de métallurgie (C.R.D) et Monsieur A. Merati, responsable du laboratoire de corrosion (EMP) pour leur aide et leur gentillesse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire de métallurgie sous la direction de Madame R. Kesri pour l'aide qu'ils m'ont apportée et surtout pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie sincèrement les membres de mon équipe avec lesquels j'ai pu en effet découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur les plans scientifique et humain (L. Talbi, D. Guerniche, S.Bouhara, S. Chetouane, Z. Morsli A. Louafi, M. Ferhat, Y. Addi, S. Belkaid, S. Amokrane, F. Ismaili, H. Bouchemel, S. Lameche), et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'avancée de cette étude en particulier, A. Aouiz, F. Haddad, N. Chebahi, N. Bayou, B. Chernai H. Nadj, F. Chami, N. Bouchemal.

Enfin mes remerciements ciblent toute personne qui se reconnaît de près ou de loin dans ce travail.



Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

CHAPITRE I **Aspect théorique**

I. Aspect théorique	3
I.1. Mécanisme réactionnel de la corrosion à l'interface fer/ H ₂ O	3
I.2. Prévisions thermodynamiques de la corrosion : diagramme de Pourbaix du fer-H ₂ O	6
I.2.1. Rôle de O ₂	7
I.2.2. Le seuil de protection cathodique et anodique	7
I.3. Cinétique de la corrosion	8
I.3.1. Courbe de tension mixte	8
I.3.2. Vitesse de corrosion	11
I.3.3. Détermination de la vitesse de corrosion	12
I.4 Protection contre la corrosion	14
I.4.1. Protection cathodique	14
I.4.1.1 Protection cathodique par anode sacrificielle	15
I.4.1.2 Protection cathodique par courant imposé	23
I.4.2. Protection par les inhibiteurs	26
I.4.2.1. Qualité des inhibiteurs de corrosion	27
I.4.2.2. Rôle et efficacité des inhibiteurs	28
I.4.2.3. Les molybdates	31

CHAPITRE II

Techniques et conditions expérimentales

I. Matériel utilisé	34
I.1. Électrodes.....	34
I.1.1. Électrode de référence.....	34
I.1.2. Électrodes auxiliaires	34
I.1.3. Electrodes de travail (E.T.)	34
I.2. La cellule et ses accessoires	39
I.3. Les solutions	39
I.4. Chaînes électrochimiques	40
I.5. Examen micrographique	41
II. Procédures expérimentales	42
II.1. Préliminaires	42
II.2. Techniques expérimentales.....	43
II.2.1. Mesure du potentiel libre stationnaire	43
II.2.2. Tracé des courbes potentiocinétiques $i=f(E)$	43
II.2.3. Tracé des courbes chronopotentiométriques	45
II.2.3.1. Sans courant imposé	45
II.2.3.2. Avec courant imposé	45

CHAPITRE III

Résultats et discussion

A. Corrosion du fer pur et d'un acier dans différents réactifs (choix du réactif)	47
I. Corrosion du fer pur	47
I.1. Comparaison de différents réactifs d'après le potentiel de corrosion.....	47
I.1.1. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans NaCl 3% aéré à 25°C	
I.1.2. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans HNO ₃ aéré à différentes concentrations, à 25° C.....	48
I.1.3. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans FeSO ₄ 0.1M aéré à 25°C	49
I.2. Ampleur de la corrosion du fer pur dans les différents réactifs	50
I.2.1. Exploitation des courbes de polarisation	50
I.2.2. Examen micrographique des surfaces du fer pur	54

I.2.2.1. A l'état stationnaire et spontané (avant polarisation)	54
I.2.2.2. Après polarisation	56
I.3. Choix du milieu.....	57
II. Corrosion de l'acier API5L (grade X-52)	58
II.1. Comparaison du potentiel libre (ou de corrosion) dans les différents réactifs	58
II.1.1. Comportement électrochimique spontané de l'acier dans NaCl 3% aéré à 25°C	58
II.1.2 Comportement électrochimique de l'acier dans HNO ₃ aéré à 25°C, à différentes concentrations.....	58
II.1.3. Comportement électrochimique de l'acier dans FeSO ₄ 0.1M aéré à 25°C	60
II.2. Comportement de l'acier vis -à- vis de la corrosion dans les différents réactifs.....	61
II.2.1 Paramètres électrocinétiques	61
II.2.2. Examen micrographique des surfaces de l'acier	65
II.2.2.1. A l'état stationnaire et spontané	65
II.2.2.2. Après polarisation.....	66
II.3. Choix du milieu	67
B. Protection des matériaux contre la corrosion par différentes techniques.....	68
I. Protection cathodique par anode sacrificielle	68
I.1. Choix du zinc	68
I.2. Protection du fer pur en présence de zinc	69
I.2.1. Avant polarisation.....	69
I.2.2. Après polarisation	70
I.2.3. A partir des micrographies.....	72
I.3. Protection de l'acier en présence de zinc	75
I.3.1. Avant polarisation.....	75
I.3.2. Après polarisation	76
I.3.3. A partir de l'examen micrographique	78
II. Protection cathodique par courant imposé.....	81
II.1. Protection du fer pur	81
II.2. Protection de l'acier API5L (grade M _{X-52})	85

III. Protection par inhibition	89
III.1. Introduction	89
III.2. Comportement électrochimique du fer pur dans une solution aqueuse de NaCl 3% à 25°C, en l'absence d'inhibiteur	90
III.3. Comportement électrochimique de l'acier API5L (grade X-52) dans une solution aqueuse de NaCl 3% à 25°C, en l'absence d'inhibiteur.....	91
III.4. Comportement électrochimique du fer pur dans NaCl 3%, à 25°C, en présence d'inhibiteur	93
III.4.1. Après polarisation en présence d'oxygène et des molybdates à différentes concentrations.....	93
III.4.2. Après polarisation en l'absence d'oxygène et après addition des molybdates en concentration optimale	98
III.4.3. Après examen micrographique.....	100
III.4.3.1. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu aéré et désaéré en l'absence d'inhibiteur.....	100
III.4.3.2. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu aéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates.....	101
III.4.3.3. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu désaéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates	102
III.5. Comportement électrochimique de l'acier dans NaCl 3% à 25°C, en présence d'inhibiteur	102
III.5.1. Après polarisation en présence d'oxygène et des molybdates à différentes concentrations.....	102
III.5.2. Après polarisation en l'absence d'oxygène et après addition des molybdates en concentration optimale	106
III.5.3. Après examen micrographique.....	107
III.5.3.1. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu aéré et désaéré en l'absence d'inhibiteur.....	107
III.5.3.2. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu aéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates.....	109
III.5.3.3. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu désaéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates	109

A rectangular area with rounded corners containing a marbled texture in shades of grey and white. The text is centered within this area.

*Introduction
générale*

Introduction

La corrosion est de nature « sèche » quand un matériau est agressé par un gaz, et « humide » lorsqu'il est au contact d'un liquide conducteur ionique donnant ainsi naissance à une interface métal / solution. La corrosion humide représente l'une des formes agressives les plus sévères qui soient. En effet, elle est omniprésente (dans l'air, en mer et le long du littoral, sur et sous terre) et engendre fréquemment des dégâts matériels (destruction et / ou panne des structures) et quelquefois corporels, qui se répercutent sur l'aspect économique [1, 2].

La corrosion se manifeste, sous l'effet d'une oxydation, par la dégradation des propriétés physico-chimiques pour lesquelles un matériau a été élaboré initialement [1]. Elle est due essentiellement à l'hétérogénéité soit du matériau, soit du réactif, soit des deux. Parmi ces confrontations interfaciales, le choix s'est porté sur un acier [3, 4] immergé dans NaCl aqueux à 3% assimilé au milieu marin.

Cette option est dictée par la destination fréquente des structures et équipements ayant pour substrat le fer, tels les plateformes pétrolières, ouvrages portuaires, navires, stations et industries côtières [5] ... exposés à la corrosion par les ions chlorures.

Un acier au carbone à destination courante, de nuance API5L (grade M_X 52) a été testé par comparaison au fer pur.

Le but de ce travail est essentiellement de comparer le comportement vis-à-vis de la corrosion de ces deux matériaux, à partir des paramètres électrochimiques enregistrés et des micrographies examinées, afin de caractériser l'apport éventuel favorable des atomes (carbone à 0.2 % et manganèse à 1.5%) alliés au fer et composant l'acier relativement au substrat (fer pur).

Une fois les effets de la corrosion avérés, l'étude comparative de leur protection, d'une part, par déplacement cathodique de leur potentiel mixte à partir d'une anode sacrificielle en zinc [6, 7] et de l'imposition d'un courant, et d'autre part par inhibition par incorporation des molybdates de sodium (très efficace et très peu toxique) au réactif, a été réalisée.

Outre l'aspect « recherche » et particulièrement la préservation des matériaux, structures et vies humaines, l'intérêt de ces investigations est accessoirement d'ordre pédagogique grâce à la maîtrise de telles techniques et à l'enrichissement des données à partir des valeurs enregistrées et souvent utiles aux enseignements.

Le plan de ce travail s'articule ainsi.

Le premier chapitre traite des aspects théoriques fondamentaux issus de la bibliographie et notamment les propositions et relations liées à la corrosion et aux méthodes de protection.

Lui succède une section dévolue aux conditions expérimentales et aux modes opératoires accompagnés des profils évolutifs des mesures.

Le chapitre trois présente les principaux résultats sous forme de graphes et tableaux des valeurs calculées ou établies par le logiciel VoltaMaster 4.0 après exploitation des courbes de polarisation et observation des micrographies correspondantes, accompagnés de leur interprétation.

A la faveur des résultats acquis sont proposées les principales conclusions et quelques suggestions pour des investigations complémentaires.



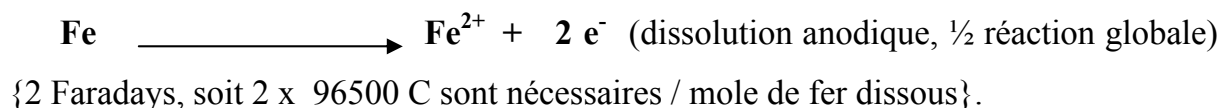
Aspect Théorique

I. ASPECT THEORIQUE

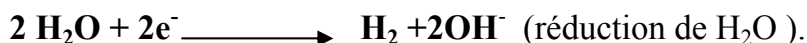
I.1. Mécanisme réactionnel de la corrosion à l'interface fer/ H₂O

Quand l'eau courante est au contact du matériau elle n'est pratiquement jamais pure car elle est toujours exposée aux gaz qui s'y dissolvent (O₂, CO₂,.....). Elle contient également des cations (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺...) et des anions (Cl⁻, SO₄²⁻...) provenant des sels dissous.

Dans le cas du fer pur ou de l'acier au carbone en contact avec l'eau, la réaction d'oxydation est pratiquement la suivante :

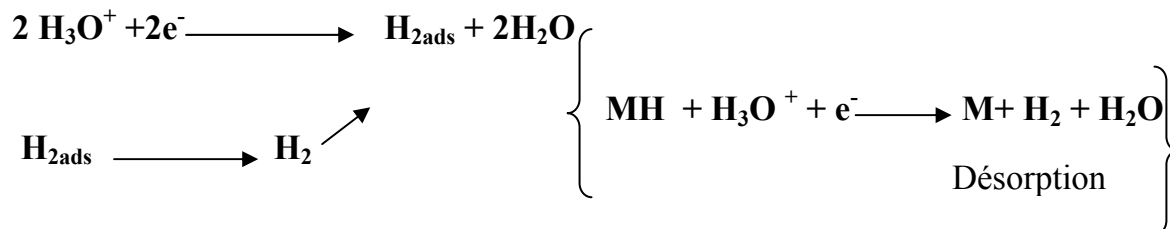
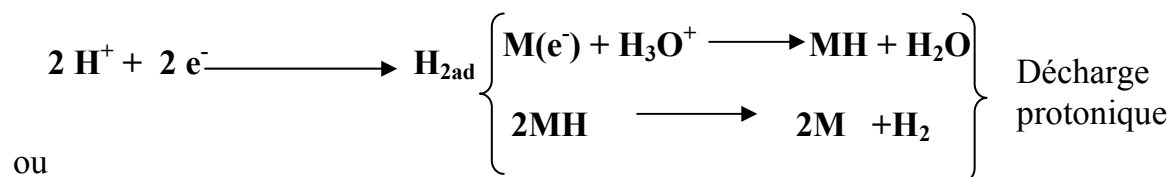


Elle est compensée par celle simultanée de réduction, à l'état spontané :

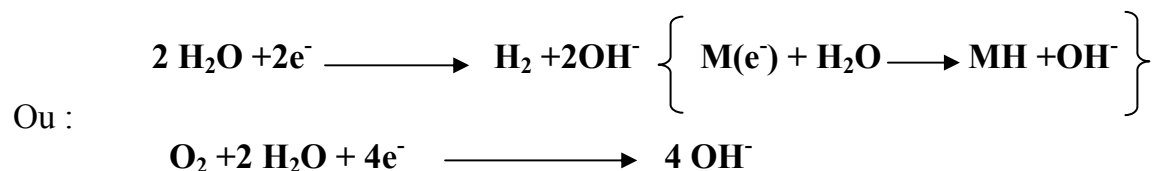


En milieu aéré, l'eau (et ses ions) et l'oxygène interviennent simultanément selon les réactions [8] :

En milieu acide :



En milieu neutre:



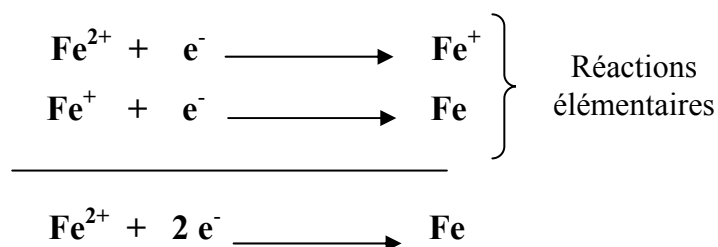
Il s'agit donc d'un processus d'oxydo-réduction entre deux interfaces qui, du point de vue électrique, correspond à des échanges d'électrons.

La dernière réaction gère l'oxydation du fer pur ou l'acier au carbone dans NaCl [7, 9, 10].

La vitesse de réaction est fonction du pH de la solution.

Le cas le plus commode serait que la réaction globale soit l'étape déterminante et la seule. En fait en électrochimie, 2 électrons libérés simultanément comme dans la dissolution est un fait peu probable dans une seule étape, sauf si cette étape qui les résume est la somme de n autres consécutives.

Soit :



Un corps intermédiaire (Fe^+ par exemple) serait issu de l'interaction entre les ions ferreux avec soit les ions H^+ ou avec les ions OH^- .

Dans ce cas Fe^+ serait alors dépendant du pH en même temps que la vitesse de la réaction de transfert.

Il est alors possible de suggérer à partir de la combinaison [8]

$\text{Fe}^{2+} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ la présence de l'espèce FeOH^+ , bien évidente en solution après analyse. Auquel cas, on aurait :



Dépôt sur la surface métallique
comme produit.



Réagit une $2^{\text{ème}}$ fois
comme réactif.

Cette réaction est en fait issue de la somme (1) + (2) que l'on soustrait à la réaction globale de dissolution ci-dessus.

Ce serait le mécanisme classique de réduction à trois étapes :

(1) + (2) + (3) et dans lequel il faudrait révéler l'étape déterminante d'après les résultats expérimentaux. Cette étape serait alors lente (\rightarrow) comparée aux deux autres considérées en équilibre (\rightleftharpoons).

Les traitements électrochimiques [11] montrent que l'étape (2) est déterminante.

L'importance de l'évolution de la réaction protonique en milieu acide est qu'elle régit la corrosion (dissolution anodique) d'un métal.

La présence des H^+ n'est pas nécessaire puisque H_2O à elle seule suffit à générer cette réaction : La preuve, en milieu alcalin (pauvre en H^+) les H^+ sont produits par H_2O qui les décharge.

Les produits de corrosion (mélange d'oxydes et d'hydroxydes plus ou moins hydratés issus de réactions chimiques) formés sont des couches ou films solides qui conduisent souvent à leur précipitation tout en couvrant ainsi la surface du substrat lui assurant une protection contre la corrosion.

Le substrat fer peut rouiller une fois exposé à l'environnement surtout si ce dernier est riche en acides minéraux (corrosion uniforme qui affecte toute la surface).

La corrosion par piqûres de l'acier inoxydable dans NaCl est fonction de la concentration en ions chlorures [1, 12, 13].

Elle touche aussi l'acier recouvert de calamine [1]. Cependant l'acier inoxydable de classe austénitique, après précipitation du carbure de chrome [1, 12, 13, 14], présente une corrosion intergranulaire aux joints de grains lorsqu'il est utilisé à chaud. Tandis que les aciers au carbone sont des alliages constitués essentiellement de fer et de carbone auxquels s'ajoutent souvent d'autres éléments en proportions négligeables tels que : Mn, Si, ...

La sensibilité à la corrosion des aciers au carbone dépend, entre autres, du traitement thermique et de la vitesse de refroidissement lors de l'élaboration du matériau.[9]

I.2. Prévisions thermodynamiques de la corrosion : Diagramme de Pourbaix du fer

Le diagramme théorique potentiel / pH-H₂O du fer puisé de l'atlas de Pourbaix [15] fournit un certain nombre d'indications qui permettent de cerner les risques de corrosion de ce métal en même temps que les conditions thermodynamiques pour le préserver. Ce diagramme a été limité aux espèces présentant un intérêt pour ce travail. Il est exploité ci-après en fonction de l'objectif à atteindre.

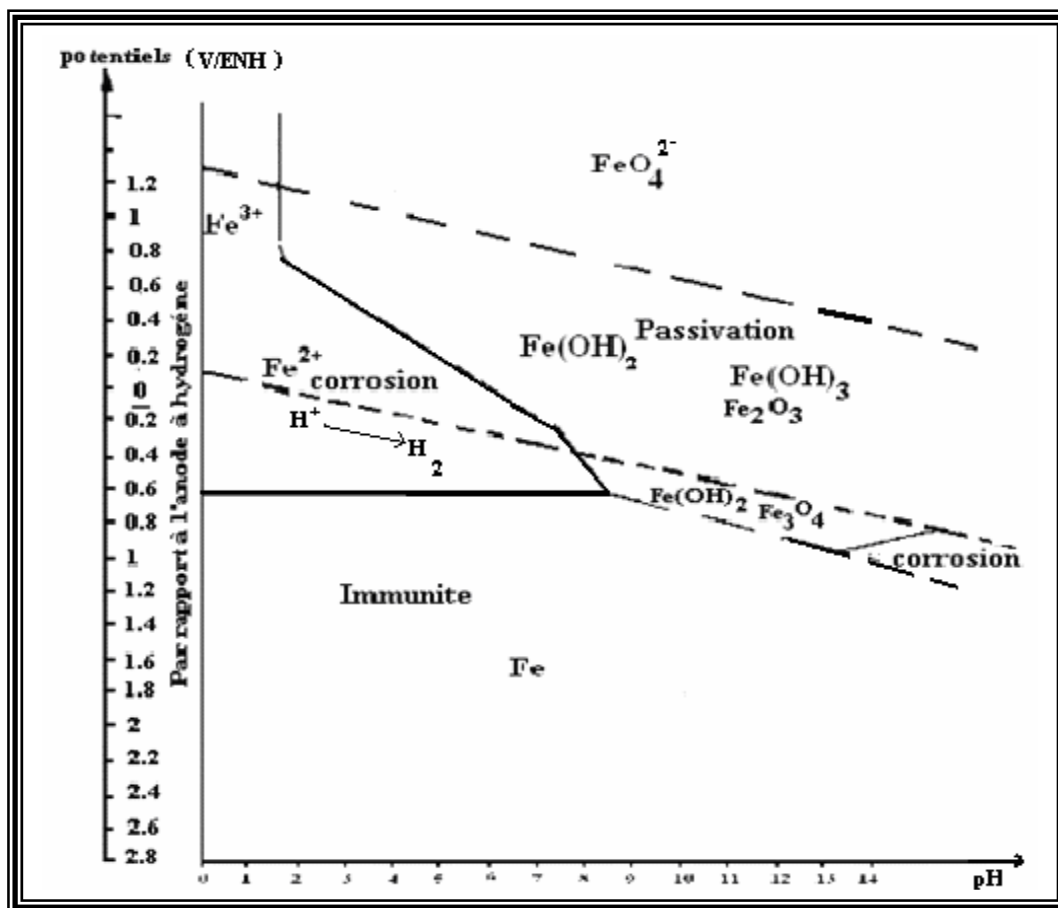


Figure 1 : Diagramme de Pourbaix pour le fer/H₂O à la concentration 10⁻⁶ M.

(Pour les valeurs de E₀, se reporté a la littérature).

Mais, il faut bien comprendre que ces diagrammes restent théoriques, car ce qui se produit dans le voisinage immédiat du métal (interface) est souvent différent de la situation hors de l'interface ou dans le sein de l'électrolyte (par ex : Le prélèvement d'un échantillon de solution pour la mesure du pH ne reflète pas l'état interfacial, étant données les dimensions pratiques) lorsque les considérations requièrent des mécanismes interfaciaux (tels la protonisation ou l'hydroxylation). A fortiori si la lenteur des réactions est prise en compte (aspect cinétique). Par exemple : Pb dans H₂O aérée à 10⁻⁶ M se corrode à pH ≤ 6 selon le diagramme correspondant. Or ce métal a un comportement très favorable vis-à-vis de la corrosion dans l'eau qu'il canalise.

Ainsi dans le cas du fer (ou de l'acier), le diagramme prévoit une corrosion dans une solution aqueuse neutre aérée. Elle apparaîtrait sous forme généralisée ou localisée ou encore serait due à l'érosion par circulation d'eau (agitation) ou par évaporation (action mécanique érosive des bulles).

1.2.1. Rôle de O₂

Dans les solutions à PH < 9.5 ou > 12.5 mais sans O₂ : Pourbaix signale une corrosion de Fe qui se transforme en Magnétite (**Fe₃O₄**) avec dégagement d'hydrogène. Cette corrosion s'accroît lorsqu'on s'écarte trop de ces limites.

En présence d'O₂

O₂ élève la tension d'électrode du fer. Aux pH < 8, la vitesse de corrosion augmente, mais aux pH > 8, il y a passivation.

Ainsi les solutions aérées accentuent la corrosion du fer relativement à celles désaérées.

1.2.2. Le seuil de protection cathodique et anodique

Le fer a une tension d'électrode qui se situe fréquemment dans ce qu'il est convenu d'appeler « Le triangle dangereux » caractéristique du diagramme. (fig.2 : surface hachurée).

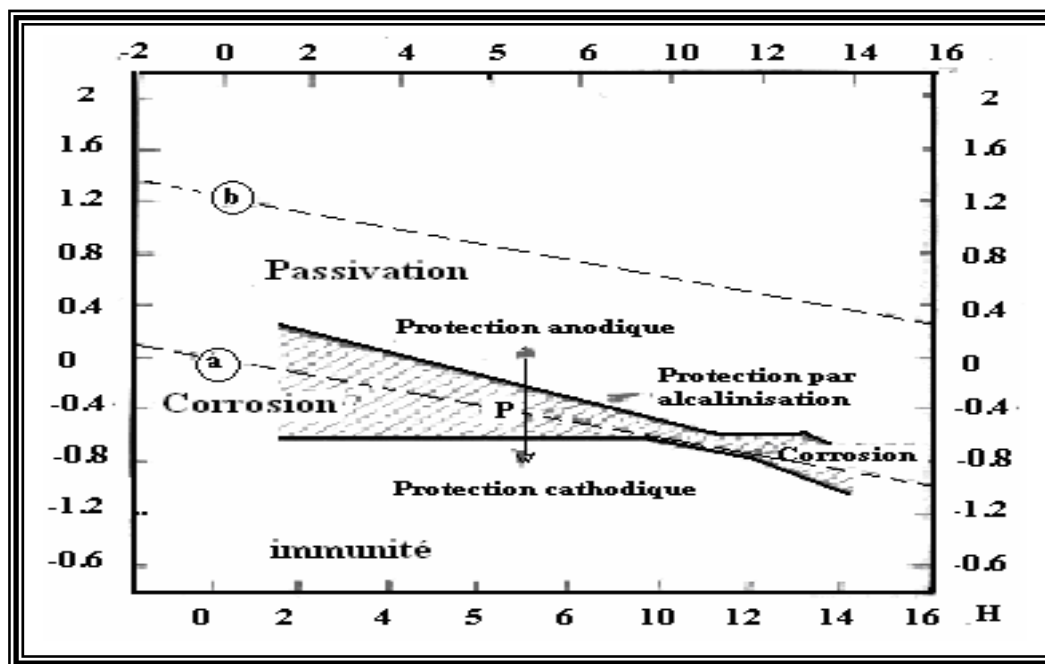


Figure 2 : protection du fer contre la corrosion.

Le seuil de protection cathodique peut être estimé thermodynamiquement, pourvu que ce soit un état qui s'inscrit dans le domaine d'immunité prévu par Pourbaix :

- 1) La protection cathodique correspond au déplacement d'un point représentatif (point P) vers le bas (immunité).
- 2) La protection anodique correspond au déplacement de ce même point vers le haut.

Dans le premier cas, si la solution a un $\text{pH} < 10$, E_0 doit être < -0.62 V.

Dans le deuxième cas, si son $\text{pH} < 12$, $E_0 = 0.40 - 0.085\text{pH}$ (V).

1.3. Cinétique de la corrosion

1.3.1. Courbe de tension mixte

L'acier, métal corrodable (et non inerte), immergé dans une solution de NaCl 3% et ne formant donc pas un système de $n^{\text{ième}}$ espèce ($n \geq 1$) constitue un système électrochimique irréversible ou mixte.

En ce sens, la courbe $E = f(i)$, conformément à la figure ci-dessous, correspond à un processus simultané de deux réactions concurrentes se déroulant sur la surface du matériau : La dissolution du fer en même temps que la réduction d'un accepteur A d'électrons [que ce soit un 2^{ème} métal (pile galvanique de corrosion du métal le moins noble) ou H₂O ou ses ions ou encore O₂ dans les solutions aqueuses].

La courbe globale expérimentale peut en fait être construite à partir des deux courbes réversibles sachant que le courant $i_T = i_{A^{z+}/A} + i_{M^{z+}/M}$ c'est-à-dire que le courant total imposé se répartit entre les deux processus.

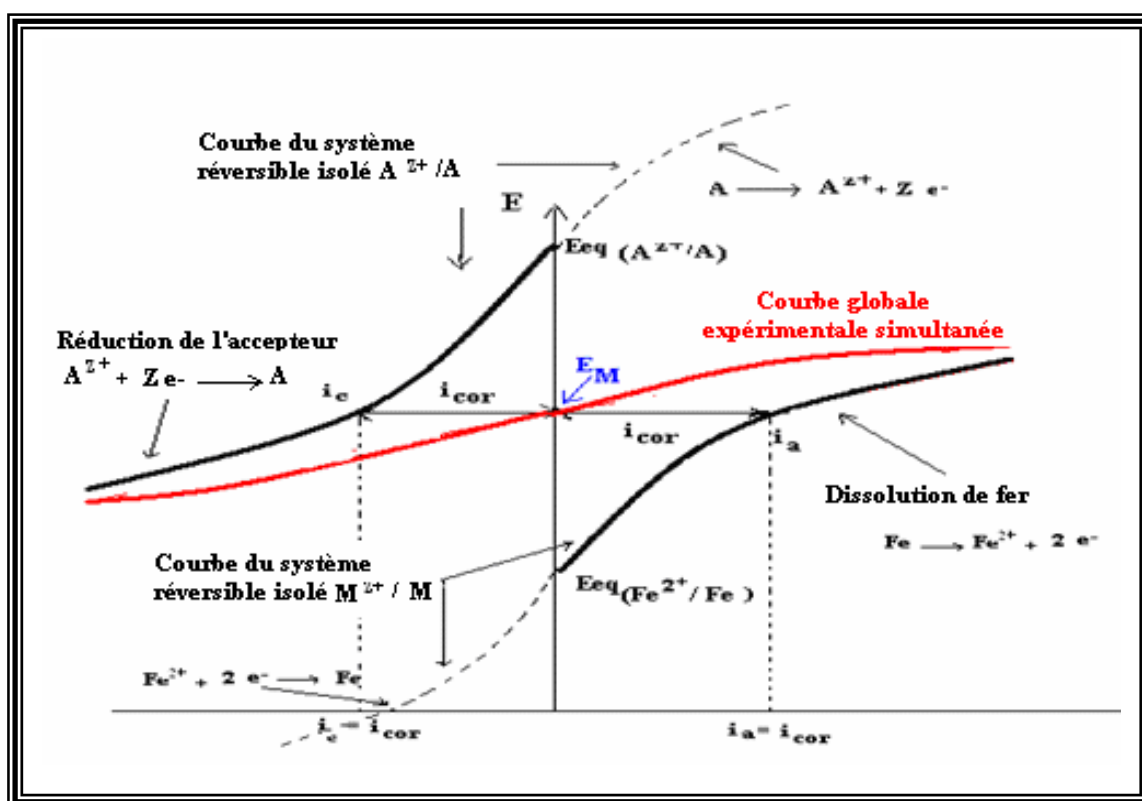


Figure 3 : Courbe globale de tension mixte (courbes élémentaires).

Le point d'intersection E_M de la courbe globale avec l'axe des tensions représente la tension mixte ou de dissolution ou de corrosion du fer dans la solution pour $i_T = 0$, c'est-à-dire en l'absence de tout courant imposé.

Mais il lui correspond un courant dit de corrosion ou i_{cor} représentant la vitesse de corrosion spontanée du système. E_M est telle que :

$$E_{eq}(Fe^{2+}/Fe) < E_M < E_{eq}(A^{z+}/A).$$

En E_M la valeur du courant cathodique i_c est égale à i_a et donc à celle de i_{cor} (état spontané). On voit aisément que l'identité des réductions est multiple car liée à la nature variable de A (contenu dans la solution) bien que celles liées au solvant ou à ses ions en soient les plus classiques et les plus fréquentes.

Ainsi dans une solution aérée, outre la réaction de réduction protonique, se manifeste parallèlement celle qui met à contribution l'oxygène.

Dans le cas des réactions parallèles, le courant est contrôlé par la réaction correspondant à la valeur la plus élevée de i , soit la réduction d'O₂ [11].

Il faut signaler que la réaction de réduction alimente la corrosion d'un métal, même en l'absence du partenaire galvanique (2^{ème} métal).

Chaque système réversible est doté d'un courant d'échange i_o valeur caractéristique du courant à l'équilibre et qui traduit l'échange des électrons dans les deux sens à l'interface métal / solution.

Il est établi [11] que plus i_o de la réduction est faible et moins le matériau catalyse la dissolution car le transfert ainsi est pauvre. Or le courant d'échange correspondant à la réduction d'O₂ dans le cas du fer est voisin de 10^{-14} A.cm⁻² tandis que celui de la réduction protonique est de 10^{-6} Acm⁻².

Ainsi d'un point de vue cinétique la réaction est plutôt catalysée par la réduction protonique surtout en milieu acide. Mais la thermodynamique (position supérieure de la droite b avec 1.23 V par rapport à a (0 V) des diagrammes de Pourbaix) plaide plutôt en faveur de la réduction d'O₂ surtout quand le pH s'accroît.

Remarque

Le système à tension d'équilibre supérieure (A^{z+}/A) oxyde celui à tension d'équilibre moins élevée (M^{z+}/M), tout en étant réduit.

C'est un principe d'oxydo-réduction bien connu des réactions dites de déplacement.

Aussi le processus simultané spontané (courbe globale expérimentale) correspond à la réduction de A^{z+} et à l'oxydation de M ou Fe .

Les deux autres branches en pointillés (fig.3) n'y figurent que pour illustrer les systèmes réversibles correspondants ($A \rightarrow A^{z+}$ et $M^{z+} \rightarrow M$).

La figure ci-dessous permet de montrer par ailleurs le lien entre la surtension d'hydrogène sur un métal et la vitesse de corrosion. En effet, si l'on se réfère à cette figure illustrative, il est aisément déduit que plus la surtension η ($E_i - E_{i=0}$) de la courbe d'hydrogène sur un métal est élevée ($\eta_2 > \eta_1$) et plus la réduction est ralentie, plus le courant de corrosion i_{cor} diminue ($i_{cor2} < i_{cor1}$). Ce point sera discuté ultérieurement en fonction des résultats.

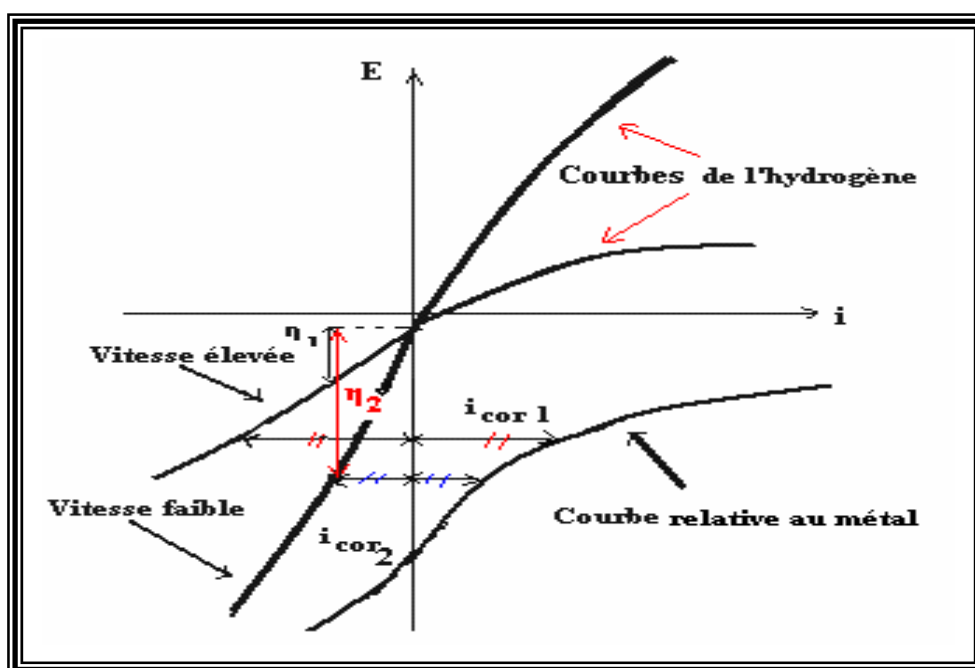


Figure 4 : Variation de la surtension d'hydrogène en fonction de la nature du métal.

La courbe de tension mixte peut également être exploitée de façon différente à partir des diagrammes d'Evans.

1.3.2. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion du métal est un facteur essentiel d'un point de vue pratique. Cette vitesse dépend de nombreux paramètres tels que [16]:

- La nature de la forme oxydée du métal (espèce dissoute, sel peu soluble, oxyde ou hydroxyde couvrant ou non, protecteur ou non).

- Les concentrations des espèces dissoutes.
- L'agitation du milieu corrosif.
- L'aération ou non de ce milieu.
- La température.

Comme les phénomènes de corrosion sont généralement déterminés par des réactions de transfert de charges, la densité du courant global est donnée par l'équation de Butler -Volmer qui met en évidence à la fois les courants i et i_{cor} pour un système irréversible :

$$i = i_{cor} \left[\exp \frac{\alpha n_a F \eta}{RT} - \exp \frac{-\beta n_c F \eta}{RT} \right] \quad (1)$$

n_a, n_c : Nombre d'électrons échangés au cours des réactions anodique et cathodique respectivement.

α : Coefficient de transfert anodique de la réaction d'oxydation.

β : Coefficient de transfert cathodique de la réaction de réduction.

η : Surtension.

1.3.3. Détermination de la vitesse de corrosion

a) Résistance de polarisation (R_p)

Au voisinage de l'équilibre thermodynamique et pour des surtensions ± 10 mV [17], l'électrode est supposée à l'état réversible. Le tracé de la courbe $i = f(e)$ dans ce domaine est une droite dont la pente représente la résistance de polarisation selon l'équation

$$\eta = \frac{RT}{nF i_{cor}} i \equiv R_p i \quad (2)$$

b) droites de Tafel

L'utilisation à la fois des pentes de Tafel et de R_p pour l'accès à i_{corr} est une technique qui a été découverte par Wagner et Traud [18] et développée ensuite par Stern et Geary [19]. Elle consiste à utiliser la linéarité au voisinage de l'équilibre du

tracé de $E = f(i)$ pour accéder aux valeurs de R_p . La plupart des auteurs [17, 19, 20] ont rapporté que la courbe $E=f(i)$ présente d'une part une bonne linéarité dans l'intervalle de 10mV de part et d'autre du potentiel d'équilibre et d'autre part une linéarité loin de l'équilibre pour $E = f(\log i)$ pour déduire b_a et b_c .

Sur le graphe de la figure ci-après, la projection de l'extrapolation à E_{cor} de l'une des deux droites (ou de leur intersection) sur l'axe des ordonnées ($\log i$) donne accès à i_{cor} .

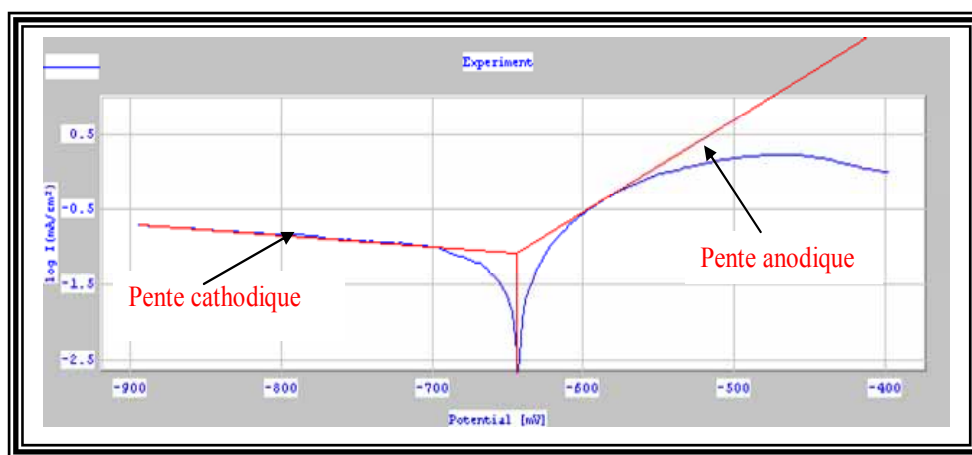


Figure 5 : Courbes de Tafel à l'interface métal / solution.

En effet, la loi de la surtension a été développée par Stern et Geary et peut être exprimée en fonction de b_a et b_c selon

$$R_p = \frac{1}{2.3i_{cor}} \left[\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right] \quad (3)$$

A partir de l'équation de Stern et Geary deux expressions linéaires appelées « Droites de Tafel », ont été établies :

$$\log i_a = \log i_{cor} + \frac{1}{b_a} \eta \quad (4) \quad \text{avec} \quad b_a = \frac{2.3RT}{\alpha n_a F}$$

$$\log i_c = \log i_{cor} - \frac{1}{b_c} \eta \quad (5) \quad \text{avec} \quad b_c = \frac{-2.3RT}{\beta n_c F}$$

1.4. Protection contre la corrosion

Pour minimiser la corrosion vis-à-vis d'un matériau donné (choix imposé), il est possible d'influer sur :

- Le matériau lui-même : sa structure (forme allotropique...), sa composition (nuances à résistance variable), ses revêtements et son état de surface, son mode d'élaboration (traitements métallurgiques, chimiques, mécaniques) en résumé son degré d'homogénéité [6].
- Sa destination : étude du milieu avec ses paramètres : pH, degré hygrométrique, pression, température, agitation, assemblage, aération....).

Même dans le cas de l'optimisation de tels facteurs, le matériau est loin d'être à l'abri d'une attaque (électrochimique surtout). En effet, il constitue hélas ! souvent l'anode d'une chaîne galvanique ou des microanodes réparties à travers toute la surface quand ce n'est pas le réactif lui-même qui le corrode par sa nature agressive.

En supposant acquis ce qui précède, notre attention s'est focalisée sur le matériau engagé comme partenaire d'une pile galvanique (protection cathodique par anode sacrificielle) ou encore assisté par un courant suppléé par une source externe (protection cathodique par courant imposé) ou enfin préservé par l'addition de substances inhibitrices au réactif en contact.

1.4.1. Protection cathodique

Les matériaux susceptibles de se corroder peuvent être protégés cathodiquement. Cette technique est utilisée avec succès pour réduire voire supprimer la corrosion de nombreuses structures métalliques [21].

Son principe est simple. Il faut rendre cathodique le métal à protéger par rapport au milieu extérieur (pouvant inclure d'autres métaux) c'est -à- dire annuler voire inverser le processus de la réaction du fer en déplaçant le potentiel du fer vers des valeurs plus négatives [22, 23].

Il y a corrosion tant que la tension du système considéré $E_{(M^{z+}/M)}$ est supérieure à celle de sa valeur à l'équilibre $E_{eq_{(M^{z+}/M)}}$ c'est le cas de E_{cor} .

Si cette inégalité $E_{(M^{z+}/M)} > E_{eq_{(M^{z+}/M)}}$ est inversée, $E_{(M^{z+}/M)} \leq E_{eq_{(M^{z+}/M)}}$ alors la corrosion cesse. Autrement dit, le métal initialement anodique relativement au processus de réduction est devenu cathodique; c'est-à-dire qu'il cesse d'être une source d'électrons : $M^{z+} + z e^- \longrightarrow M$ il s'immunise. Et si la solution contient des cations, le métal ayant reçu un excès d'électrons, ces charges positives vont même s'y déposer en captant ces électrons. Il faut bien signaler que déplacer la tension E du métal vers des valeurs plus négatives peut s'avérer insuffisant pour sa protection si la première inégalité (initiale) ci-dessus n'est pas inversée.

Ce type de protection nécessite la mise en œuvre de l'une des deux méthodes suivantes [24, 25] :

La protection cathodique par anode sacrificielle et celle par courant imposé. Ces méthodes reposent sur le principe suivant : si le potentiel du fer dans l'eau peut être abaissé au-dessous de E_{eq} anodique, les ions Fe^{2+} ne peuvent plus passer en solution.

Parmi les applications courantes citons la protection cathodique : [1, 2, 23]

- Des écluses.
- Des condenseurs.
- Des coques de sous-marins.
- Des réservoirs d'eau.
- Des structures marines.
- Des installations chimiques...

Décrivons ces méthodes :

1.4.1.1. Protection cathodique par anode sacrificielle

La protection cathodique par anode sacrificielle (appelée également *anode soluble* ou *anode réactive*) repose en fait sur les propriétés électrochimiques intrinsèques des métaux [23, 24]. Un deuxième métal plus cathodique (ou moins noble) est couplé au métal à protéger pour former un couple galvanique.

L'anode se corrode en déchargeant du courant assurant ainsi la protection cathodique de la structure [23].

L'intensité qu'elle peut débiter dépend de la différence de potentiel existant à l'autre métal [26].

Interprétation électrochimique :

Dans ce type de protection, l'anode se dissout en déplaçant le potentiel du métal à protéger en deçà de son potentiel d'immunité, toujours en ajustant le potentiel de telle façon que : $E_{cor} (M_2 / Fe) \leq E_{eq} (Fe^{2+} / Fe)$ avec $(M_2 : Zn, Al, Mg...)$

La protection cathodique par anode sacrificielle obéit donc à la même condition de base, que celle par courant imposé, concernant la tension sauf qu'ici, au lieu de source externe qui protège le métal (en imposant i), c'est le deuxième métal qui va se 'sacrifier' pour épargner le fer.

Le diagramme $E = f(i)$ ci-dessous en fournit le principe pour le couple Fer/Zinc

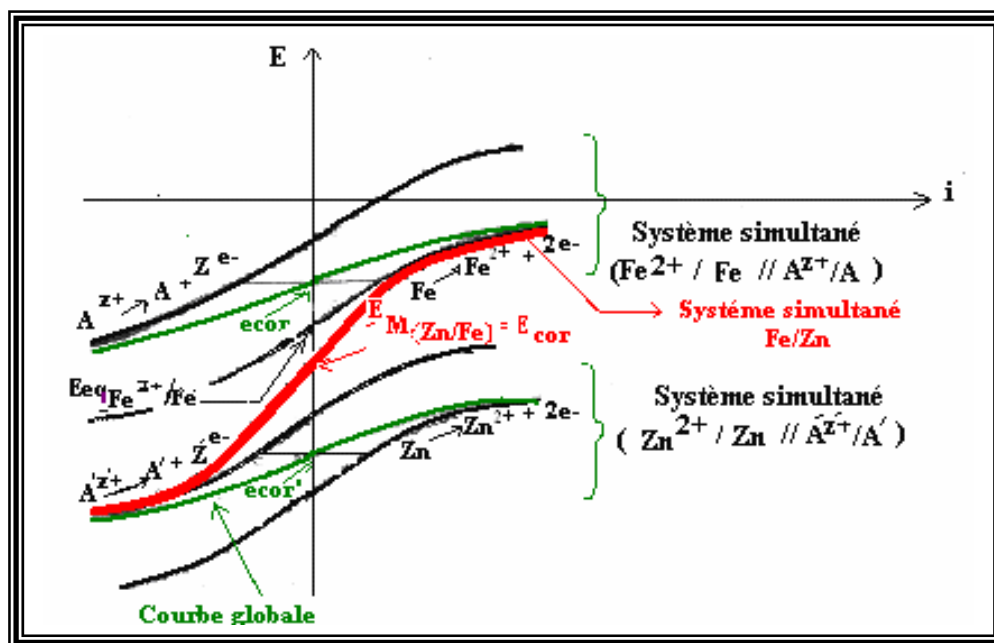


Figure 6 : Protection du fer en présence de zinc comme anode sacrificielle.

La courbe globale Fe/Zn est issue des deux autres courbes globales Fe/A et Zn/A'.

On voit bien que le zinc a contribué à rabaisser la tension mixte E_{cor} du système Fe / A (valable en absence de Zn) jusqu'à E_M (Zn / Fe), soit en-dessous de E_{eq} Fe²⁺/Fe, valeur à partir de laquelle le fer se corrode.

Pour que cette protection soit assurée il faut que [1] :

- La pile débite; donc que l'anode soit reliée électriquement à l'acier.
- La surface à protéger et l'anode soient plongées toutes deux dans le même milieu électrolytique (par exemple, la protection interne d'une conduite n'est pas possible si les anodes sont installées à l'extérieur de la conduite).
- L'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes).

La protection par anode sacrificielle n'a pas une durée illimitée :
Elle s'arrête avec la consommation de l'anode.

Voici des exemples de montage pratique :

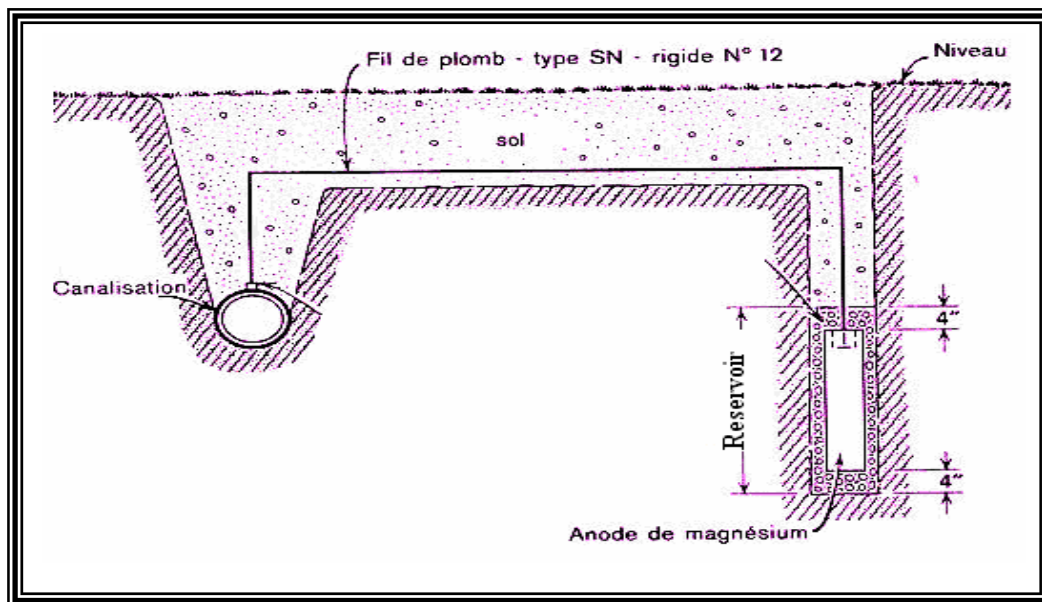


Figure 7 : Canalisation protégée cathodiquement au moyen d'une anode sacrificielle.

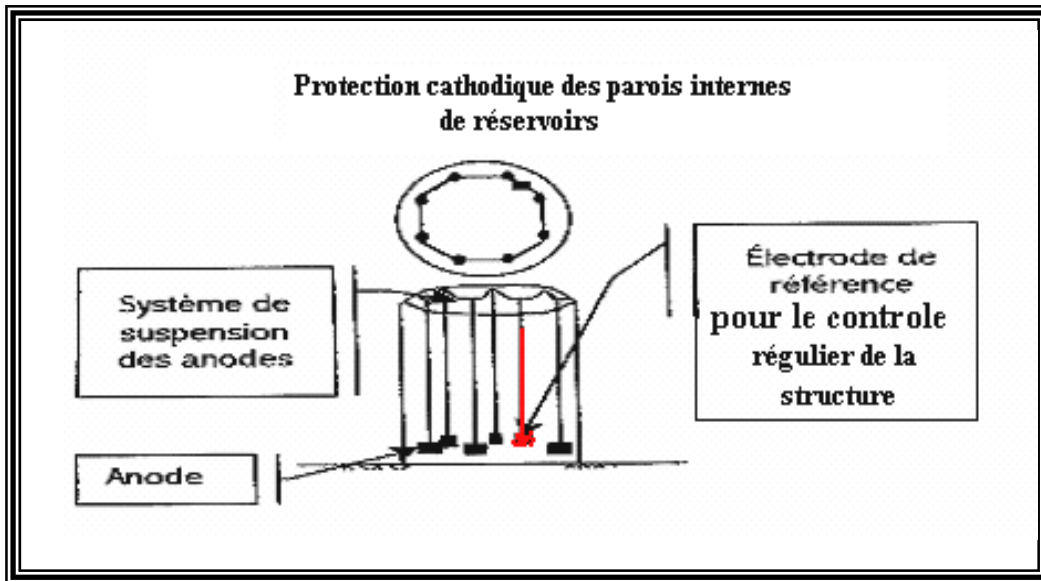


Figure 8 : Protection cathodique à l'intérieur d'un réservoir par anode sacrificielle.

A noter la disposition et le nombre des anodes sacrificielles pour protéger la structure.

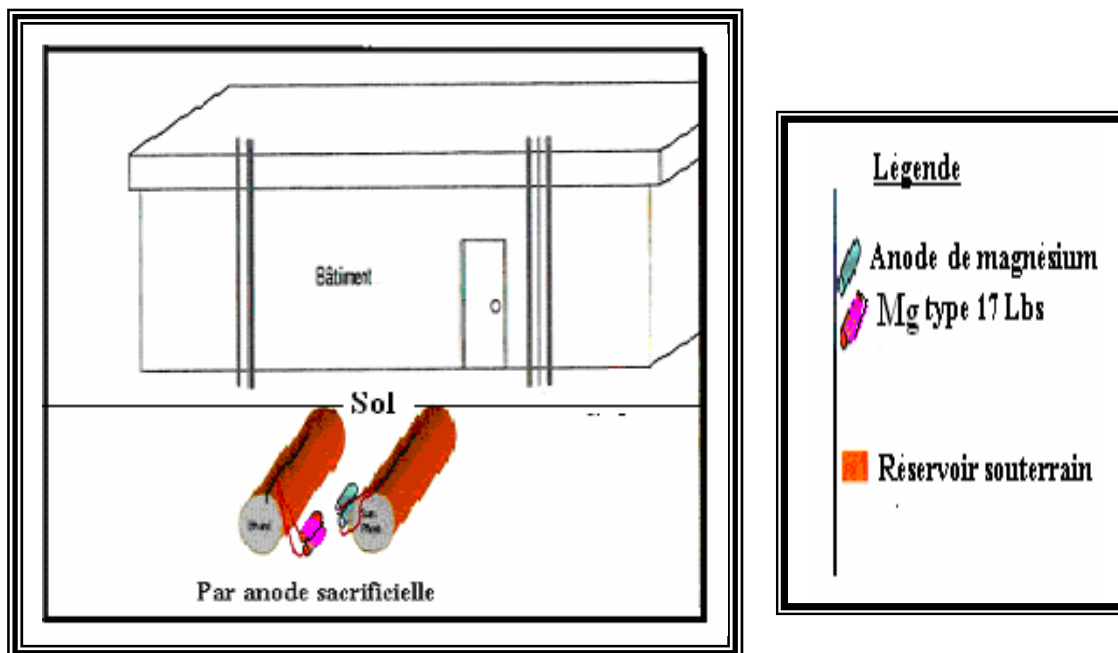


Figure 9 : Protection cathodique d'un réservoir souterrain par anode sacrificielle.

(Réservoirs remplis d'eau destinée à alimenter le bâtiment)

Contrairement à la méthode sous courant imposé, le courant ici débité spontanément ne peut donc être réajusté une fois le système en fonctionnement.

Par ailleurs, il est conseillé d'effectuer des contrôles périodiques en différents points de la structure afin d'en vérifier l'efficacité à longue échéance.

Les anodes les plus appropriées pour ce type de protection [1, 24] sont les anodes de magnésium et de zinc. D'autres métaux aussi peuvent être utilisés comme l'aluminium. Comparons ces anodes.

1°) Zinc

Du zinc de haute pureté est généralement recommandé afin d'éviter une réduction du courant à cause de l'accumulation de produits de réaction isolants qui adhèrent habituellement sur le zinc commercial. Cette tendance est moins marquée pour le zinc de haute pureté [2].

En l'occurrence, la plupart des anodes utilisées en milieu marin répondent généralement, soit aux spécifications de la marine américaine, soit à celles de la marine française [1].

Outre leur efficacité prouvée en milieu marin [23, 24], les anodes en alliage de zinc de "type commercial galva procat" (voir fig.10) sont également utilisées dans des équipements et appareils au contact de l'eau douce : réservoirs, condenseurs, échangeurs, installations de pompage...

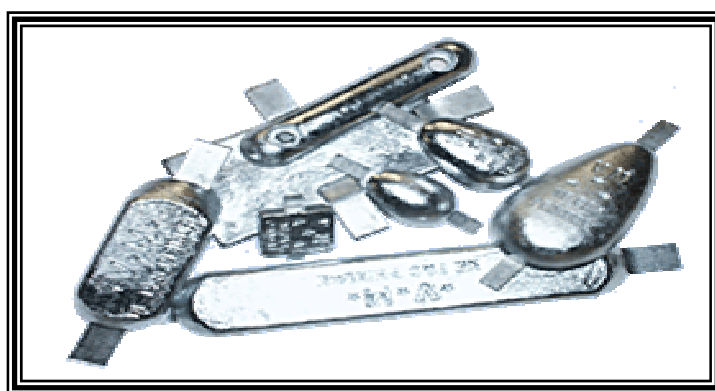


Figure 10 : anodes en alliages de zinc de type. [galva procat].

Les récents progrès technologiques avec la mise en œuvre de nouvelles structures à anodes sacrificielles mises sur le marché ont incité le MTO (ministère des Transports de l'Ontario) à tester trois systèmes pilotes d'anodes en zinc pour protéger le réseau routier au Canada en septembre 2003[27].

Les figures ci-après schématisent les trames représentant un réseau tissé d'anodes en zinc.



Figure 11 : Anode à réseau maillé en zinc de type commercial Galvashield et fibres de verre (structure 1).

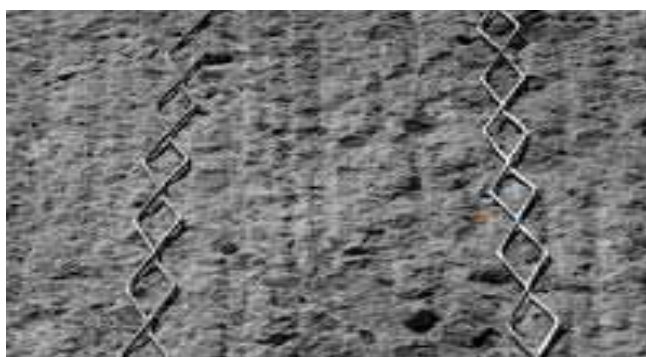


Figure 12 : Anode à chaîne en zinc métallique de type Galvashield, (structure 2).

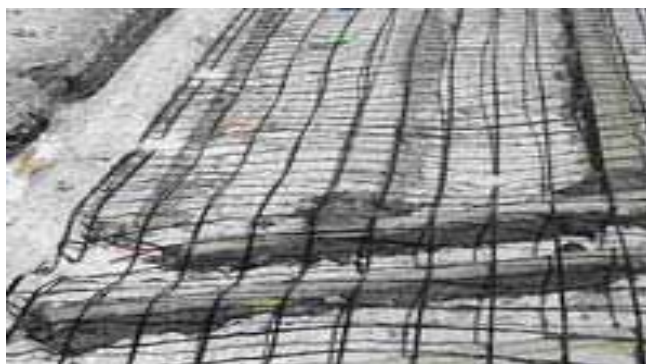


Figure 13 : Anode de type commercial ‘GalvoStrip’, avec tiges de zinc recouvertes de fibres de carbone (Structure3 : métal + carbone).

a) Avantages des anodes à base de zinc

En raison de sa résistance à l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'air, le zinc a une destination polyvalente. Mais il est utilisé particulièrement dans les revêtements protecteurs et la protection cathodique par anode sacrificielle parce qu'il est doté d'un potentiel électrochimique inférieur à la plupart des métaux dont le fer. En effet, à titre d'exemple le zinc a un potentiel de -1.06 mV/ECS dans l'eau de mer.

En outre, il se caractérise par :

- Un potentiel bien adapté à la protection des structures en eau de mer.
- Un excellent rendement.
- Une faible sensibilité au degré de salinité marine.

b) Inconvénients des anodes à base de zinc [1]

- Température d'utilisation limitée à 60°C car au-delà de cette valeur le comportement du zinc est altéré.
- Coût de l'énergie dépensée par an plus élevé que celui de l'aluminium (cas des ouvrages en mer)...

2*) Magnésium

La plupart des anodes sacrificielles sont en magnésium. Plus de 5000 tonnes sont consommées annuellement aux Etats-Unis. Les anodes de Mg sont souvent alliées à 6% d'aluminium et 3% de zinc pour réduire la corrosion par piqûres et pour augmenter le débit de courant. Un autre type est constitué de magnésium pur et de manganèse [28] .

a) Avantages

- Portée élevée en raison de son potentiel très négatif.
- Polarisation rapide de la structure (précipitation du dépôt calco-magnésium en eau de mer) [1].
- Faible poids spécifique.

b) Inconvénients

- Faible durée de vie (remplacement fréquent).
- Consommation énergétique annuelle la plus élevée.

3°) Aluminium

Il tend à devenir passif dans l'eau ou dans les sels [29, 30] ce qui accroît son potentiel qui devient proche de celui de l'acier. Il cesse alors d'être utilisable en tant qu'électrode sacrificielle.

Du fait que Al soit passivable, il est nécessaire d'introduire dans sa composition un agent activateur, généralement le mercure ou l'indium [1].

- **Anodes en aluminium au mercure** : ont un meilleur rendement que celui à base d'indium
- **Anodes en aluminium à base d'indium** : ont un potentiel plus négatif que celui au mercure.

a) Les avantages des anodes à base d'aluminium

- Potentiel bien adapté à la protection de structures compactes en eau de mer à l'instar de Zn.
- Coût en ampères /an le plus faible en raison de sa forte capacité pratique.
- Restent actives aux températures élevées, contrairement aux alliages de zinc; cependant, on observe une chute du rendement jusqu'à 20 à 30% au-delà de 80 °C [1].

b) Inconvénient

- L'utilisation du mercure est déconseillée par certaines réglementations, invoquant en mer le risque de pollution par le mercure.

I.4.1.2. Protection cathodique par courant imposé

La protection cathodique permet d'atténuer, voire éliminer la corrosion par imposition d'un courant électrique négatif, à partir d'une source externe aux métaux à protéger tels que l'acier, le cuivre, ... contre la corrosion dans les sels et les milieux aqueux.

Cette méthode consiste à relier au métal à protéger des anodes constituées d'un métal inerte ou noble (niobium, platine, graphite...) de manière à constituer une cellule électrolytique.

Un courant est appliqué à la chaîne ainsi formée, ce qui génère une différence de potentiel entre les deux électrodes.

La tension enregistrée pour une protection totale doit être telle que l'intensité du courant imposé (en valeur absolue) soit supérieure au courant de corrosion. Cela permet de polariser le métal à un potentiel électrochimique qui inverse le processus de corrosion et qui rend alors le métal entièrement cathodique.

A l'origine, en corrosion spontanée, nous avons vu que $i_{cor} = i_c$ pour $i_{imp} = 0$. A mesure que l'on impose un courant i_c de plus en plus élevé comme l'indique la figure ci-dessous, la tension du fer va se décaler vers le bas (valeurs plus négatives).

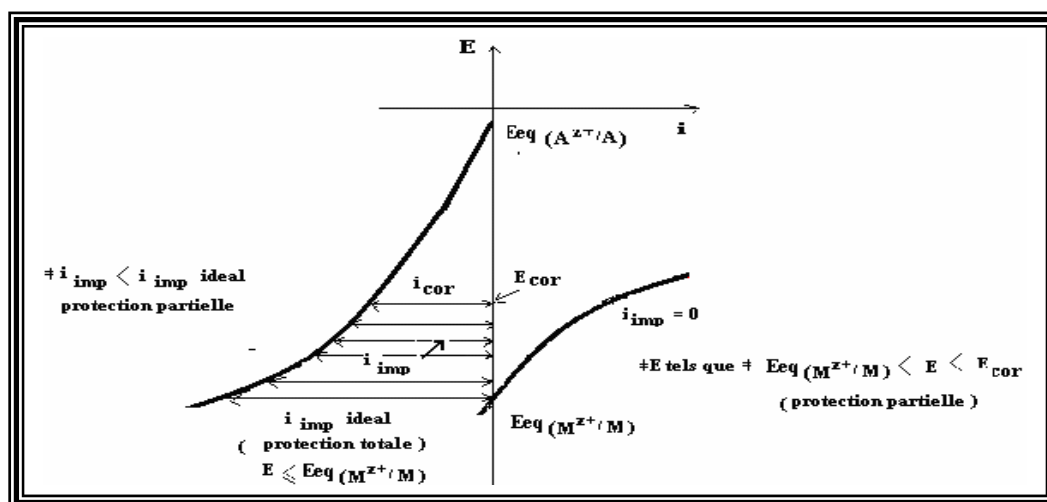


Figure 14 : Courbes-intensité potentiel : identification du courant imposé

En termes de diagramme d'Evans, on retrouverait le même principe :

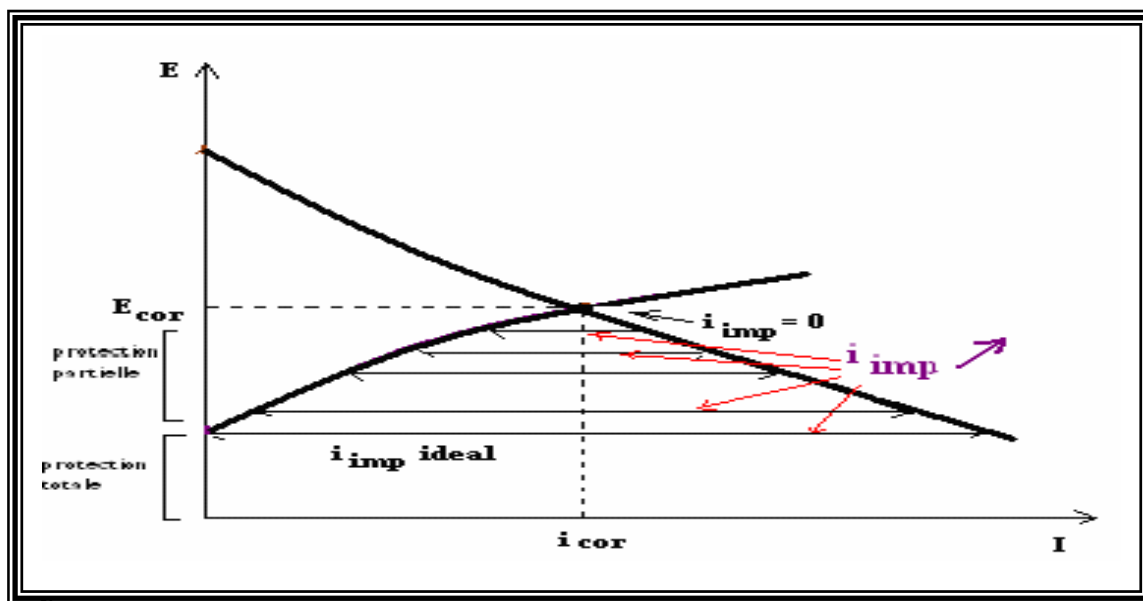


Figure 15 : Diagramme d'Evans illustrant le principe de la protection cathodique par courant imposé.

Deux exemples de protection par courant imposé sont illustrés dans les figures 16 et 17 ci-après

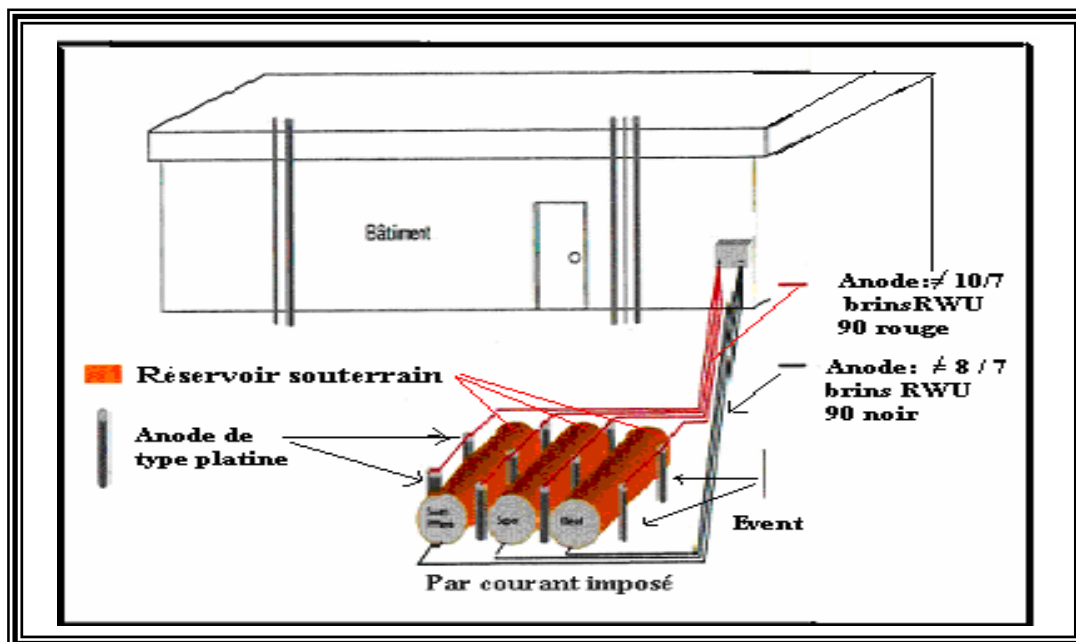


Figure 16 : Schéma d'une canalisation protégée cathodiquement à l'aide d'une électrode auxiliaire et d'un redresseur l'alimentant

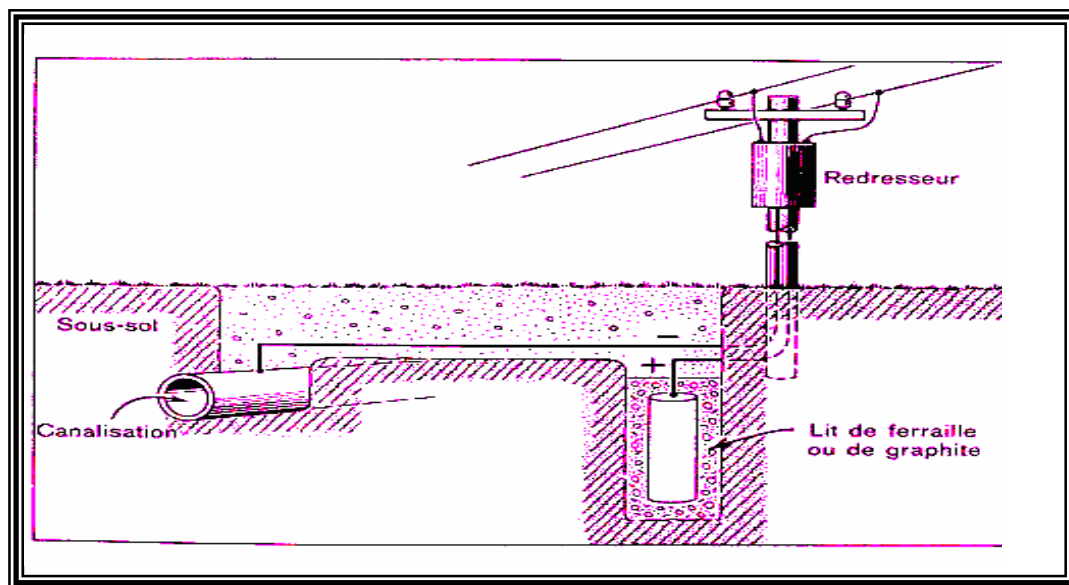


Figure 17 : Protection cathodique d'une canalisation souterraine par courant imposé.

La densité de courant imposé requise pour assurer une protection totale dépend à la fois du métal et du milieu.

Elle doit être supérieure à la densité de courant de corrosion i_{cor} mesurée dans le même milieu.

Le tableau (1) donne à titre indicatif des valeurs de densités de courant pour l'acier exposé dans différents milieux.

Tableau (1) : ordre de grandeur de densités de courant nécessaires à la protection cathodique de l'acier [3, 31].

Milieux	i (A. /m ²)
Acide sulfurique	400
Sol	0.01-0.5
Eau de mer agitée	0.15 (début)-0.03 (fin).
Eau saturée d'air (chaude)	0.15
Eau de ville	0.05

Comme déjà décrit, la valeur du courant requis pour protéger un système vis-à-vis de la corrosion est ajustée par le balayage de la valeur de la tension du métal à protéger jusqu'à un $E < E_{\text{eq } M^{z+}/M}$.

A titre d'exemple pour l'acier : le potentiel de protection par rapport à une électrode inerte a été mesuré à l'échelle industrielle relativement à l'électrode de référence Cu-CuSO₄, saturée. La valeur obtenue est : -0.85V [1, 2, 24, 31]. (Cette valeur, par rapport à l'E.N.H correspond à - 0.53V ou -0.78 V/ECS).

Nous ne transgresserons pas à cette règle, même si le propos doit être bref, car là n'est pas le but de ce travail. La méthode de protection par courant imposé nécessite souvent une énergie excessive, d'où une consommation onéreuse. De tels courants requis sont fonction des paramètres de la réaction cathodique : des courants d'échange faibles et des pentes de Tafel peu élevées sont des conditions favorables :

E doit être inférieur à $E_{\text{eq } M^{z+}/M}$, cependant, l'absence du courant en certains points (peu accessibles de la structure au cas où i est insuffisant), va créer une chute ohmique à l'origine d'une corrosion localisée sévère allant jusqu'à la perforation du matériau. Si E est trop négatif par rapport à la réduction, il ya corrosion par fragilisation par l'hydrogène adsorbé car la réaction protonique devient favorisée à un pôle trop négatif.

1.4.2. Protection par les inhibiteurs

Elle est utilisée en général dans le cas où le réactif se trouve en contact permanent (dans un volume donné) avec la structure à protéger.

D'une manière générale, pour lutter contre la corrosion par des réactifs liquides on utilise des inhibiteurs de corrosion appropriés au milieu d'une part, et au matériau d'autre part.

Les inhibiteurs sont des produits qui, ajoutés en faible quantité, diminuent sensiblement l'agressivité du milieu corrosif [32].

Cette technique présente une souplesse d'utilisation appréciable et son pouvoir d'action est élevé, puisque l'addition d'une faible quantité réduit considérablement le taux de corrosion.

Elle ne modifie pratiquement pas la nature physico-chimique du milieu corrosif [33].

Le développement de stations de traitement des eaux a été l'élément révélateur des inhibiteurs, (exemple de l'eau très pure produisant le calcaire revêtissant l'intérieur des canalisations). Il a été nécessaire pour éviter ces inconvénients, d'ajouter des sels de calcium pour protéger les conduites [34].

Ce traitement a été généralisé grâce à EVANS et PARSON vers (1950) [34]. Ce n'est qu'à partir de cette époque, qu'on vit se développer la recherche sur le rôle des inhibiteurs dans des domaines aussi variés que l'aviation, l'industrie pétrolière, les systèmes de refroidissement d'eau, etc...

Dans l'industrie pétrolière les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés [34] notamment pour :

- Les opérations de forage, extraction, raffinage.
- Les systèmes d'injection d'eau ou leur traitement (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudière).
- Les activités de transport et de stockage.

Par ailleurs, l'industrie des peintures utilise également les inhibiteurs comme additifs assurant la protection des métaux contre la corrosion.

1.4.2.1. Qualité des inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur peut être utilisé soit comme unique moyen de protection, soit combiné à un autre moyen de protection pour une résistance améliorée à la corrosion, par exemple par addition à un revêtement de surface tel que la peinture, graisse, huile, etc.... D'une manière générale, un inhibiteur doit répondre à certains critères comme :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans altérer ses propriétés physiques.

- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non toxicité.
- Etre peu onéreux.
- Etre d'élaboration aisée

Le choix des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs comme :

- La solubilité thermique.
- La dispersion dans le réactif.

Les inhibiteurs de corrosion ont des limites de températures au-dessus desquelles ils perdent leur efficacité. En effet, une augmentation de la température provoque en général :

- Une accélération des vitesses des réactions aux électrodes.
- Une désorption partielle des inhibiteurs.
- Une adsorption chimique appréciable qui dépend de :

- **Sa nature** : en effet, l'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} est propre à chaque composé.

- **La charge métallique q_M portée par l'électrode** : dans le cas des molécules organiques, l'adsorption est favorisée par la désorption des molécules d'eau. Cette dernière n'a lieu que si le métal s'affaiblit en charges (quand le potentiel approche le potentiel de charge nulle -p.c.n-) soit quand les deux orientations opposées des dipôles issus des H_2O s'équilibrent ou quand l'électrode s'apprête à changer de signe.

1.4.2.2. Rôle et efficacité des inhibiteurs

a. Rôle

La méthode de protection consiste à réduire le courant de corrosion i_{cor} par addition d'une certaine quantité de substance chimique. L'inhibiteur va donc agir de façon à modifier le profil des branches figurant dans les diagrammes d'Evans.

Mais il peut, par ailleurs, interagir avec les produits de corrosion du métal corrodable pour recouvrir par précipitation ou passivation [35] la surface anodique (ou les microsursaces) de dépôts imperméables ou films protecteurs ou encore par blocage des sites de corrosion [36-39]. Ce type d'inhibiteurs n'est pas pris en compte dans ce travail, aussi nous n'insisterons pas davantage sur ce point. Nous distinguerons :

1°) Les inhibiteurs cathodiques

Ils ralentissent le processus cathodique. Par exemple si la réaction de réduction est protonique, des composés à base d'arsenic tels As_2O_3 ou As_2O_5 , réduisent la concentration des H^+ , selon la réaction :

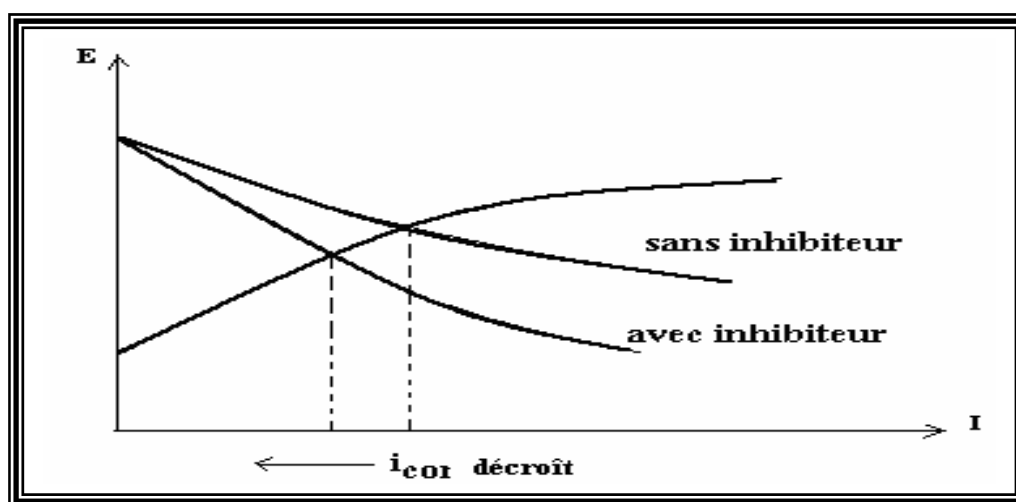
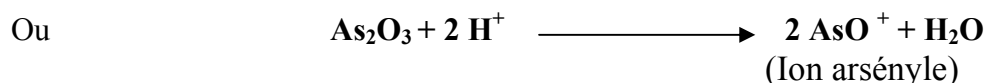
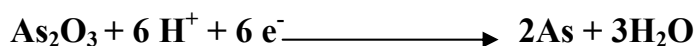
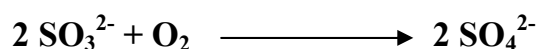


Figure 18 : Action d'un inhibiteur cathodique.

La solution moins acide sera moins agressive.

Si la réaction fait intervenir O_2 dissous selon :



La concentration de O_2 diminue réduisant par la même occasion la vitesse de réduction. Le principe actif est représenté dans le diagramme ci-dessus (fig.18).

2*) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion vers ceux plus anodiques en réduisant I_{cor} .

Le mode d'action est illustré ci-dessous :

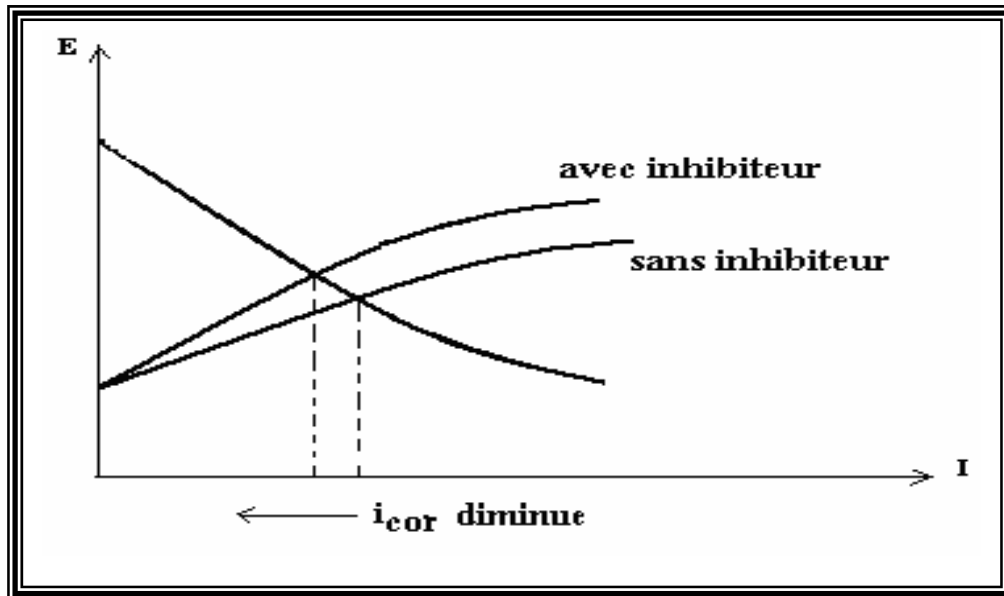


Figure 19 : Action d'un inhibiteur anodique.

Ces inhibiteurs peuvent être dangereux (corrosion par piqûres) dans le cas où le dosage s'avère insuffisant car la densité du courant devient excessive dans les sites concernés [34].

3*) Les inhibiteurs mixtes

Ils agissent sur les sites anodiques et cathodiques à la fois : c'est le cas de CaCO_3 par exemple [32].

b. Efficacité

L'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) d'un composé est caractérisée par un taux maximum d'inhibition pour une concentration optimale. Elle est définie par la relation suivante :

$$\eta\% = \left(1 - \frac{I'_{cor}}{I_{cor}} \right) \times 100$$

Où I_{cor} et I'_{cor} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel puis projection sur l'axe des I au potentiel de corrosion respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur. Parfois l'efficacité est calculée à partir des valeurs des résistances de polarisation (R_p) obtenues au voisinage de l'équilibre (pour de faibles surtensions).

I.4.2.3. Les molybdates

L'utilisation des substances organiques a été limitée par leur mauvaise solubilité dans la solution *neutre* d'où l'orientation des recherches vers les produits inorganiques.

Les inhibiteurs non passivants [40] agissent plutôt par formation d'un composé protecteur précipité en surface. Citons les phosphates et poly-phosphates et les sels de zinc.

Les inhibiteurs passivants [41] agissent par la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante exemple : les chromates (CrO_4^{2-}), les molybdates (MoO_4^{2-}), les tungstates (WO_4^{2-}), les vanadates (VO_4^{3-} ortho) et (VO_4^{3-} méta) et des nitrites [42].

Pour cette raison et pour les propriétés écologiques, le molybdène métal de base des molybdates est décrit comme ayant une très faible, voire même négligeable, toxicité [43]... notre choix s'est porté sur l'étude de la protection par cet inhibiteur.

Ce type d'inhibiteur nous intéresse plus particulièrement, puisque notre recherche a été axée sur l'étude du comportement du fer pur et d'un acier au carbone dans NaCl.

Depuis 70 ans [44] les molybdates sont les premiers composés identifiés puis utilisés comme inhibiteurs de corrosion grâce à leur efficacité vis-à-vis des métaux ferreux et non ferreux et leur faible toxicité (aspect écologique) [43].

L'inhibition de la corrosion fut attribuée à l'anion molybdate en 1939 pour la première fois. Utilisé dans l'industrie automobile il fut additionné à une solution alcoolique (antigel dans le circuit de refroidissement). Depuis, l'application des molybdates comme inhibiteurs de corrosion a été largement répandue.

Malgré leur importance dans le domaine de la corrosion peu d'études ont été menées avec les molybdates.

Les chromates et les nitrites ont été parmi les produits les plus utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les circuits de refroidissement d'eau, avant d'être détrônés assez récemment (à partir des années 80) par les molybdates.

a. Propriétés des molybdates

L'inhibition de la corrosion est associée au molybdène (VI) qui se trouve sous forme d'espèce monomérique dans une solution alcaline ou neutre ou sous forme d'espèce polymérique dans une solution acide. [44]

Les molybdates simples se présentent en général sous forme de M_2MoO_4 . Ils contiennent généralement des ions tétraédriques MO_4^{2-} solides ou dissous en solution aqueuse. [44]

Mo (VI) est un oxydant fort. En tant que substances passivantes, les molybdates peuvent devenir dangereux au point de causer des dégâts de corrosion par piqûres en présence d'ions agressifs s'ils ne sont pas utilisés à des concentrations adéquates [34].

b. Protection contre la corrosion par une couche composite de molybdates et d'Al (III)

La réalisation d'une couche composite de molybdates et d'aluminium sur l'acier et sur l'acier zingué par conversion chimique constitue une alternative aux traitements de chromatisation classique.

Les expériences de résistance à la corrosion qui ont été menées dans ce sens montrent l'effet significatif de l'incorporation de l'aluminium dans la couche de conversion formée pour la résistance à la corrosion de l'ensemble. Cet effet favorable est sans doute lié au fait que l'aluminium favorise la formation d'un film dense et uniforme à la surface du substrat, renforçant la résistance à la corrosion des molybdates. De plus, la présence d'aluminium semble modifier la nature de la couche de molybdate formée [45].

Ces résultats sont à imputer à la double structure de la couche obtenue dans des conditions opératoires spécifiques : une partie extérieure plus riche en molybdate et une partie intérieure plus riche en aluminium.

Cette alternative à la chromatisation pourrait être utilisée avant un traitement final (peinture ou polymérisation).

*techniques et conditions
expérimentales*

I. Matériel utilisé

Le matériel nécessaire pour réaliser les expériences est composé des électrodes, de la cellule de mesures, des solutions, de 2 chaînes électrochimiques pour polariser nos systèmes, puis d'un microscope doté d'une caméra pour l'examen micrographique des échantillons.

I.1. Électrodes : les méthodes électrochimiques nécessitent souvent un montage à 3 électrodes.

I.1.1. Électrode de référence : Une électrode au calomel saturée (ECS) munie d'une allonge contenant une solution aqueuse saturée en chlorure de potassium ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl) de marque Tacussel, est disposée contre l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique.

I.1.2. Électrodes auxiliaires : Les électrodes auxiliaires (ou contre- électrodes C.E) sont : soit en graphite, en forme cylindrique de diamètre 4 mm et de longueur 10 cm et dont la surface exposée atteint 4.4 cm^2 , soit en platine en forme cylindrique de diamètre 1mm et de longueur 10 mm; La surface exposée atteint 0.314 cm^2 . Elles servent d'échangeurs d'électrons. Leur surface est importante afin d'uniformiser la répartition du courant. L'électrode de graphite par exemple, permet de jouer le rôle d'anode dans la chaîne formée lors de la protection cathodique par courant imposé.

I.1.3. Electrodes de travail (E.T.)

❖ *Composition chimique des échantillons*

Ils sont constitués de fer pur et zinc pur (de marque Aldrich) ou acier API5L (grade M-X52).

Métaux purs	Zinc	Fer
Composition (% en masse)	99.99	99.99

Composition de l'acier (sans le fer) :

	Composition (% en masse)
Carbone	0.18
Manganèse	1.53
Phosphore	0.004
Soufre	0.032
Silicium	0.095
Etain	0.005
Molybdate	<0.001
Chrome	<0.001

Remarque

L'acier retenu pour notre étude est un acier au carbone destiné, entre autres, au transport du pétrole brut. Cet acier correspond à la nuance API5L grade M-X₅₂.

Il a été proposé par le centre de recherche et de développement (C.R.D.) de Sonatrach.

❖ Élaboration de l'électrode de travail

L'électrode est reliée au circuit électrique par un fil conducteur soudé à 5mm de profondeur dans le métal. Les métaux sont enrobés dans une résine isolante et résistant aux réactifs chimiques. L'enrobage est réalisé de telle sorte que seule la base des échantillons (1.13 cm² pour le fer, 0.385 cm² pour le zinc et 0.96 cm² pour l'acier surfaces apparentes mesurées avec un pied à coulisse) reste exposée au milieu corrosif.

Les deux types utilisés sont représentés dans la (fig.1) et sont fonction de la forme disponible de l'échantillon originel: cylindre pour le fer et le zinc, et barre à section carrée pour l'acier.

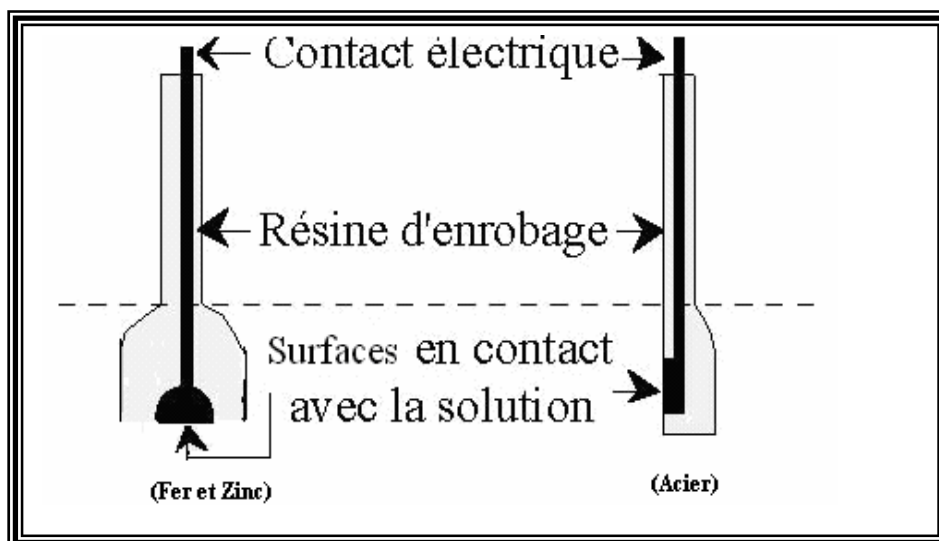


Figure 1: Schéma des électrodes métalliques enrobées dans leur résine.

❖ Préparation de l'état de surface des échantillons

Une fois l'électrode élaborée, l'état de surface de chacune d'elles doit être alors bien défini afin que les mesures électrochimiques soient suffisamment reproductibles pour des résultats fiables. Pour ce faire avant chaque essai, la surface exposée de l'électrode est soumise à un prétraitement (polissage) au moyen d'une polisseuse PRESI Mécapol 2B, munie d'un disque rotatif recouvert de papier abrasif de granulométrie décroissante (240-1200) sous écoulement d'eau.

Le polissage est ensuite affiné sur de la feutrine au moyen d'une suspension d'alumine, puis un rinçage à l'eau distillée suivi d'un séchage à l'air comprimé.

❖ Examen micrographique

Il a révélé pour toutes les électrodes une surface parfaitement uniforme synonyme de polissage très satisfaisant (voir résultats).

❖ Rôle de l'électrode de travail

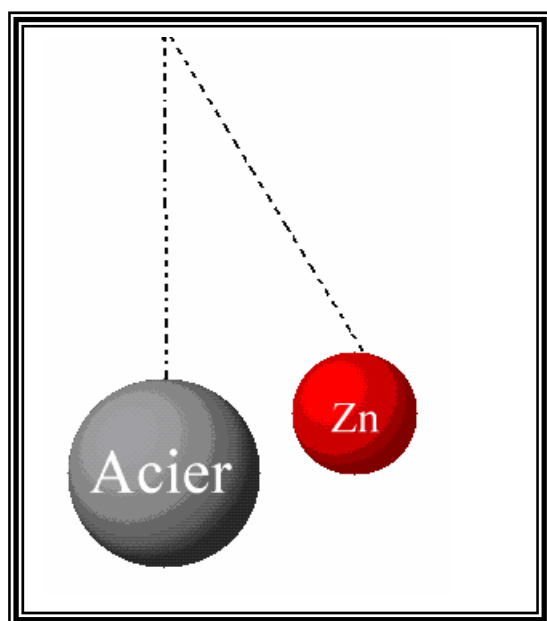
Le fer et l'acier sont utilisés comme métaux à protéger et vont jouer le rôle de cathode dans la protection cathodique que ce soit par anode sacrificielle

ou par courant imposé. D'où le choix du zinc sacrificiel dont la tension est plus négative que celle des deux matériaux. Dans la méthode par courant imposé, les deux métaux sont le siège d'une réduction, ils sont donc cathodiques expérimentalement et dans la protection par inhibition, ils représentent l'anode.

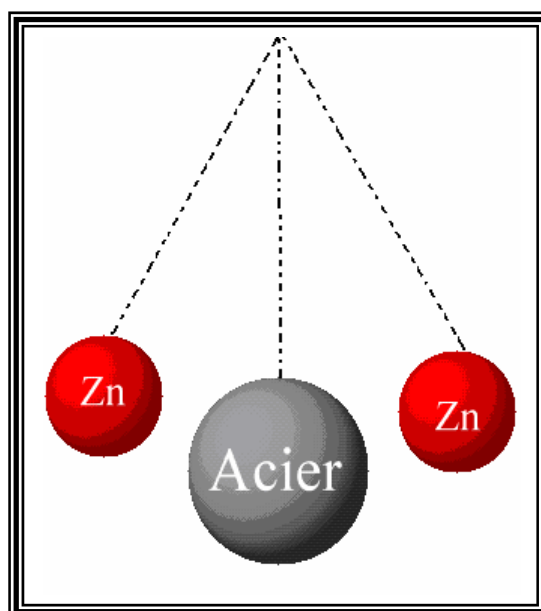
❖ *Disposition des anodes sacrificielles de zinc*

Afin d'évaluer le degré de protection du fer contre la corrosion en fonction de l'occupation spatiale du zinc, sa surface est judicieusement entourée par un nombre croissant d'électrodes de zinc (voir fig.2. Dispositions 1-5). Cette répartition variable (en nombre et géométrie) autour de la pièce corrige la chute ohmique due à la résistivité de l'électrolyte créée par la pile fer - zinc ainsi formée, et qui modifierait la valeur réelle du potentiel de protection à établir.

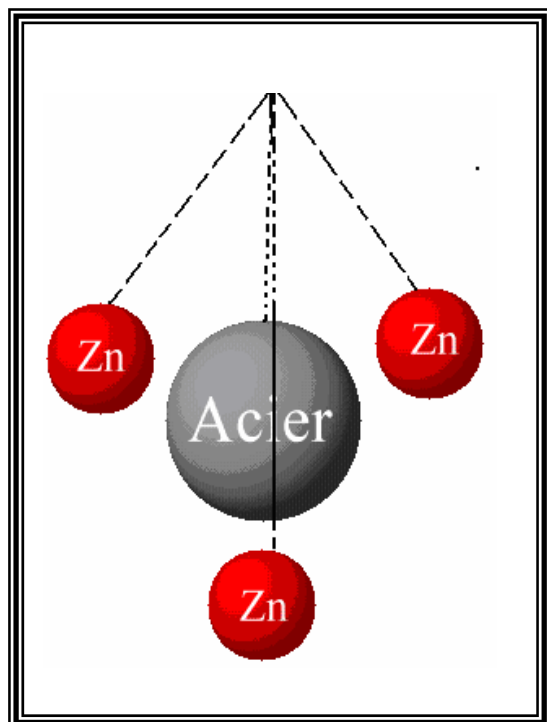
Les différentes répartitions autour du fer pur ou de l'acier sont illustrées dans la figure 2 suivante : Hormis le premier cas, le métal à protéger est pris en étau par les anodes de zinc à partir de 2 électrodes.



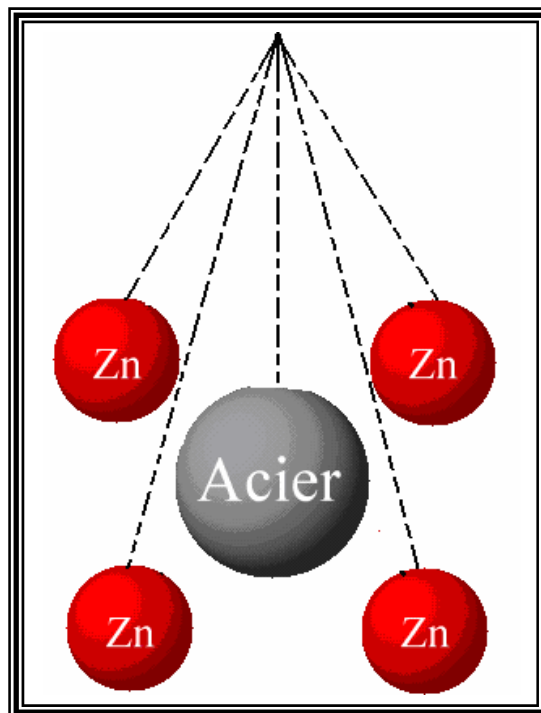
1 électrode : Position quelconque



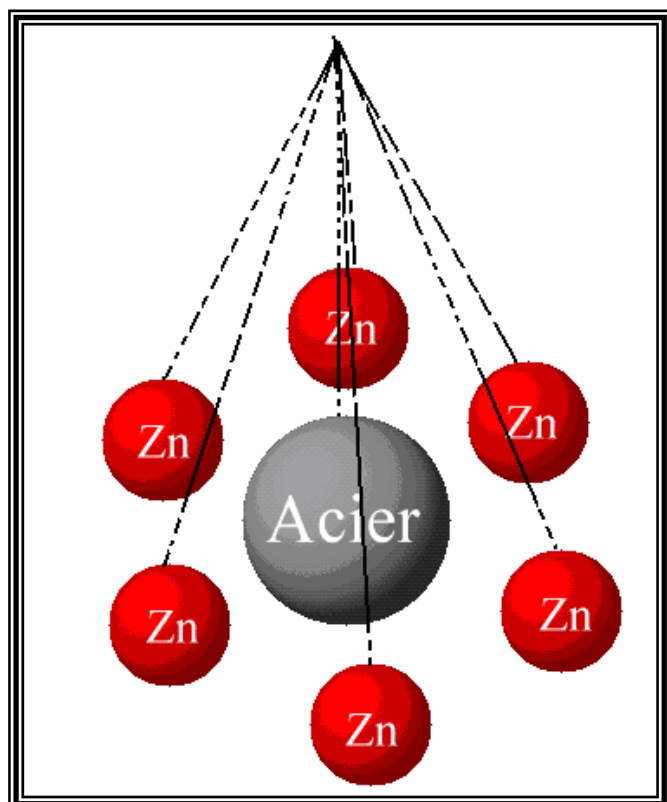
2 électrodes : Diamétralement opposées



3 électrodes : Configuration équilatérale



4 électrodes : Acier au centre d'un carré avec le zinc aux 4 sommets



6 électrodes : Les 6 électrodes aux 6 sommets d'un hexagone (fer ou acier au centre)

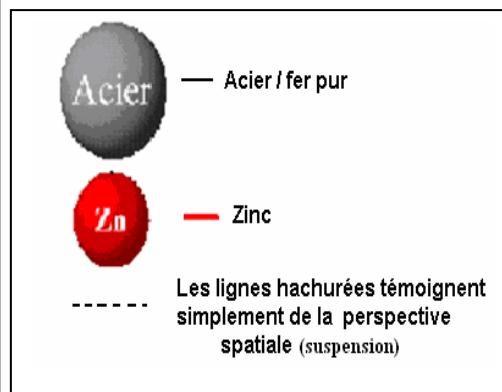


Figure 2 : Différentes dispositions (en nombre et géométrie) du zinc autour de l'acier

1.2. La cellule et ses accessoires

❖ Cellule de mesure

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans *une cellule* de mesure en verre pyrex thermostatable ayant une contenance de 250 ml.

Elle est munie d'un couvercle à cinq rodages permettant de positionner l'électrode de travail, la contre-électrode, la référence, le flexible acheminant l'azote qui a pour effet d'évacuer l'oxygène (O₂) dissous de la solution et le thermomètre.

❖ Thermostat

Un thermostat, couplé à une résistance plongée dans un bac d'eau, permet d'ajuster puis de maintenir constante la température du flux d'eau régulier circulant entre les parois de la cellule.

❖ Agitateur magnétique

Il assure l'homogénéisation de la solution grâce à la rotation du barreau magnétique tapissant le fond de la cellule. Il empêche ainsi les phénomènes de diffusion [20].

1.3. Les solutions

- ❖ Les solutions de chlorure de sodium NaCl 3% (0.5M), et de sulfate de fer (FeSO₄ 0.1M) sont préparées à partir d'un produit de type Fluka de pureté > 99.5%.
- ❖ La solution d'acide nitrique (HNO₃, 60%) est préparée à partir d'un produit de marque Cheminova International. S. A. (pur).
- ❖ Les solutions de molybdate de sodium (MoNa₂O₄.2H₂O), utilisées comme inhibiteurs de corrosion incorporés à la solution de NaCl 3%, sont issues également de produits de type Fluka de pureté > 99.0%.

1.4. Chaînes électrochimiques

Les deux chaînes suivantes ont été requises selon la nature des expériences et leur disponibilité en temps opportun.

❖ Chaîne pilotée manuellement (méthode point par point)

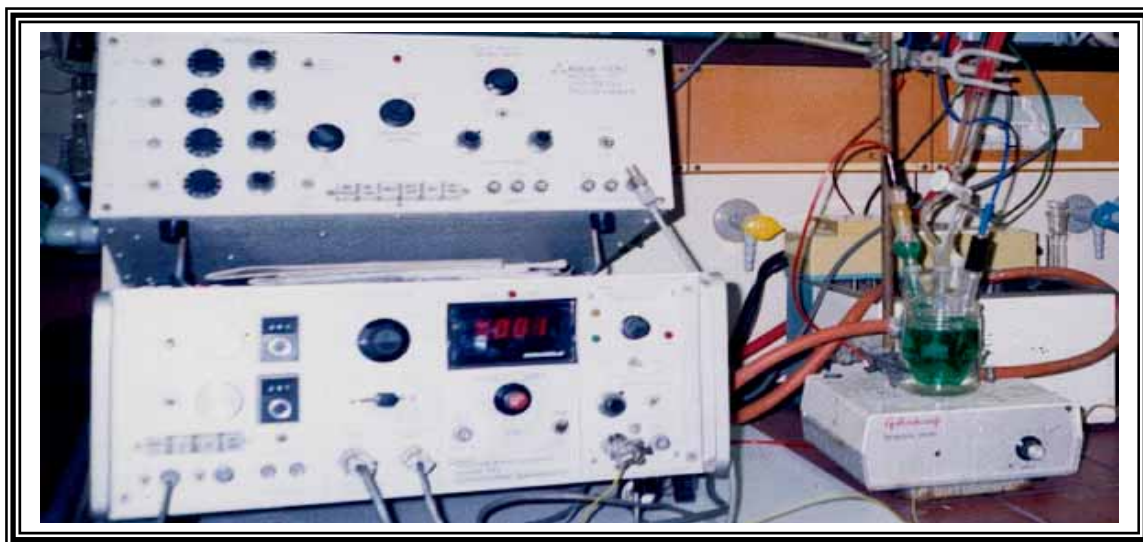


Figure 3 : reproduction de la chaîne de mesure de type E.G.G.

Cette prise de vue exhibe les éléments suivants formant le circuit.

- Un potentiostat / galvanostat de type E.G.G / P.A.R. modèle 173 (incluant le modèle 378 electrometer probe) permettant d'imposer le potentiel (E) et de lire le courant (I) correspondant.
- Un convertisseur des courants linéaires en courants logarithmiques modèle 376.
- La cellule pré-décrite est connectée.

❖ *Chaîne pilotée par logiciel Voltmaster 4.0*

Figure 4 : vue d'ensemble de la chaîne électrochimique de marque Voltalab Radiometer Analytical.

L'ensemble Voltalab Radiometer Analytical est constitué d'un Potentiostat PGP201, piloté par un logiciel Voltmaster qui permet de tracer automatiquement les courbes expérimentales à partir desquelles sont déduites les valeurs des paramètres électrocinétiques.

1.5. Examen micrographique

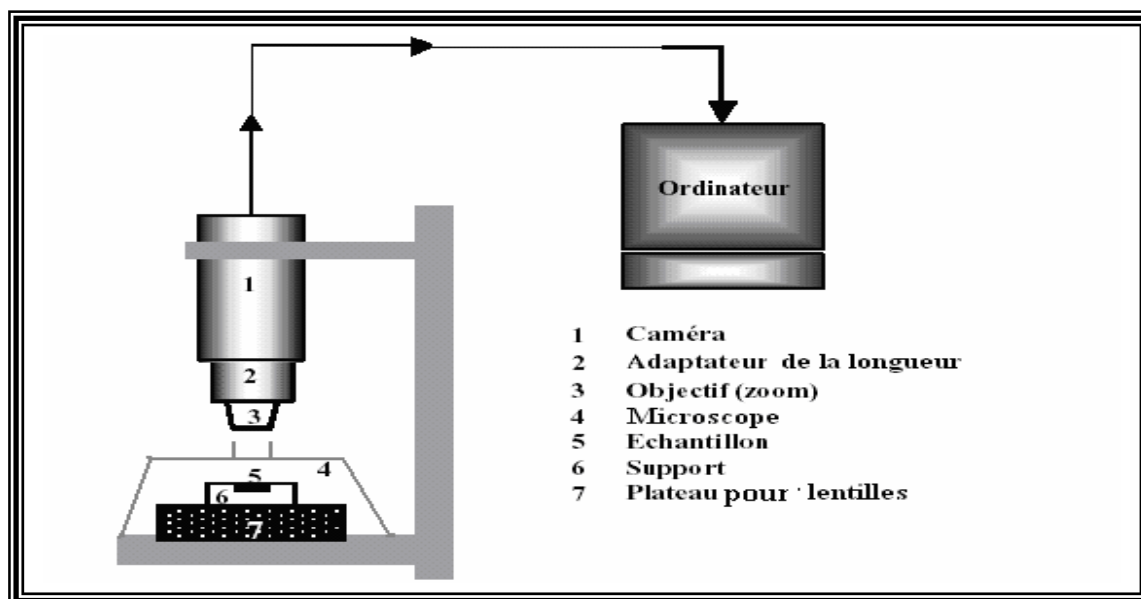


Figure 5 : Schéma du dispositif micrographique.

L'état de surface de l'échantillon est visualisé après chaque polissage afin de vérifier les performances du traitement grâce au microscope optique de marque « ZEISS ICM.405 ». La procédure du traitement des électrodes prend fin seulement si le test est concluant (surface parfaitement unie). Le même examen accompagné de prises de vue des échantillons grâce à une caméra de marque K FLEX est réitéré d'abord après séjour dans le réactif (corrosion spontanée) puis après polarisation pour mettre en évidence les différentes formes de corrosion avant de les interpréter.

II. Procédures expérimentales

II.1. Préliminaires

Il est impératif d'exécuter les opérations standard suivantes préalables à toute expérience :

- Le bac rempli d'eau est porté à la température souhaitée.
- La cellule et ses accessoires sont soumis à une purification rigoureuse (rinçage avec de l'eau distillée suivi de la solution d'étude) avant d'y introduire 100 ml de solution d'étude requise puis les accessoires de la cellule.
- Le thermostat est réglé à 25° C.
- La solution en milieu désaéré est soumise à une agitation modérée tout au long de l'expérience par barbotage d'azote avec vitesse moyenne de l'agitateur, hormis durant les 10 premières minutes où le flux d'azote est réglé sur un débit maximal pour évacuer rapidement l'oxygène.

II.2. Techniques expérimentales

II.2.1. Mesure du potentiel libre stationnaire

Quelle que soit la méthode choisie pour le tracé des courbes de polarisation, il est indispensable d'accéder au potentiel libre stationnaire afin de cerner l'étendue du potentiel à balayer de part et d'autre de cette valeur lors des polarisations.

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert de la chaîne formée par l'électrode de travail (E.T) et l'électrode de référence (E.R) sont enregistrées depuis l'immersion à des intervalles de temps réguliers, jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire caractérisé par un palier le long duquel E devient indépendant du temps de façon permanente.

En effet, l'écart à imposer aux valeurs de potentiel, en mode potentiocinétique (de rigueur dans ce travail), dépend de la valeur de ce potentiel libre stationnaire, lequel se trouve dans l'intervalle des potentiels imposés qui couvre à la fois le domaine cathodique et le domaine anodique.

Lorsque l'intérêt du travail est focalisé sur le comportement purement thermodynamique d'un matériau alors isolé, le potentiel libre devient le principal paramètre; ce qui n'est pas le cas ici.

II.2.2. Tracé des courbes potentiocinétiques $i=f(E)$

Les courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique (méthode dite point par point) à partir de la chaîne E.G.G. (Fig.3.). Le balayage des tensions s'effectue à partir des potentiels cathodiques ($<E_{\text{libre}}$) vers les potentiels anodiques ($>E_{\text{libre}}$) en appréciant le rythme de variation (vitesse de balayage) de façon à couvrir l'essentiel des phénomènes présents.

A l'aide du potentiostat, des valeurs de tension sont initialement imposées à l'électrode de travail, loin de l'équilibre avec des pas successifs de 100 mV, 50mV, 10 mV, jusqu'à 2 mV à l'approche de la valeur stationnaire (E_{cor}) pour affiner cette dernière. En effet, le passage du processus cathodique au processus anodique se fait par l'intermédiaire de E_{cor} .

L'intervalle des potentiels imposés doit être suffisant pour enregistrer la plupart des phénomènes électrochimiques qui peuvent se dérouler à la surface du métal. [A titre d'exemple : pour le fer ou l'acier, E_{libre} est d'environ -600 mV/ECS par contre pour le zinc il est d'environ -1000mV/ECS, donc un intervalle fiable ou satisfaisant qui encadre ces deux valeurs (fer, acier et zinc) se situe entre -1700 et 1200 mV.

A chaque valeur imposée pour E correspond une valeur enregistrée du courant i . L'inversion du signe de i entre deux valeurs successives imposées s'accompagne inévitablement du passage par la valeur stationnaire ($i=0$) correspondant à E_{cor} .

Théoriquement, cette valeur du potentiel de dissolution (E_{cor}) doit correspondre à celle de E_{libre} stationnaire préalablement établie, à partir de $E=f(t)$ puisque le courant imposé dans les deux cas est nul.

Mais il arrive qu'un écart entre E_{libre} et E_{cor} (E_{eq}) surgisse. Ce décalage est dû à des modifications physico-chimiques du système telles que : le dégagement d' H_2 , la nature de la solution, pH...et surtout la chute ohmique.

Le mode potentiocinétique a été reconduit mais de façon automatique (chaîne P.G.P.201) pour étudier l'influence de l'aération due à la présence ou non d' O_2 dissous et dans le cas de l'addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

Pour les courbes globales de polarisation potentiodynamique, nous avons opté pour la vitesse communément admise de 1mV/s [46, 47, 48] dans le but de balayer les différentes étapes de la réaction étudiée et de permettre aussi une bonne reproductibilité des phénomènes.

II.2.3. Tracé des courbes chronopotentiométriques

Cette méthode a servi à la protection cathodique des matériaux par courant imposé.

II.2.3.1. Sans courant imposé

Deux matériaux isolés ($i_{\text{imp}}=0$): l'un cathodique à protéger (fer ou acier dans notre cas) et l'autre inerte (le graphite ici) qui joue le rôle d'anode, sont identifiés grâce à la valeur comparative de leur tension d'abandon relativement à la même solution dès lors que E_a stationnaire doit être $<$ à E_c stationnaire. Ces deux tensions sont des tensions mixtes puisque les systèmes sont irréversibles et mettent à contribution la réaction concurrente de réduction.

Donc en résumé jusque-là, cette procédure consiste à déterminer les valeurs de E_{cor} dans les conditions spontanées ($i_{\text{imposé}} = 0$).

II.2.3.2. Avec courant imposé

La tension du fer (ou acier), métal à protéger, est portée à un potentiel E_1 plus négatif que E_{cor} du couple, en imposant un courant I_1 ce qui ralentit la corrosion du fer le protégeant partiellement mais non intégralement.

Mais si l'on impose un courant suffisant I_2 (auquel correspond E_2) de manière que la réaction anodique s'annule, soit pour $E_2 \leq E_a$ (voir théorie), alors la protection devient totale. Ainsi, placer à la cathode un métal (fer, acier) ne constitue pas une condition suffisante bien que nécessaire pour le protéger. Encore faut-il que E atteigne une valeur suffisante.

Evidemment pour enregistrer les lectures de tension, outre le couple de métaux considéré, il faut une électrode de référence et donc un montage à 3 électrodes.

Plusieurs essais préliminaires correspondant à différentes valeurs arbitraires de *courant imposé* ont permis de déduire l'intervalle adéquat de courant pour la protection cathodique dans chaque cas, que ce soit pour l'acier ou pour le fer pur.

Les courbes $E_i = f(t)$ pour différents I , tracées par le logiciel voltaMaster 4.0 ces valeurs programmées permettent de déterminer la surtension stationnaire $E(t=\infty)$.

Les courbes tracées permettent de déterminer les coordonnées de protection partielle (I_{imp}, E_1) ou totale ($I_{imp}, E \leq E_a$) du métal à protéger, puis de fixer une intensité de courant I à appliquer pour la protection cathodique par courant imposé afin de protéger un métal en utilisant la chronopotentiométrie $E = f(t)$.



*Résultats
discussion*

A. Corrosion du fer pur et d'un acier dans différents réactifs (choix du réactif)

Les résultats enrichis de leur discussion quant à la corrosion spontanée ou après polarisation, puis la protection du fer pur et de l'acier API5L (grade M_{X-52}), à partir des techniques de protection cathodique par anode sacrificielle et par imposition d'un courant et de protection par inhibition, sont rapportés dans ce chapitre puis comparés.

I. Corrosion du fer pur

I.1. Comparaison des différents réactifs d'après le potentiel de corrosion

La réactivité d'un milieu vis-à-vis d'un matériau est illustrée par sa tendance à déplacer la tension spontanée du matériau vers des valeurs plus négatives qui expriment ainsi sa vulnérabilité par rapport à ce milieu.

Pour établir puis comparer la tension du fer pur isolé ($i=0$) dans différents milieux, l'évolution du potentiel d'abandon depuis l'immersion jusqu'à l'état stationnaire a été étudiée en fonction du temps : $[E=f(t)]$.

I.1.1. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans NaCl 3% aéré à 25°C

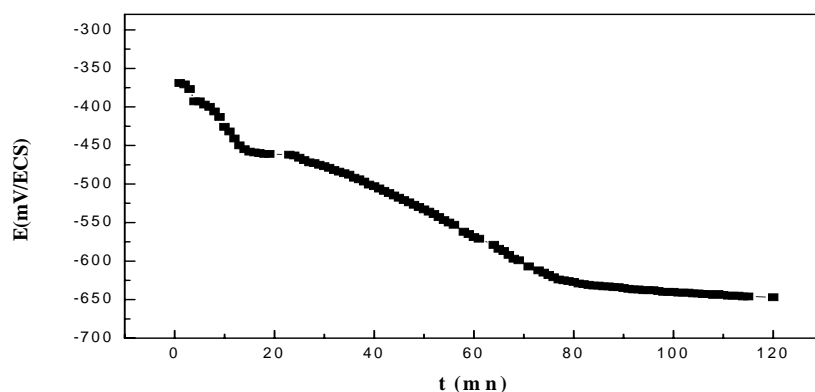


Figure 1 : Variation du potentiel libre du fer pur dans NaCl 3% en fonction du temps.

La variation de $E = f(t)$ sans courant imposé est illustrée dans la figure 1. Une diminution appréciable du potentiel à partir de l'immersion du fer dans la solution de NaCl 3% est observée jusqu'à 80 mn. Cette diminution est attribuée à la dépassivation du fer par les ions chlorures agressifs lesquels s'adsorbent à la surface du métal en remplacement des molécules d'eau. Une durée d'immersion d'environ 2h est

nécessaire pour atteindre un état stationnaire préalable au balayage des tensions pour le tracé des courbes de polarisation.

Après l'état stationnaire, l'attaque reste évolutive mais très peu apparente à cause de l'agitation et du volume appréciable de la solution qui rendent les variations de la concentration de l'espèce électroactive négligeables au voisinage du métal.

1.1.2. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans HNO₃ aéré à différentes concentrations, à 25° C

La réactivité de HNO₃ a été également testée à différentes concentrations à titre comparatif. Les courbes pour HNO₃ 1M, 0.1M et 10⁻⁴M sont représentées dans les figures 2, 3 et 4 respectivement.

a. HNO₃ (1M)

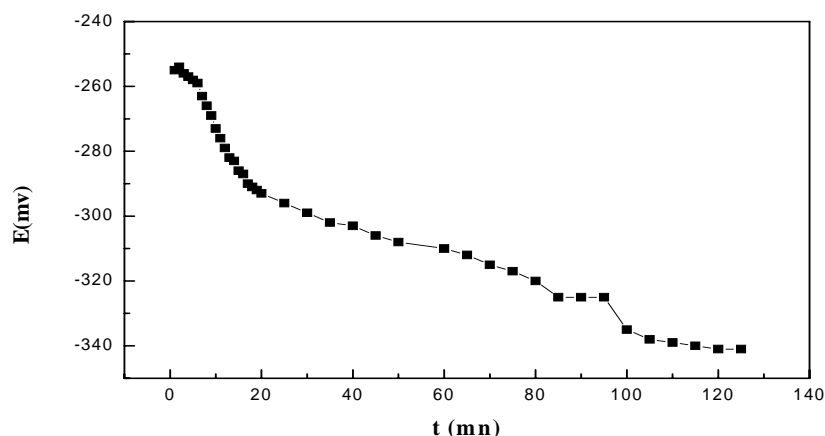


Figure 2 : variation du potentiel libre du fer pur dans HNO₃ 1M en fonction du temps.

b. HNO₃ 0,1M

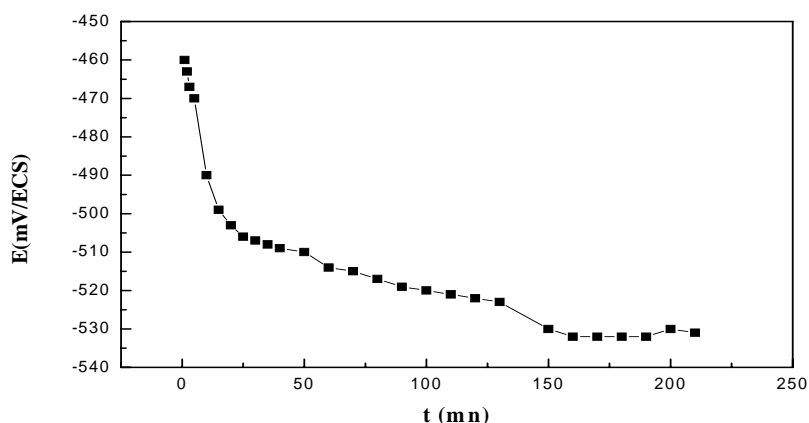


Figure 3 : Variation du potentiel libre du fer pur dans HNO₃ 0.1M en fonction du temps

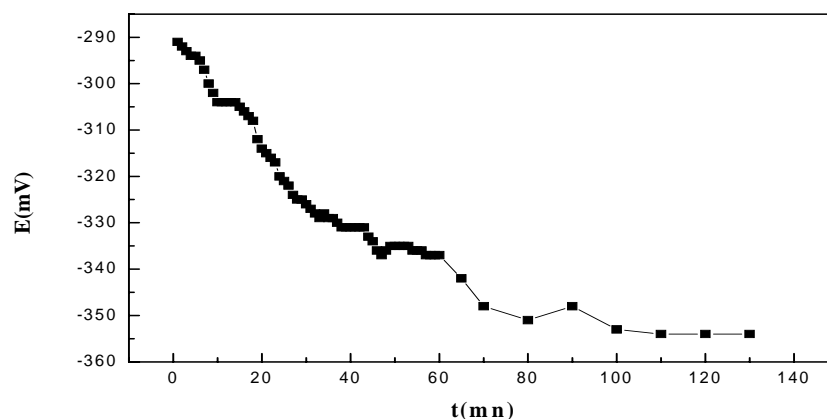
c. HNO_3 (10^{-4} M)

Figure 4 : variation du potentiel libre du fer pur dans HNO_3 10^{-4} M en fonction du temps

Le profil montre une attaque spontanée puisque le potentiel stationnaire devient inférieur au potentiel d'immersion. Ce qui laisse supposer que si une couche se forme préalablement dans ces milieux, elle est très vulnérable et donc détruite. Ceci met à nu immédiatement le métal qui se dépassive alors.

Le potentiel du fer, immergé dans HNO_3 , décroît quelle que soit la concentration, à l'instar de NaCl 3%.

I.1.3. Comportement électrochimique spontané du fer pur dans FeSO_4 0.1M aéré à 25°C

Afin d'explicitier au terme de cette section (parag.1.3) la nature des tensions établies pour les systèmes précédents, le comportement du fer a été testé comparativement dans FeSO_4 (0.1M) en milieu aéré. La courbe $E = f(t)$ correspondante est donnée ci-après.

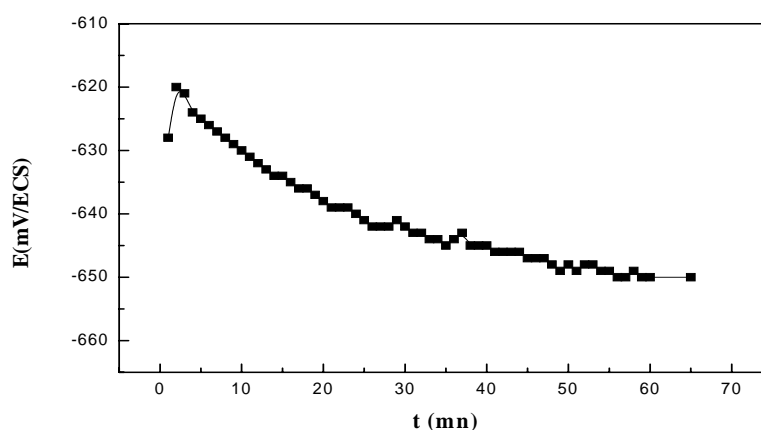


Figure 5 : variation du potentiel libre du fer pur dans FeSO_4 0.1M en fonction du temps

Le potentiel stationnaire équivaut à ≈ -650 mV/ECS. Le système est de nature réversible et donc ce potentiel est caractéristique du couple Fe^{2+}/Fe seulement et ne dépend pas de la nature du réactif comme avec les autres milieux.

1.2. Ampleur de la corrosion du fer pur dans les différents réactifs

Avant la mise en oeuvre du rôle sacrificiel du zinc, la méthode par courant imposé et l'inhibiteur incorporé au réactif, la corrosion des surfaces des matériaux est d'abord mise en évidence :

- 1) À partir des paramètres issus de l'exploitation des courbes de polarisation.
- 2) Par examen micrographique des surfaces : à l'état stationnaire et spontané (séjour dans la solution sans courant imposé) et après polarisation.

1.2.1. Exploitation des courbes de polarisation

Les systèmes précédents ont été polarisés et les courbes correspondant à $\log(i) = f(E)$ sont illustrées dans les figures 6 à 10 suivantes.

Remarque

La polarisation anodique pour HNO_3 1M a dû être interrompue au-delà de 100mV/ECS parce que le matériau se consume d'une façon accélérée à cette concentration.

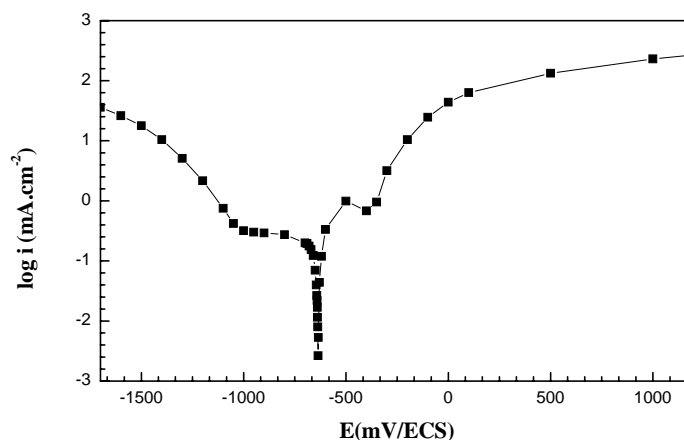


Figure 6 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique du fer pur dans NaCl 3%, aéré.

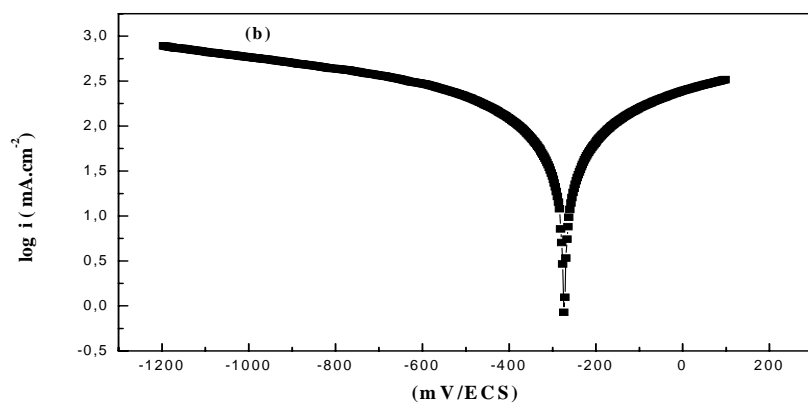


Figure 7 : courbe globale de polarisation potentiodynamique du fer pur dans HNO₃ 1M

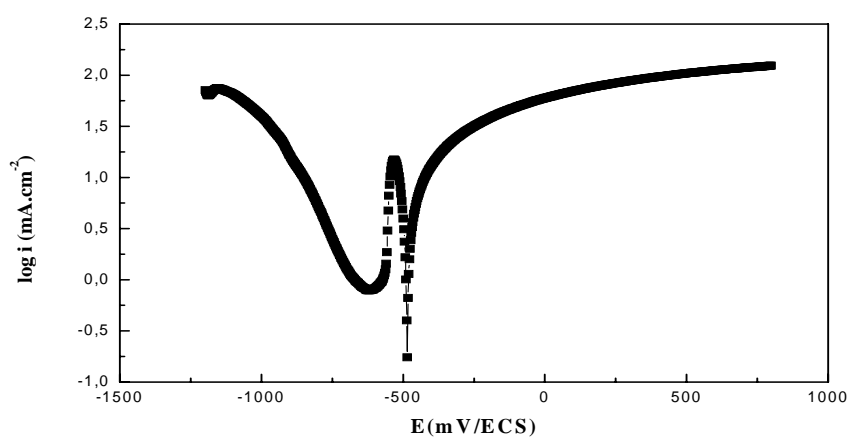


Figure 8 : courbe globale de polarisation potentiodynamique du fer pur dans HNO₃ 0.1M

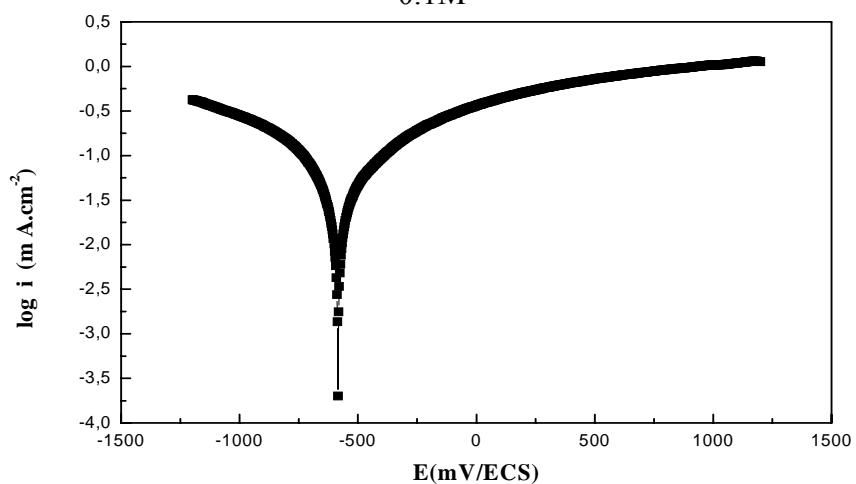


Figure 9: courbe globale de polarisation potentiodynamique du fer pur dans HNO₃ 10⁻⁴ M

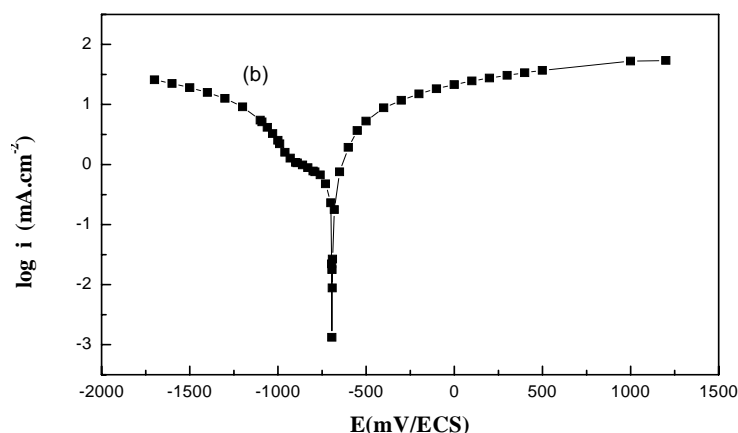


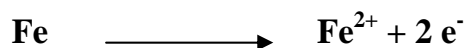
Figure 10 : courbe globale de polarisation potentiodynamique du fer pur dans FeSO₄ 0.1M.

Les figures 6 à 10 représentent les courbes globales de polarisation potentiodynamique du fer pur dans les différents réactifs.

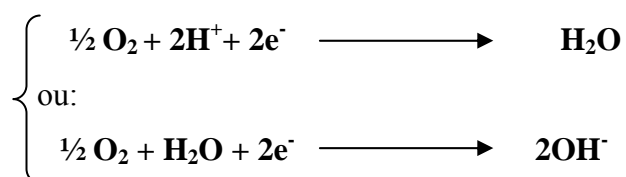
• **Pour NaCl 3%** : la branche anodique présente un pic actif-passif à une tension d'environ -500 mV/ECS, pic caractéristique de la formation précoce (surtension ≈ 125 mV) d'un film qui rend le fer passif. Ce pic intervient à une valeur de 1 mA.cm^{-2} et ne correspond donc pas à une passivation, d'autant qu'aucun palier de passivation ne se manifeste.

En effet, pour des concentrations importantes d'ions chlorures (par exemple dans l'eau de mer), la passivation du fer ne peut s'établir [4], d'où l'apparition d'un pic vulnérable synonyme de film instable (sans doute des produits de corrosion qui forment un film non adhérent).

La dissolution anodique du fer au profil ascendant suit le mécanisme global suivant et que nous ne détaillerons pas car cet aspect sort du cadre de ce travail :

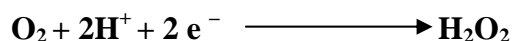


La branche cathodique présente un point d'inflexion et de ce fait atteste de la présence de deux étapes dans la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction globale :

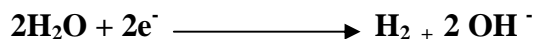


Elle se décompose ainsi :

- La première étape de la branche cathodique est très lente (courants très faibles). Elle correspond à la réduction électrochimique de O_2 en l'eau oxygénée dans la solution aqueuse de NaCl 3%, selon la réaction suivante :



- A des potentiels plus cathodique que -1V une réduction rapide de l'eau (courant élevés) :



- **Pour les autres milieux :**

- **Branches anodiques :** Une dissolution continue est observée initialement avec un fléchissement progressif du profil vers un palier de courant stationnaire qui ralentit la dissolution.

- **Branches cathodiques :** Elles sont de peu d'intérêt pour les milieux autres que NaCl 3% (voir plus loin). Nous n'y consacrerons pas d'interprétation particulière.

Le tableau 1 met en évidence la bonne tenue à la corrosion du fer pur dans HNO_3 $10^{-4}M$, comparativement aux deux autres concentrations, en effet, les valeurs de i_{corr} élevées et R_p basses, confirmant cela.

Les paramètres électrocinétiques issus des courbes de polarisation pour les interfaces fer pur dans NaCl 3%, HNO₃ à différentes concentrations et FeSO₄ sont consignés dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1: Paramètres électrochimiques du fer pur dans différents milieux

milieux	$E_{cor}/$ (mV/ECS)	$i_{cor}/$ (mA.cm ⁻²)	$b_a/$ (mV/dec)	$b_c/$ (mV/dec)	$R_p/$ (Ω .cm ²)
NaCl 3%	-585.4	0.2291	100.8	- 808.5	194.35
FeSO ₄ 0.1M	-720	0.32	140.2	-589.2	90.55
HNO ₃ 1M	-272.5	46.08	312.6	-302.9	1.08
HNO ₃ 0.1 M	-485.2	6.68	284.3	-126.8	4.62
HNO ₃ 10 ⁻⁴ M	-584.2	0.011	114.1	-121.3	1660

I.2.2. Examen micrographique des surfaces du fer pur

I.2.2.1. A l'état stationnaire et spontané

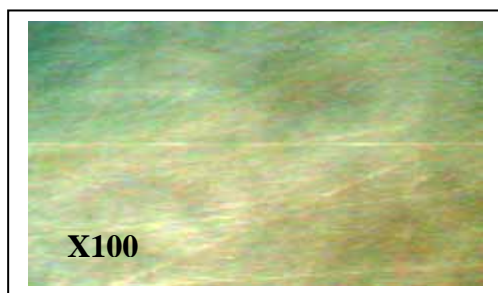


Photo1 : surface du fer pur après polissage.

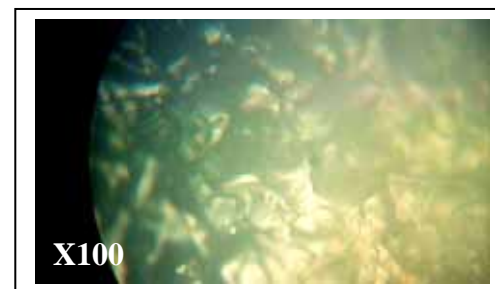
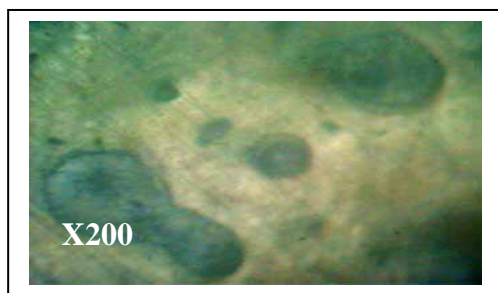


Photo 2 : surface du fer pur dans NaCl 3% après un temps d'immersion.

Photo 3 : Fer pur dans HNO₃ 1M après un temps d'immersion

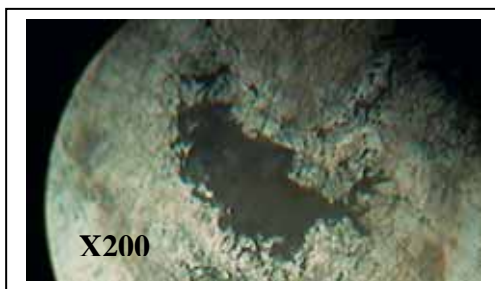


Photo 4 : Fer pur dans HNO_3 0,1M après un temps d'immersion.

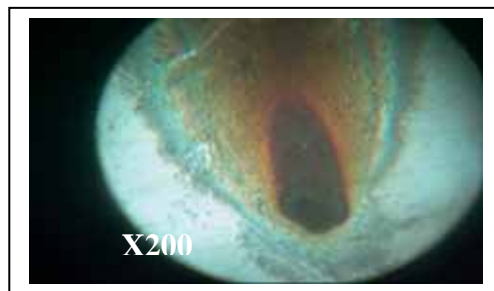


Photo 5 : Fer pur dans HNO_3 10^{-4} M après un temps d'immersion.

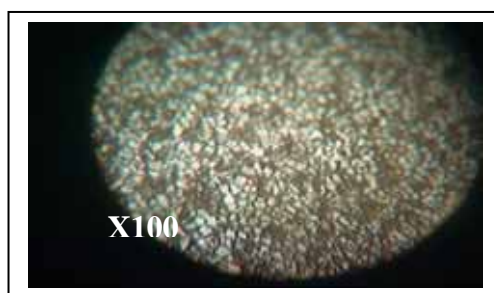


Photo 6 : Fer pur dans FeSO_4 0,1M après un temps d'immersion.

La **photo 1** présente, avant toute immersion dans le réactif, une surface parfaitement homogène. Après avoir immergé séjourné environ 2 heures dans les différents milieux, le fer offre deux aspects vis-à-vis de la corrosion :

- une corrosion généralisée ou uniforme provoquée par HNO_3 concentré et FeSO_4 0.1M (**photos 3, 6**).

Bien que dans HNO_3 0.1M, la corrosion reste de nature généralisée, une percée s'amorce dans le métal (crevasse sombre).

- une corrosion de type localisée ou par piqûres sévit clairement dans NaCl 3% (**photo 2**) et HNO_3 10^{-4} M (**photo 5**).

Plus HNO_3 devient dilué et plus la corrosion évolue du type uniforme vers le type localisé. C'est ce qui explique probablement le cas intermédiaire HNO_3 0.1M (généralisée mais tendance à amorcer des piqûres). Concernant HNO_3 10^{-4} M aqueux la concentration est tellement faible que l'on peut assimiler la solution à H_2O : or l'eau exerce sur le fer la plupart du temps une corrosion par piqûres, surtout en l'absence de tout oxydant en solution [11].

La formation et la profondeur des piqûres dépendent à la fois de la durée d'incubation (séjour) et de l'agressivité de l'environnement pour un matériau donné. [49, 50]. Parfois, les produits de corrosion masquent partiellement les formes de corrosion qui se sont manifestées à la surface du matériau. C'est notamment le cas de la reproduction n°4 où l'existence d'une plage trop sombre ne permet pas une interprétation détaillée.

1.2.2.2. Après polarisation

Les reproductions des surfaces après polarisation confirment, en accentuant davantage les dommages causés par la corrosion, ce qui a été établi spontanément et à l'état stationnaire : les piqûres déjà évoquées sont plus nombreuses et plus évidentes.

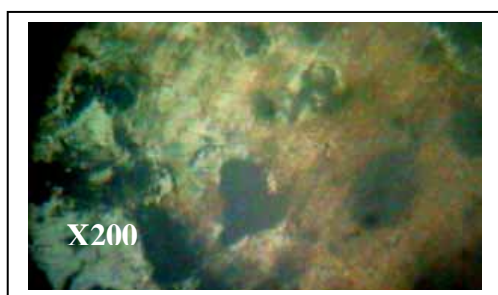


Photo 7 : Fer pur dans NaCl 3% après polarisation

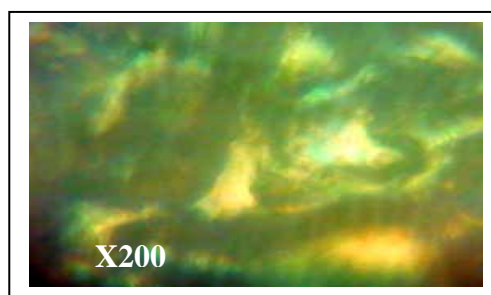


Photo 8 : Fer pur dans HNO₃ 1M après polarisation

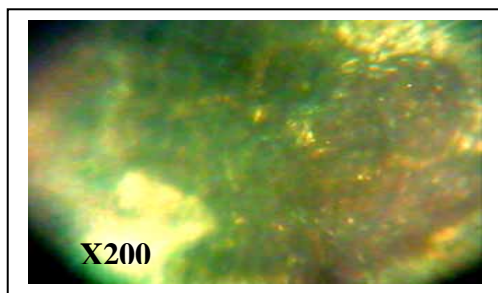


Photo 9 : Fer pur dans HNO₃ 0.1M après polarisation.

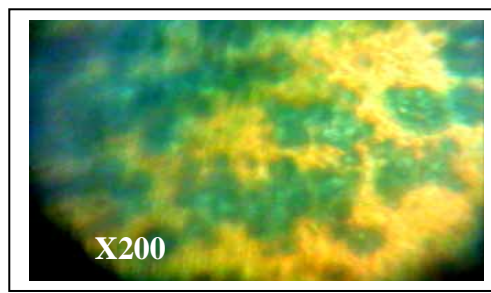


Photo 10 : Fer pur dans HNO₃ 10⁻⁴M après polarisation.

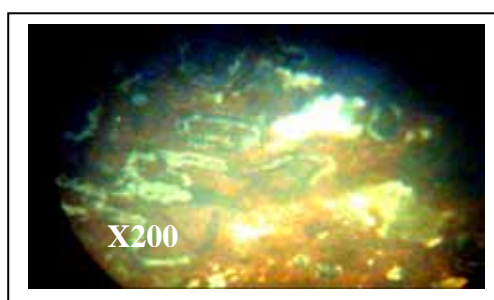


Photo 11 : Fer pur dans FeSO₄ 0,1M après polarisation

I.3. Choix du milieu

La figure 11 regroupe les variations des tensions à l'abandon du fer pour NaCl 3% et HNO₃ comparativement au système Fe²⁺ / Fe en fonction du temps.

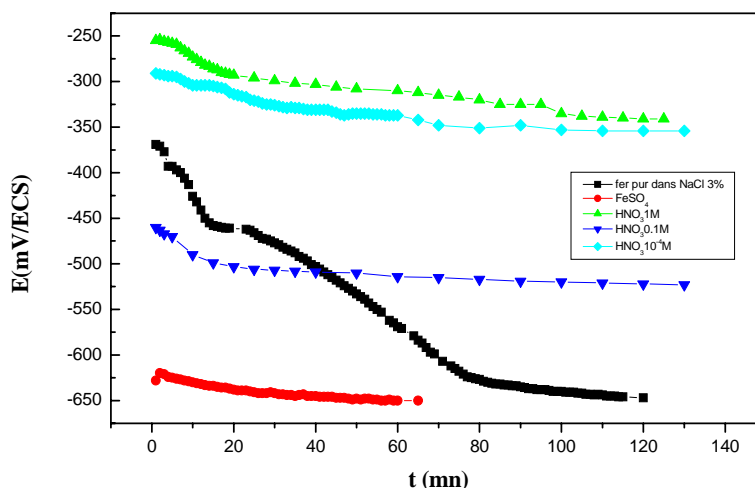


Figure 11 : variation du potentiel libre du fer pur dans les milieux considérés.

Ces résultats (fig.11, courbes de polarisation et micrographies) montrent clairement que :

- 1) Les potentiels stationnaires établis avec HNO₃ et NaCl 3% sont de nature mixte puisqu'ils sont différents du système Fe²⁺ / Fe ($\approx -720\text{mV/ECS}$) d'une part et différents entre eux d'autres part, c'est-à-dire dépendants du milieu.
- 2) Les métaux dans NaCl 3% présentent un E_{cor} plus négatif.
- 3) Le mode d'attaque est plus virulent (piqûres) dans NaCl 3%.

Aussi pour ces 3 points NaCl 3% a été retenu comme milieu d'étude pour sa grande réactivité ou corrosivité à l'état spontané : il manifeste l'amplitude la plus élevée (voir fig.11), outre l'intérêt porté ici au milieu marin auquel le fer est souvent confronté. De tels critères nous ont imposé un tel choix.

II. Corrosion de l'acier API5L (grade M_{X-52})

Dans cette partie, le comportement électrochimique d'un acier au carbone a été étudié au contact des différentes solutions utilisées précédemment.

II.1. Comparaison du potentiel libre (ou de corrosion) dans les différents réactifs

II.1.1. Comportement électrochimique spontané de l'acier dans NaCl 3% aéré à 25°C

L'évolution de E à l'abandon en fonction du temps est représentée dans la figure 12.

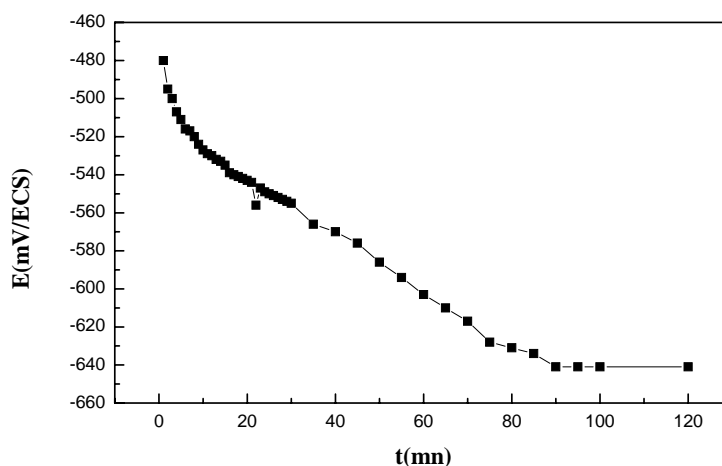


Figure 12 : Variation du potentiel libre pour l'acier dans NaCl 3% en fonction du temps

Un profil décroissant analogue à celui du fer pur est observé. La portion finale horizontale témoigne d'une faible attaque. Si cette dernière est évolutive, elle est insignifiante.

II.1.2 Comportement électrochimique de l'acier dans HNO₃ aéré à différentes concentrations à 25°C

Dans HNO₃ aux mêmes concentrations que précédemment, les courbes E = f(t) pour l'acier sont données dans les figures 13 à 15

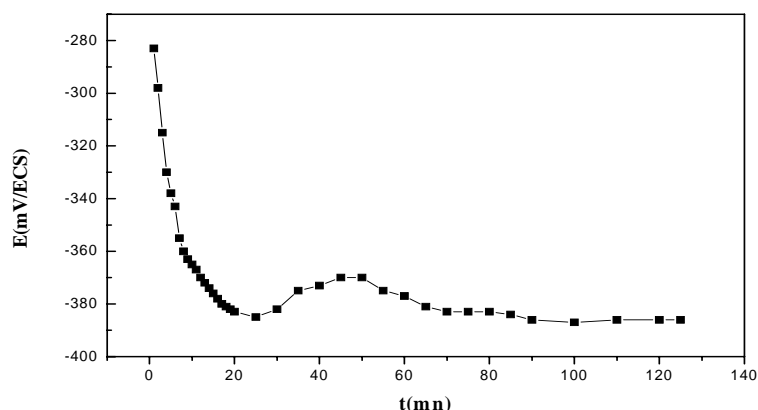
a. HNO_3 (1M)

Figure 13 : Variation du potentiel libre de l'acier dans HNO_3 1M en fonction du temps

Une diminution brutale du potentiel dès l'immersion de l'acier dans la solution HNO_3 1M est observée. Cette décroissance traduit une attaque immédiate spontanée de l'acier, suivie d'un épaulement le long duquel une faible augmentation du potentiel s'établit (de 20 à 50 mn) et durant lequel une couche protectrice se forme.

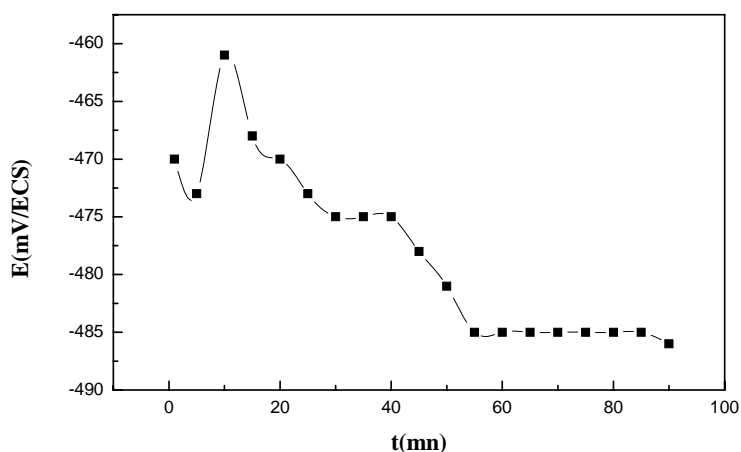
b. HNO_3 0.1M

Figure 14 : Variation du potentiel libre de l'acier dans HNO_3 0.1M en fonction du temps

A la différence du fer pur (décroissance continue), avec l'acier une 1^{ère} couche protectrice se développe initialement avant de céder sous l'effet de l'attaque acide.

Autrement, la décroissance reste progressive comme avec le fer pur contrairement à HNO_3 concentré.

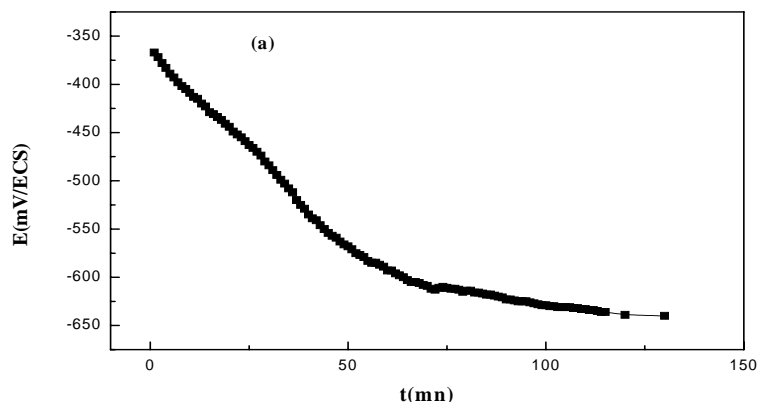
c. HNO_3 (10^{-4} M)

Figure 15 : Variation du potentiel libre de l'acier dans HNO_3 10^{-4} M en fonction du temps.

Globalement, ce qui a été observé avec le fer pur se répète ici : le potentiel décroît avec une pente relativement douce et l'état stationnaire s'instaure après un séjour équivalent à celui du fer pur dans la solution.

II.1.3. Comportement électrochimique de l'acier dans FeSO_4 0.1M aéré à 25°C

Ce système est réversible relativement aux précédents, il ressemble à Fe/HNO_3 10^{-4} M .

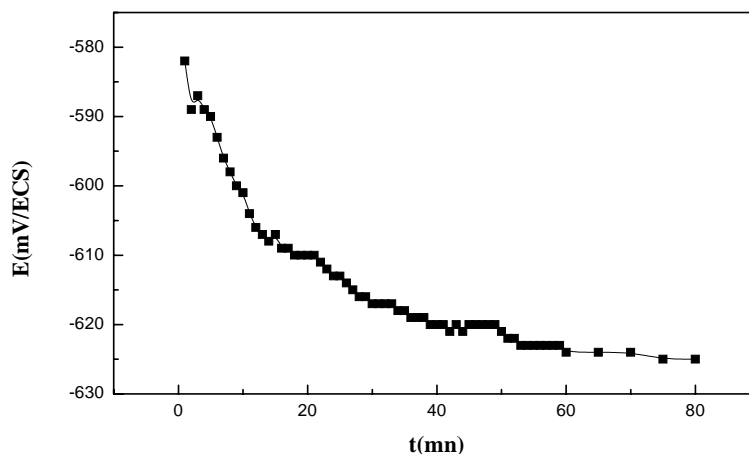


Figure 16 : variation du potentiel libre en fonction du temps pour l'acier dans FeSO_4 0.1M

Il n'y a pas de différence notable entre le fer pur et l'acier dans ce milieu. Le potentiel stationnaire est d'environ -625 mV/ECS . La courbe affiche une réduction du potentiel qui traduit la mise à nu du matériau.

II.2. Comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion dans les différents réactifs

Cette section traite des résultats électrocinétiques ainsi que des micrographies

II.2.1 Paramètres électrocinétiques

Les courbes globales de polarisation des différents systèmes considérés sont représentées dans les figures (17 à 21).

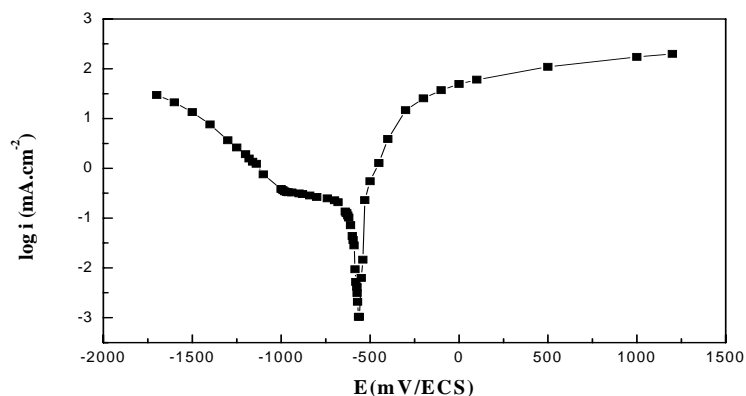


Figure 17 : courbe globale de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans NaCl 3%

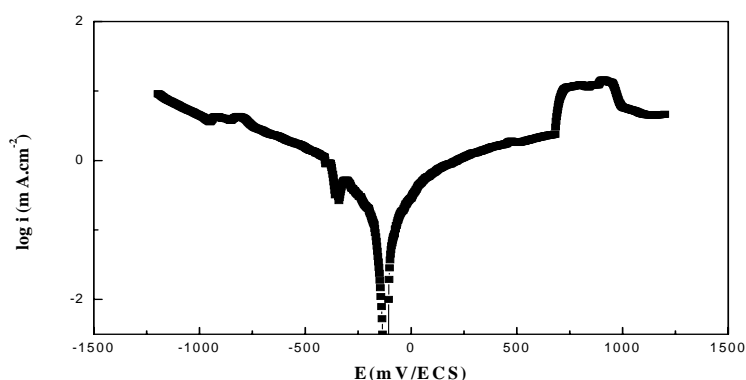


Figure 18 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans HNO₃ 1M

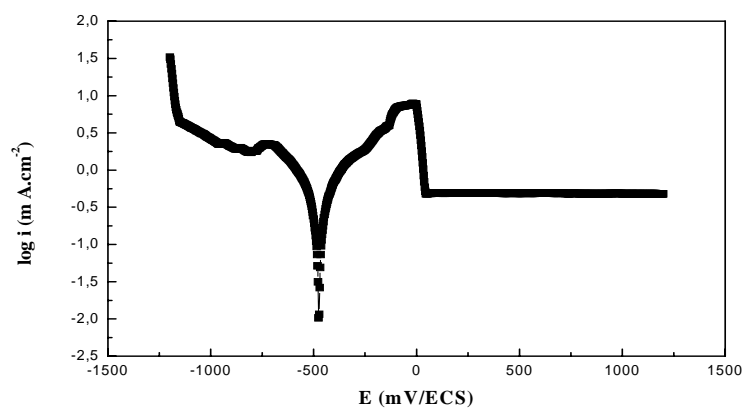


Figure 19: Courbe globale de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans HNO₃ 0.1M

c. HNO_3 (10^{-4}M)

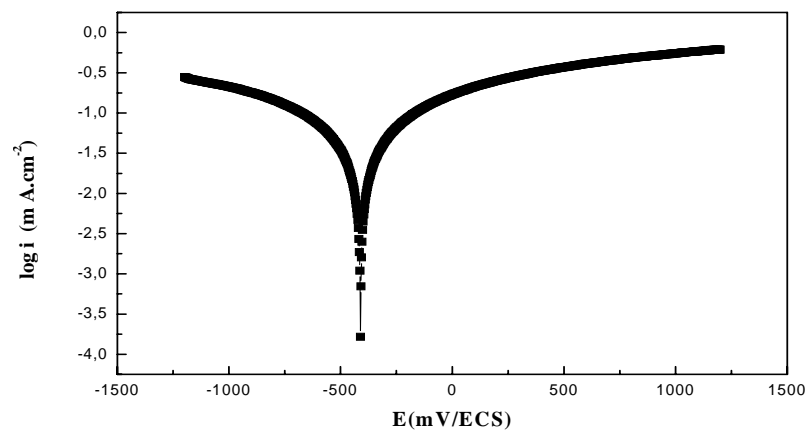


Figure 20: courbe globale de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans HNO_3 10^{-4}M

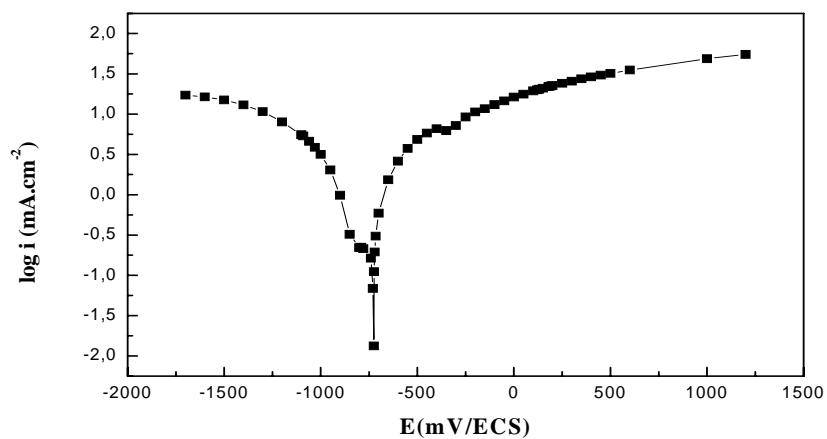


Figure 21 : courbe globale de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans FeSO_4 0.1M

De leur exploitation, résulte le tableau 2 suivant.

Tableau 2 : paramètres électrochimiques de l'acier dans les milieux choisis

milieux	$E_{cor}/$ (mV/ECS)	$i_{cor}/$ (mA.cm ⁻²)	$b_a /$ (mV/dec)	$b_c /$ (mV/dec)	$R_p /$ (Ω .cm ²)
NaCl 3%	-529.1	0.122	119.9	-956.7	305.66
FeSO ₄ 0.1M	-726.41	0.39	140.2	-589.2	98.55
HNO ₃ 1M	-131	0.76	848.17	-673.21	113.88
HNO ₃ 0.1 M	-410.7	0.44	311.5	-306.5	115
HNO ₃ 10 ⁻⁴ M	-474.7	0.014	222.4	-229.7	2600

La faible concentration 10⁻⁴M pour HNO₃ traduit une influence moindre de la corrosion comme pour le fer pur. NaCl3% est moins corrosif pour l'acier relativement au fer pur (i_{cor} plus faible et R_p plus élevé ici).

Les courbes montrent :

❖ Branches anodiques

- **Dans NaCl 3%** : la seule différence entre fer pur et acier réside dans l'absence du pic anodique actif-passif présent avec le fer pur.
- **Dans les autres milieux** : si pour HNO₃ 10⁻⁴M, il n'y a pas de changement dans l'allure des branches entre ces deux matériaux (dissolution continue) considérés comme pratiquement immergés dans H₂O, en revanche, dans l'acier avec surtout HNO₃ 0.1M des paliers de passivation existent ($i_p < i_{cor}$). $i_p = 0.42 \text{ mAcm}^{-2}$.

Cette différence ne peut s'expliquer que par la nature variable entre les deux matériaux : l'acier est passivable dans ces milieux. Outre la présence de l'oxygène dissous (milieu aéré), il existe aussi des oxydes formés lors de l'élaboration de l'acier (affinité entre fer, inclusions et O₂) et qui sont probablement à l'origine de cette

passivation. Signalons la présence d'un second pic qui se manifeste à un peu moins de 1V dans le cas de HNO₃ concentré.

De tels paliers apparaissent à une densité de courant autour de 10 mA.cm⁻², valeurs voisines de celles de i_{cor} . Donc on parlera plutôt de ralentissement dû à une deuxième étape réactionnelle.

Les densités de courant anodique de l'acier sont en général inférieures à celles du fer pur pour une même surtension. La vitesse de la réaction de dissolution est ralentie sans doute par la passivation ou la 2^{ème} étape.

❖ Branches cathodiques

- **Dans NaCl 3% :** aucune modification n'est à relever pour NaCl par rapport au fer pur.
- **Pour les autres milieux :** les densités des courants cathodiques de l'acier sont inférieures à celles du fer pur aussi bien pour toutes les concentrations en HNO₃ que pour FeSO₄ et ce pour une même surtension. Ainsi la réduction dans le cas de l'acier se déroule avec une vitesse moindre. Ce fait corrobore l'aspect anodique décrit ci-dessus (les processus anodique et cathodique étant liés).

Par ailleurs, l'épaule (portion concave) observé pour HNO₃ 0.1M et consécutif au pic cathodique apparu avec le fer pur persiste dans le cas de l'acier mais il a été réduit au minimum : dans HNO₃ 0.1M le processus cathodique (surtout dans le cas du fer pur) traduit la présence de plusieurs étapes bien distinctes.

Le tableau 2 affiche des potentiels de corrosion de nature mixte puisque différents du système Fe/Fe²⁺

HNO₃ 1M présente la tension la plus noble comme pour le fer pur. En dehors de FeSO₄, NaCl 3% est le milieu qui présente la tension la plus réactive.

II.2.2. Examen micrographique des surfaces de l'acier

II.2.2.1. A l'état stationnaire et spontané

À partir d'une surface parfaitement polie de l'acier (**photo 12**), le même comportement qu'avec le fer pur est observé dans le cas de l'acier :

Dans NaCl 3% (**photo 13**) et HNO₃ 10⁻⁴M (**photo 16**), il y a corrosion localisée avec des piqûres distinctes sur des sites vulnérables.

Pour le reste, la corrosion est d'ordre généralisée : elle sévit de façon modérée sur toute la surface. Plus la concentration en HNO₃ diminue et plus le réactif agresse le matériau (**photos 14 à 16**).



Photo 12: surface de l'acier après polissage.

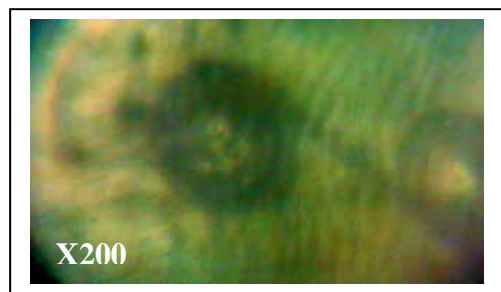


Photo 13 : surface de l'acier dans NaCl 3% après un temps d'immersion.

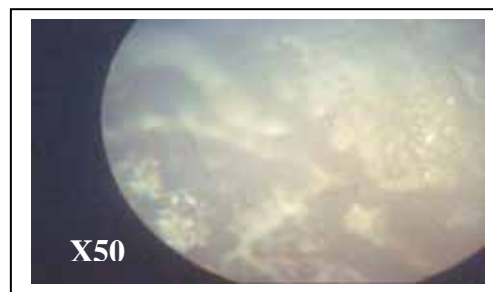


Photo 14 : Acier dans HNO₃ 1M après un temps d'immersion.

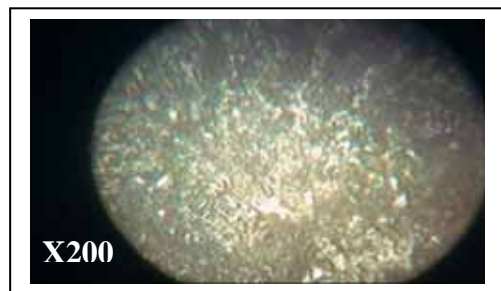


Photo 15 : Acier dans HNO₃ 0.1M après un temps d'immersion.



Photo 16 : Acier dans HNO₃ 10⁻⁴ M après un temps d'immersion.

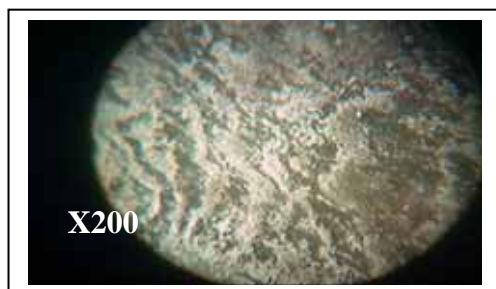


Photo 17 : Acier dans FeSO_4 0.1M après un temps d'immersion.

II.2.2.2. Après polarisation

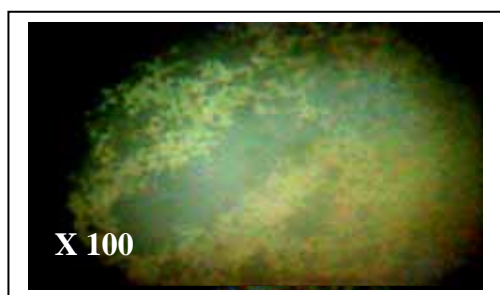


Photo 18: Acier dans NaCl 3% après polarisation.

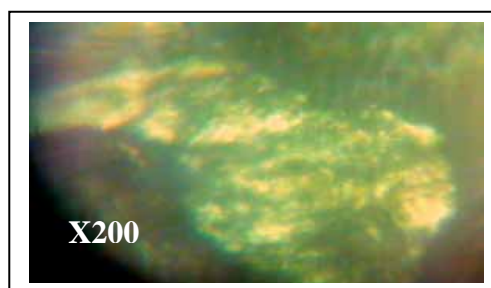


Photo 19 : Acier dans HNO_3 1 M après polarisation

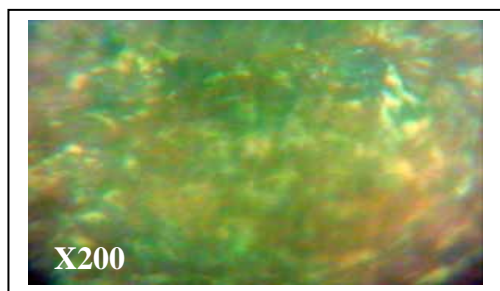


Photo 20 : Acier dans HNO_3 0.1M après polarisation

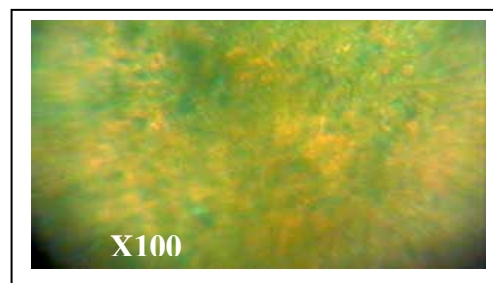


Photo 21 : Acier dans HNO_3 10^{-4}M après polarisation

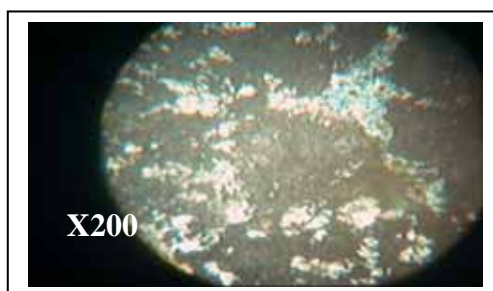


Photo 22 : Acier dans FeSO_4 0.1M après polarisation

Les piqûres observées à l'état stationnaire ont ici un diamètre beaucoup plus réduit, mais sont plus nombreuses après polarisation.

Dans HNO_3 1M et 0.1M, la corrosion généralisée semble évoluer vers la forme localisée; Seules des études encore plus fines (microscope électronique à balayage) pourraient le confirmer.

II.3. Choix du milieu

Le même milieu (NaCl 3%) évidemment a été conservé pour étudier l'acier, afin de pouvoir établir une comparaison des résultats entre ces deux matériaux plongés dans ce milieu proche de l'eau de mer. Indépendamment de ce critère, la figure 22 ci-dessous montre, qu'hormis HNO_3 10^{-4}M , la plus grande amplitude (chute de E) est fournie par NaCl 3%. De plus la tension entre eux reste assez voisine ($\approx 500 \pm 25$ mV/ECS). D'ailleurs du point de vue corrosion, l'attaque dans ce milieu est du même type, c'est-à-dire localisée et donc dangereuse, ce qui rend leur protection intéressante à concrétiser.

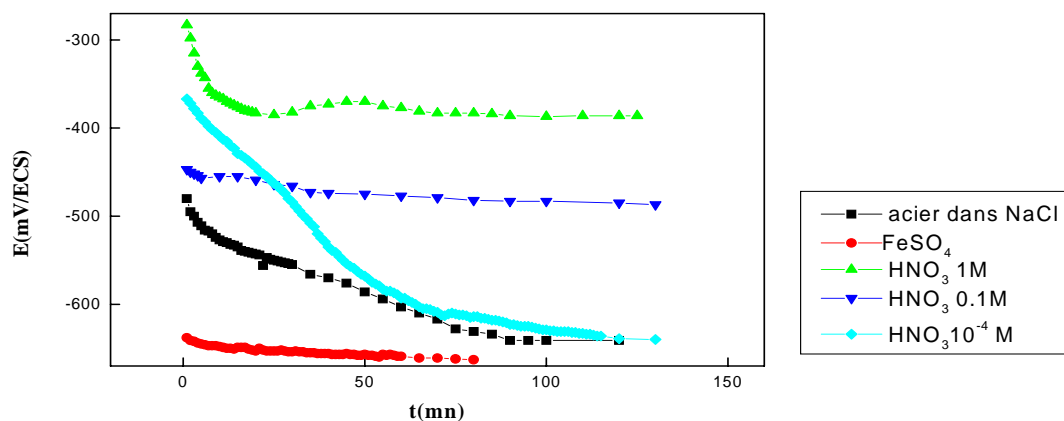


Figure 22: Variation du potentiel libre de l'acier dans les milieux considérés en fonction du temps.

En résumé, l'étude de la corrosion spontanée et après polarisation (avec examen micrographique), des interfaces fer pur/ NaCl 3% et acier/ NaCl 3% conduisent aux conclusions :

- ❖ Le potentiel stationnaire pour les deux interfaces est de nature mixte.

Les matériaux subissent une attaque spontanée dans NaCl 3% qui dépasse toute couche superficielle éventuelle mettant le substrat à nu et mettant en évidence la réactivité des deux matériaux par une décroissance (amplitude) appréciable du potentiel depuis l'immersion.

- ❖ L'examen micrographique des surfaces a révélé une attaque, spontanée ou après polarisation, par piqûres dans les deux cas.
- ❖ La polarisation anodique illustre la présence d'un pic actif-passif uniquement dans le cas du fer pur, traduisant la formation superficielle d'une couche vulnérable.
- ❖ la branche cathodique présente une inflexion qui reflète un processus à deux étapes avec les deux matériaux.
- ❖ les paramètres électrocinétiques ont montré qu'avec un i_{cor} inférieur et un R_p plus élevé, l'acier a une meilleure tenue vis-à-vis de la corrosion dans NaCl 3%.

B. Protection des matériaux contre la corrosion par différentes techniques

I. Protection cathodique par anode sacrificielle

I.1. Choix du zinc

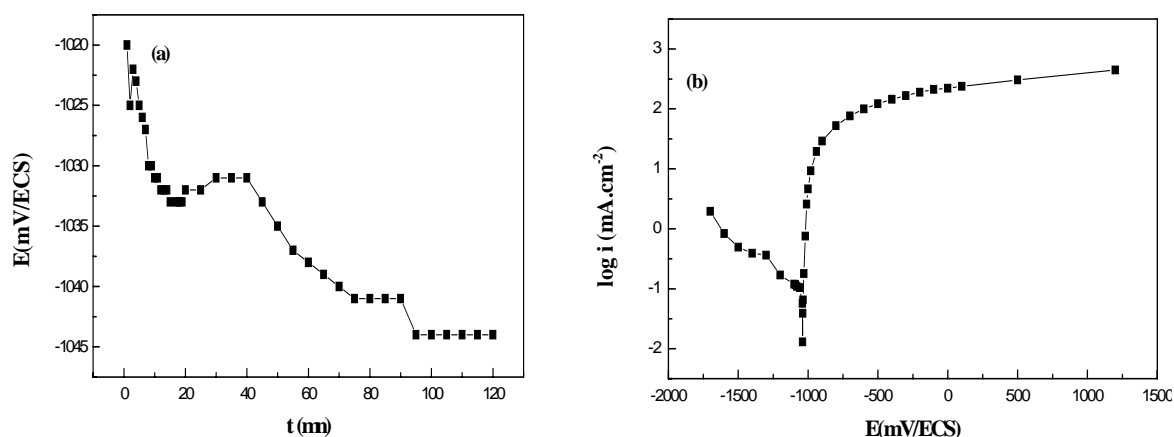


Figure 23: (a) : Variation du potentiel libre du zinc dans NaCl 3% en fonction du temps.
(b) : courbe globale de polarisation potentiodynamique correspondante

La présence d'oxygène dans la solution est à l'origine de la formation de la couche d'oxyde qui cède graduellement, témoignant d'un profil en escaliers de $E=f(t)$

accompagné de légers accroissements (fig.23.a). Le zinc présente un potentiel d'abandon nettement plus négatif que celui du fer. Pour cela, il constitue l'anode qui va se corroder au profit du fer. Si l'on considère le coût du zinc comparé au fer et à l'acier et si l'on prend en compte sa tension très négative et la disponibilité de ce métal au laboratoire au moment opportun, son choix s'inscrit impérativement dans le cadre de ce travail. Le zinc présente un E_{cor} légèrement inférieur à $-1V$. La branche anodique (fig. 23b) reflète une dissolution continue et beaucoup plus rapide que celle de la réduction. Le zinc a été retenu comme anode sacrificielle pour les matériaux étudiés.

I.2. Protection du fer pur en présence du zinc

I.2.1. Avant polarisation

L'évolution de la tension à l'abandon du fer pur connecté au zinc en fonction du temps est représentée dans la figure 24

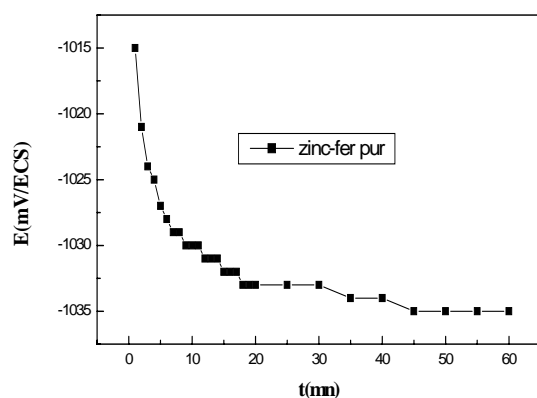


Figure 24 : Variation du potentiel libre du couple zinc - fer pur / NaCl 3% en fonction du temps

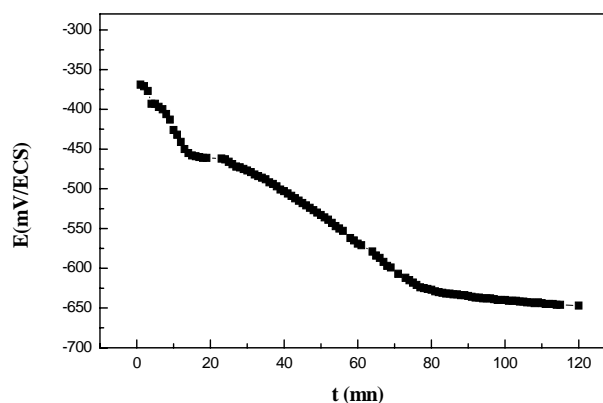


Figure 1 : Variation du potentiel libre du fer pur dans NaCl 3% en fonction du temps.

Le comportement spontané (en absence de tout courant imposé) est caractérisé par une attaque brutale du couple fer-zinc avant qu'un état stationnaire relativement rapide ne s'instaure.

Le zinc seul présente un potentiel d'abandon ($-1050mV/ECS$) nettement plus négatif que celui du fer pur ($-650mV/ECS$). Alors que celui du couple est d'environ $-1035 mV/ECS$, comportement très proche de celui du zinc seul. Cela signifie que le potentiel du fer pur a été déplacé dans la zone du zinc, ce qui l'éloigne du seuil d'oxydation. Cette technique permet de réduire voir supprimer la corrosion du fer pur.

Le comportement de ce couple est interprété à partir des polarisations puis des micrographies.

1.2.2. Après polarisation

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique du fer pur connecté à 1, 2, 3, 4 et 6 électrodes de zinc, le tout immergé dans une solution aqueuse de NaCl 3%, aérée, sont données dans les figures 25 a à 25 e suivantes.

L'indice affecté au zinc indique le nombre d'électrodes de zinc associé au fer pur. Chaque figure représente, à titre comparatif, le fer sans et avec le zinc.

A noter que le milieu ayant été restreint à Na Cl 3%. L'étude se limite à ce réactif.

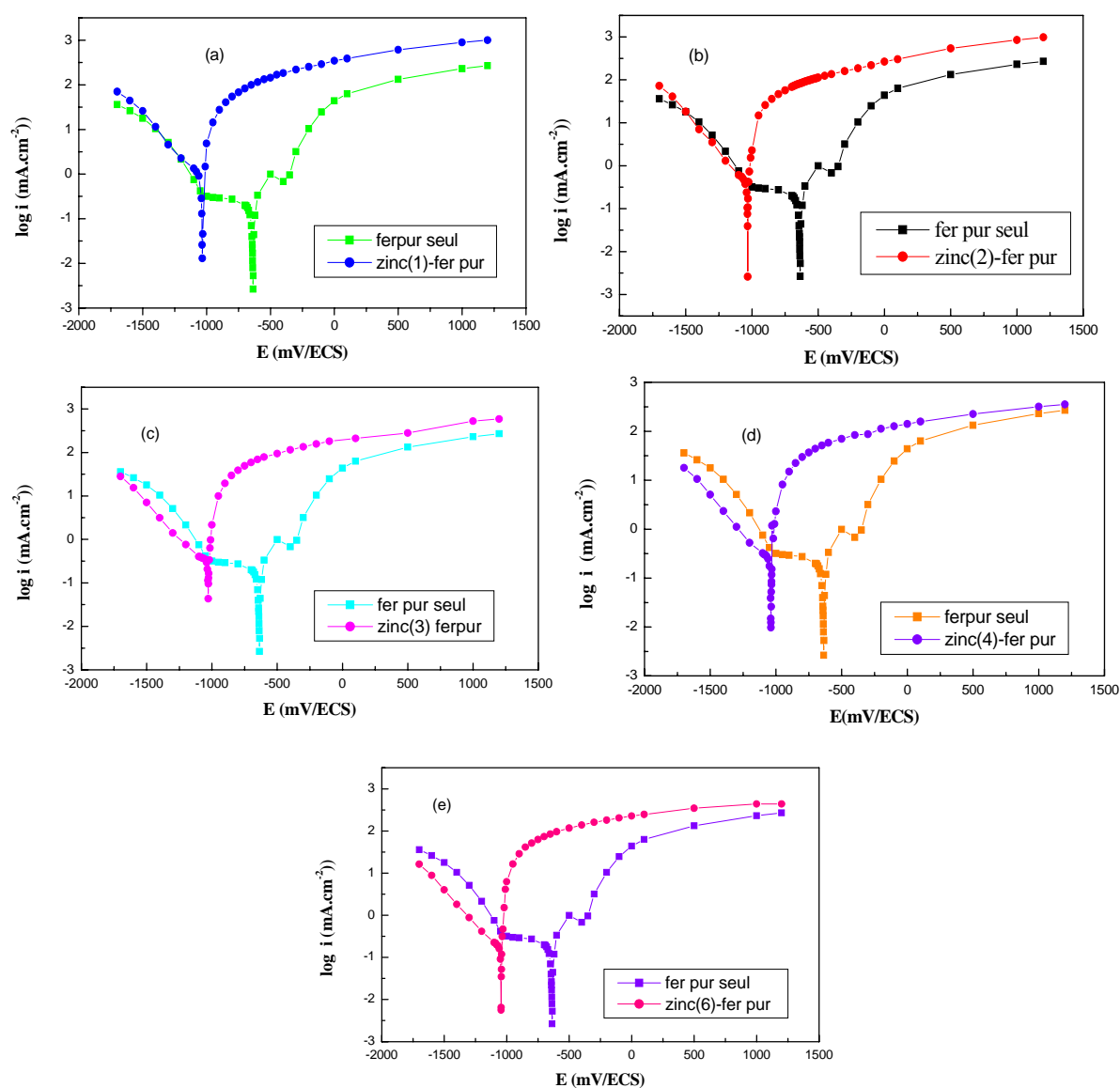


Figure 25: courbes de polarisation du fer pur relié à :

- (a) une électrode de zinc, (b) deux électrodes de zinc, (c) trois électrodes de zinc, (d) quatre électrodes de zinc, (e) six électrodes de zinc

Afin de pouvoir accéder à une comparaison directe quant à l'effet du nombre et de la disposition des électrodes de zinc autour du fer, ces courbes ont été regroupées dans une même figure (fig.26).

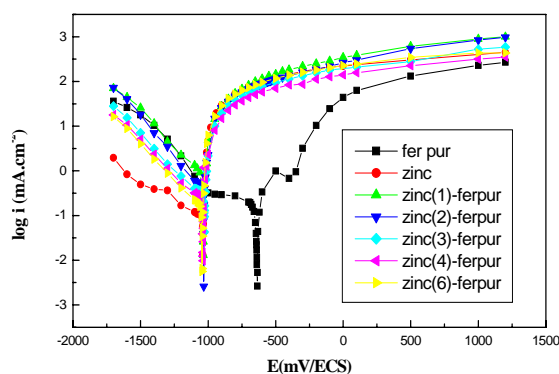


Figure 26 : Courbes de polarisation potentiodynamique précédentes regroupées en un même graphe.

Que révèlent ces courbes ?

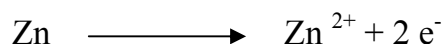
➤ Un déplacement du potentiel de corrosion du fer pur de plus de 400 mV vers des valeurs négatives ou encore un E_{cor} du couple qui correspond au zinc isolé conformément à la (fig.23). Tout se passe comme si la corrosion initiale du fer pur isolé était transmise au seul zinc. Ainsi le fer accède à la zone d'immunité correspondante dès lors que la tension a été décalée vers le bas. Ce qu'a prévu Pourbaix thermodynamiquement. Plus la f.e.m. entre le fer et le 2^{ème} métal est élevée et plus la protection du fer est favorisée. La nouvelle tension de dissolution E_{cor} du couple correspondant à un état spontané se situe en deçà du potentiel d'équilibre du fer, seuil de sa dissolution (voir théorie, fig. 6)

➤ Aucune passivation du fer n'est enregistrée à travers les branches anodiques (i du pic étant trop élevé) en présence de zinc. Le pic actif-passif du fer pur isolé a d'ailleurs disparu. Conformément aux diagrammes de Pourbaix, elle ne peut se produire pour des PH < 8 approximativement ce qui est notre cas (pH=7.9). Le fer est protégé sans être recouvert d'un oxyde protecteur à l'état spontané. Son comportement anodique le prouve.

➤ Les branches anodiques du couple fer / zinc sont caractérisées par des densités de courant supérieures à celles du fer isolé dans l'intervalle de potentiel compris entre

-1et 0V approximativement. Ce qui indique que le zinc a réagi à une vitesse accrue en passant en solution (surtensions plus élevées). Pour des tensions positives, les branches anodiques convergent entre elles : aux surtensions élevées, la réaction en présence de zinc, et due à Zn, accuse un ralentissement.

En présence de zinc le mécanisme de la dissolution du fer est inversé (immunité, voire même déposition) et c'est le zinc qui passe en solution selon la réaction suivante :



➤ Les branches cathodiques en présence de zinc ne présentent plus d'inflexion comme dans le cas du fer isolé. Cela signifie que le processus de réduction, initialement à deux étapes, s'est réduit à une seule : il est admis couramment pour des pH acides la réduction protonique classique et pour un pH voisin de la neutralité, celle de l'eau.

➤ **Effet du nombre et de la disposition des électrodes de zinc autour du fer :**

La figure 26 montre que plus le nombre d'anodes de zinc augmente et plus les courants anodiques diminuent : Pour Zn (1)/ fer pur $i=1\text{Acm}^{-2}$, et pour Zn (6)/fer pur $i=316 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour une même surtension égale par exemple à 2V. Ce qui signifie que la multiplication des anodes sacrificielles est bénéfique pour le fer dès lors que la consommation en zinc se répartit entre plusieurs anodes et leur remplacement sera moins fréquent et donc moins astreignant.

En outre, plus le nombre d'anodes s'accroît et plus les branches cathodiques appartenant au couple galvanique, initialement superposables, se dissocient de celle du fer seul. La vitesse de réduction de la réaction cathodique du fer pur dans le couple diminue. Ce point corrobore l'idée précédente puisque les processus anodique et cathodique sont liés.

1.2.3. A partir des micrographies

Les micrographies du fer pur et du zinc issues de leur connexion ont été juxtaposées (respectivement à gauche et à droite) afin d'assurer une comparaison plus directe.

a. Surfaces du fer

b. Surfaces du zinc

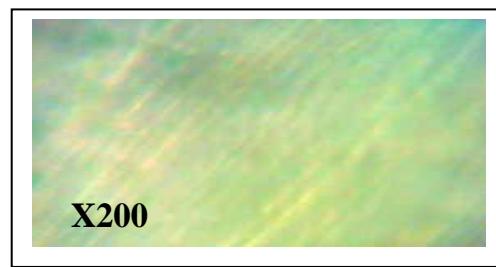


Photo 1 : Fer pur avant polarisation.

Photo 23 : Zinc avant polarisation.

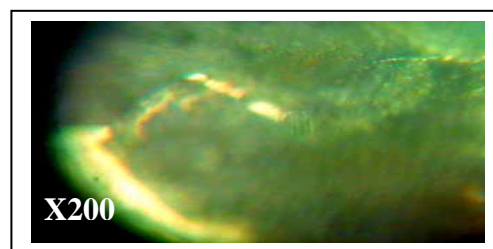
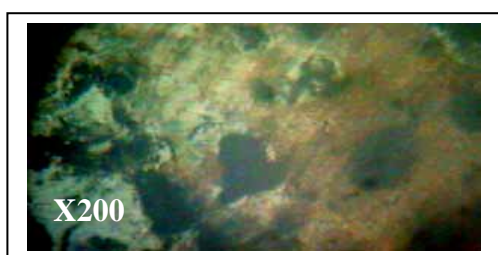


Photo 7 : Fer pur après polarisation dans NaCl 3%.

Photo 24 : Zinc après polarisation dans NaCl 3%.



Photo 25: Surface du fer pur dans le couple zinc (1) -fer pur

Photo 26 : Surface du zinc dans le couple zinc (1) -fer pur

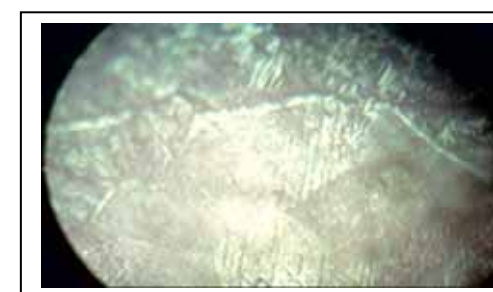
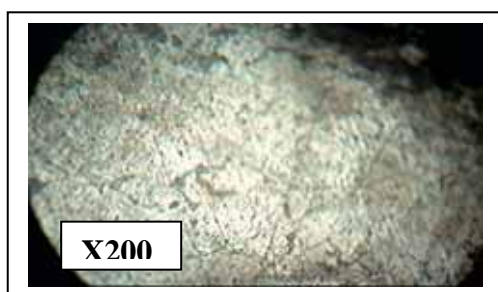


Photo 27 : Surface du fer pur dans le couple Zinc (2) -fer pur

Photo 28 : Surface du zinc dans le couple Zinc (2) -fer pur

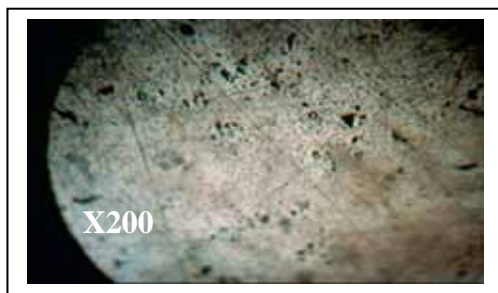


Photo 29 : Surface du fer dans le couple Zinc (3) -fer pur

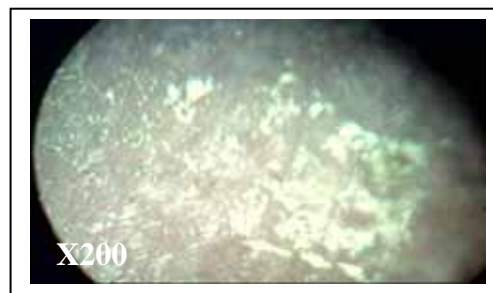


Photo 30 : Surface du zinc dans le couple Zinc (3) -fer pur

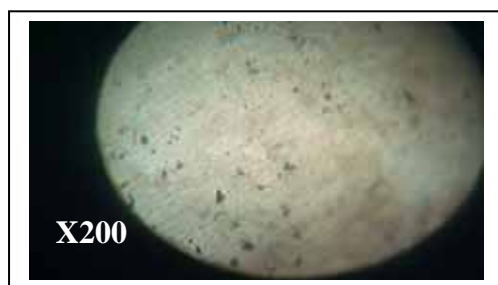


Photo 31 : Surface du fer pur dans le couple Zinc (4) -fer pur

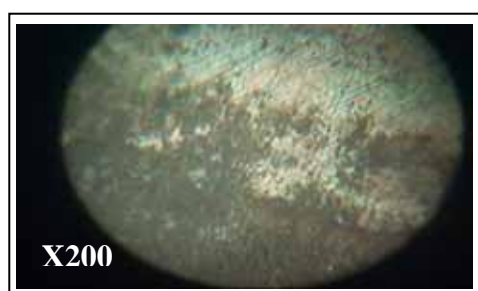


Photo 32 : Surface du zinc dans le couple Zinc (4) -fer pur

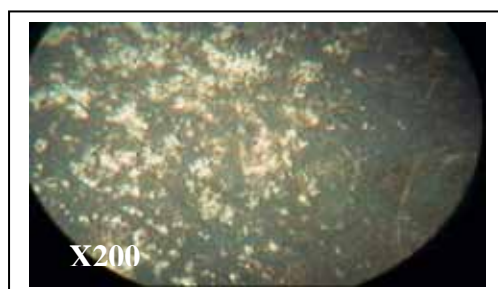


Photo 33 : Surface du fer pur dans le couple Zinc (6) -fer pur



Photo 34 : Surface du zinc dans le couple Zinc (6) -fer pur

Les clichés 1 et 23 correspondent respectivement au fer pur et au zinc une fois polis : la surface polie est parfaitement homogène.

Dans les photographies 7 et 24 appartenant au fer pur et au zinc prises après polarisation dans NaCl 3%, le matériau présente deux formes de corrosion : par piqûres (fer pur) et généralisée (zinc). Par définition, la Corrosion généralisée affecte toute la surface du métal. C'est le cas par exemple de l'attaque de l'acier dans l'environnement naturel. Elle se manifeste typiquement par l'action des acides minéraux sur le fer [13]. Concernant la corrosion par piqûres, elle représente

une forme de corrosion localisée. Ce type est observé dans l'eau de mer, dans des eaux de pluie et même dans l'air humide. La profondeur des piqûres est fonction de la composition du milieu (surtout la concentration en chlorures) [12, 13].

Les piqûres constituent souvent une forme d'attaque extrêmement virulente qui dépend de la densité du courant sur le site. En effet, les piqûres peuvent avoir de petits ou grands diamètres [50]. Ce type de corrosion touche par exemple, l'acier recouvert de calamine [1] ou les aciers inoxydables en milieu chloruré [1, 13, 51].

Les reproductions impaires 25 à 33 illustrent l'état de surface du fer pur avec un nombre croissant d'anodes en zinc.

Elles montrent une attaque de plus en plus atténuée relativement au cliché 7 (réduction de l'importance des piqûres en nombre et en taille) au fur et à mesure que le nombre d'anodes augmente : les piqûres se transforment progressivement en écailles légères ou superficielles.

Les clichés pairs de 26 à 34, indiquent l'état de surface du zinc quand le nombre d'anodes s'accroît. Plus ce nombre augmente et plus la surface globale du zinc s'accroît donc, et plus l'attaque se répartit à travers l'ensemble. Ce qui fait que son intensité diminue. D'où une attaque globalement constante.

1.3. Protection de l'acier en présence de zinc

1.3.1. Avant polarisation

L'évolution de la tension libre de l'acier connecté au zinc en fonction du temps est représentée dans la figure 27 :

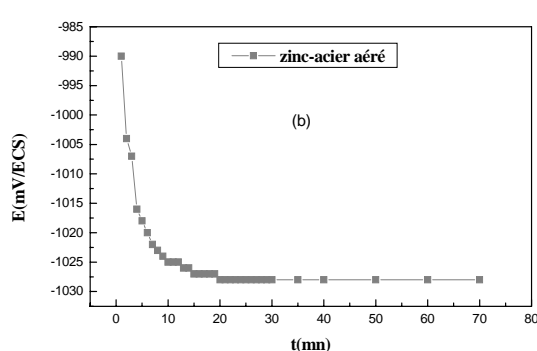


Figure 27 : Variation du potentiel libre du couple acier - zinc / NaCl 3% en fonction du temps

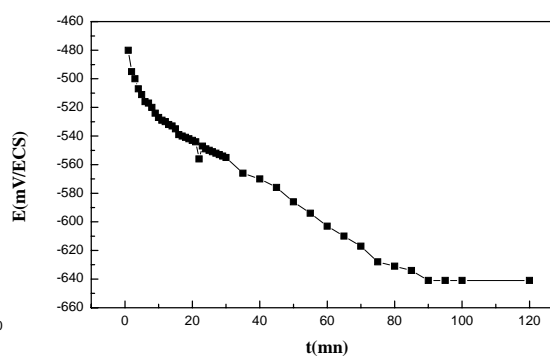


Figure 12 : Variation du potentiel libre pour l'acier dans NaCl 3% en fonction du temps

Le comportement spontané (en absence de tout courant imposé) du couple galvanique acier - zinc est identique à celui du couple fer pur - zinc.

I.3.2. Après polarisation

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'acier connecté à 1, 2, 3, 4 et 6 électrodes de zinc, l'ensemble immergé dans une solution aqueuse de NaCl 3%, aérée, sont données dans les figures 28a à 28e suivantes.

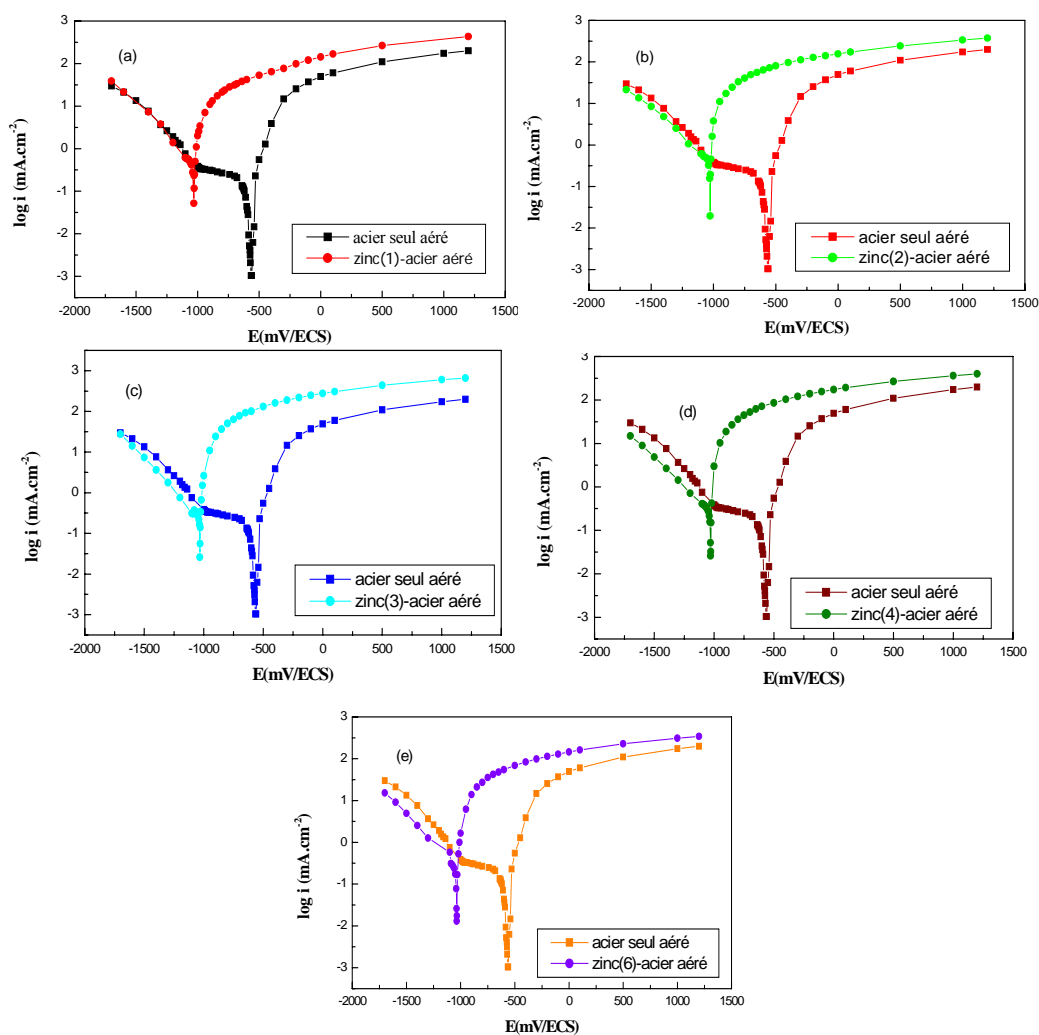


Figure 28: courbes de polarisation de l'acier relié à :

- (a) une électrode de zinc, (b) deux électrodes de zinc, (c) trois électrodes de zinc,
 (d) quatre électrodes de zinc, (e) six électrodes de zinc

Toutes ces courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'acier sont rassemblées dans la figure suivante pour une comparaison directe de l'effet du nombre et de la disposition des anodes de zinc autour de l'acier.

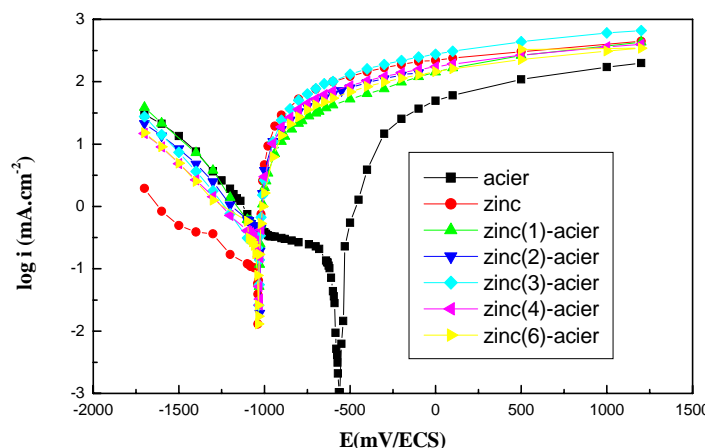


Figure 29 : Courbes de polarisation potentiodynamique précédentes regroupées en un même diagramme.

L'ajout du zinc agit sur les processus cathodique et anodique dans le milieu corrosif étudié.

➤ Un comportement analogue entre l'acier et le fer pur peut être déduit de ces courbes en comparaison de la figure 26 (fer pur).

Le déplacement du potentiel de corrosion (dû au couple) jusqu' autour de -1 V témoigne de la corrosion du zinc en même temps que de la protection de l'acier qui joue le rôle de cathode.

➤ Les branches anodiques et cathodiques satisfont aux mêmes critères que pour le fer pur.

➤ Effet du nombre et de la disposition des électrodes de zinc autour de l'acier : l'augmentation du nombre d'anodes en zinc fait diminuer la valeur du courant anodique pour une même surtension. A titre d'exemple : pour Zn (1) / acier, $i = 446 \text{ mA.cm}^{-2}$ tandis que pour Zn (6) / acier, il est d'environ 316 mA.cm^{-2} . Cette différence est néanmoins peu appréciable relativement au couple fer pur / zinc.

➤ une surface de 0.384 cm^2 de zinc pour protéger 1 cm^2 d'acier dans nos conditions expérimentales suffit pour que la vitesse de corrosion décroisse sensiblement.

I.3.3. A partir de l'examen micrographique

a. Surfaces de l'acier

b. Surfaces du zinc

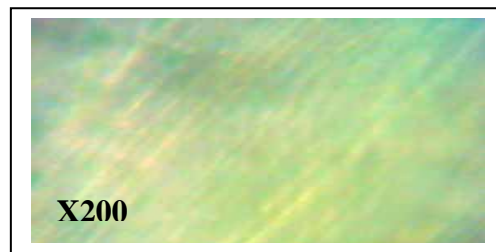


Photo 12: Acier avant polarisation

Photo 23: Zinc avant polarisation.

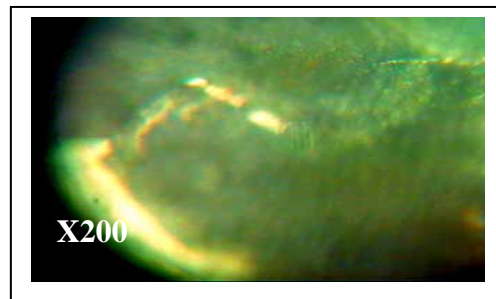
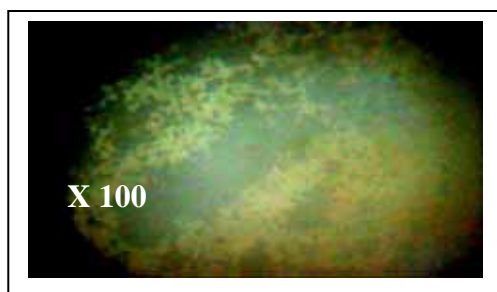


Photo 18: Acier après polarisation dans NaCl 3% (aéré).

Photo 24: Zinc après polarisation dans NaCl 3% (aéré).

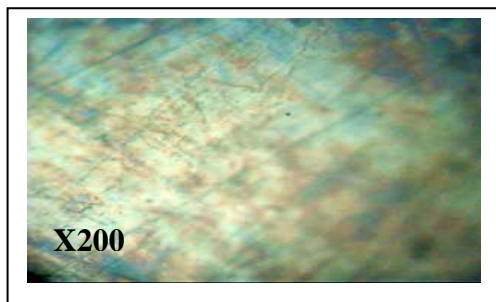


Photo 35: Acier – zinc (1)

Photo 36: Zinc (1)-acier

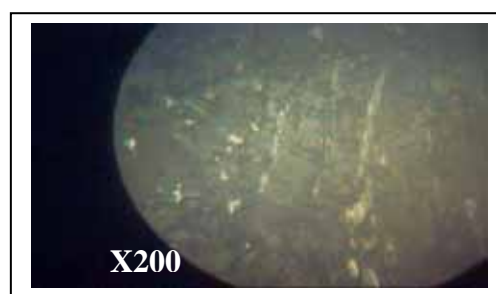
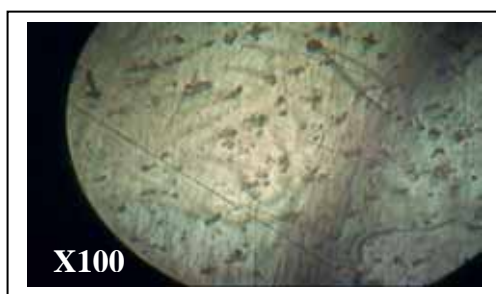
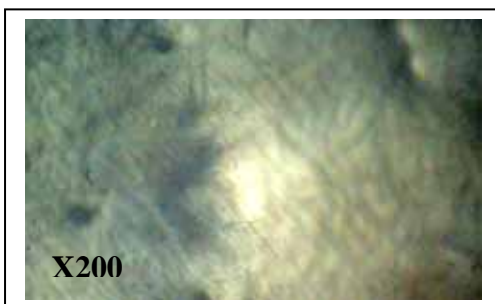
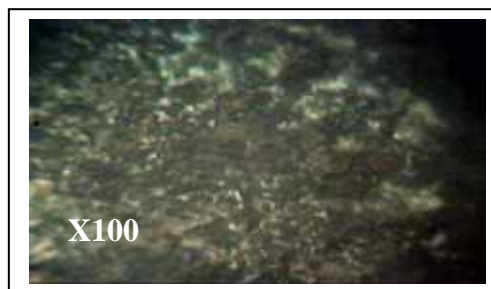
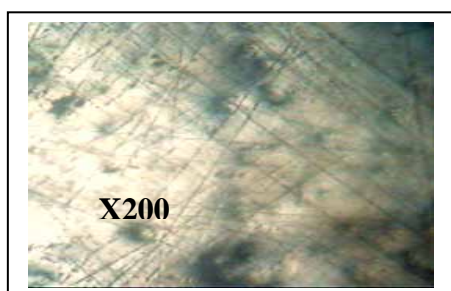


Photo 37: Acier - zinc (2)

Photo 38 : Zinc (2)-acier

**Photo 39** : Acier - zinc (3)**Photo 40** : Zinc (3)-acier**Photo 41** : Acier – zinc (4)**Photo 42** : Zinc (4)-acier**Photo 43** : Acier - zinc (6)**Photo 44** : Zinc (6)-acier

Dans les clichés 12 et 23 relatifs respectivement à l'acier et au zinc avant polarisation, la surface polie mécaniquement apparaît homogène.

Dans les photographies 18 et 24 relatives à l'acier et au zinc isolés mais après polarisation, le matériau présente différentes aires avec les deux formes de corrosion pour chaque matériau : généralisée par endroits et piqûres avec crevasses à d'autres.

Les reproductions impaires 35 à 43 illustrent l'état de surface de l'acier avec un nombre croissant d'anodes en zinc. Celles-ci montrent une attaque croissante à mesure que le nombre d'anodes en zinc s'accroît.

Les clichés pairs 36 à 44 reflètent l'état de surface du zinc quand le nombre d'anodes augmente. La reproduction 36 témoigne d'une attaque virulente avec une seule anode en zinc. Plus ce nombre augmente plus la surface globale de zinc requis s'accroît, et plus l'attaque se répartit à travers cet ensemble. Ce qui fait que son intensité se dilue progressivement, reflétant une corrosion dégressive.

En résumé de la protection du fer pur et de l'acier en présence de zinc sacrificiel, les conclusions suivantes peuvent être retenues.

❖ Le potentiel de corrosion des couples fer pur / Zn et acier/Zn s'est déplacé de près de 500mV/ECS vers les valeurs négatives : un tel potentiel se situe en deçà du seuil de déclenchement de la dissolution anodique des matériaux à préserver, ce qui les immunise.

❖ L'examen micrographique a montré que les piqûres initiales à l'état spontané (**photo 13**) et après polarisation (**photo 18**) n'ont pas disparu au détriment du zinc : Car l'acier est polarisé anodiquement au-delà de son seuil de corrosion (E_{eq} de l'acier isolé). Malgré cela, la corrosion reste atténuée.

❖ Les courants anodiques diminuent légèrement avec la multiplication des anodes de zinc, mais davantage avec le fer pur qu'avec l'acier : ainsi la consommation en zinc se répartit plus uniformément autour du matériau à protéger. D'ailleurs avec un nombre croissant d'anodes, l'examen micrographique révèle une corrosion moindre (à l'exception de la reproduction 41) surtout dans le cas du fer pur. Par contre la variation du nombre d'anode est plus influente sur les courant cathodiques : plus ce nombre s'accroît et plus i diminue : la vitesse de réduction (liée au processus anodique) décroît.

❖ Les paramètres des couples fer pur / zinc et acier / zinc, bien qu'accessibles expérimentalement, n'ont pas été mesurés ici, car il est prouvé que pour la protection cathodique par anode sacrificielle, le seul paramètre fiable qui rende compte de la protection d'un matériau est le potentiel.

❖ Enfin concernant l'influence des conditions expérimentales comme la taille des électrodes (rapport de surface), la température, la teneur en O₂, le temps d'immersion dans le réactif, la maîtrise des moyens de contrôle.....de tels aspects peuvent s'inscrire dans une mise en œuvre future qui compléterait ce travail.

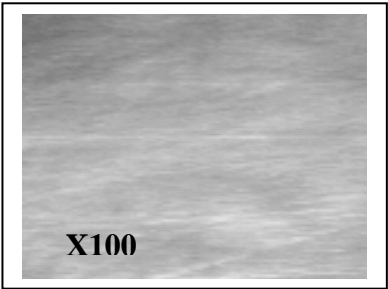
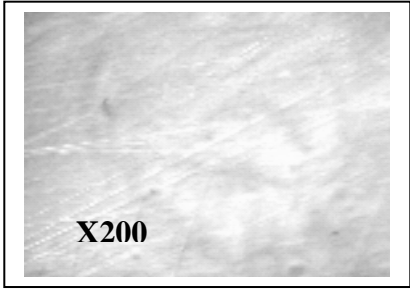
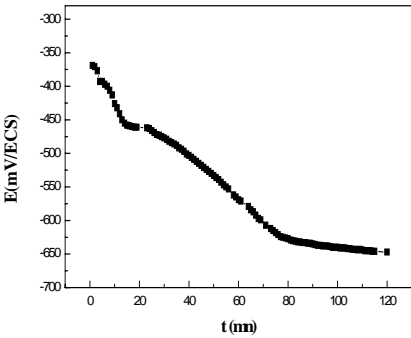
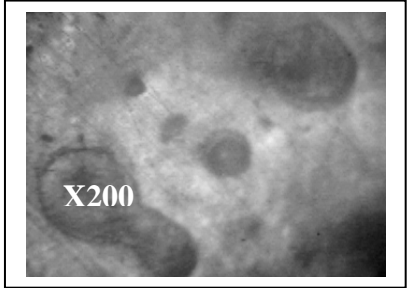
II. Protection cathodique par courant imposé

Il est opportun de rappeler que le fer pur et l'acier au carbone, tour à tour, ont été protégés cathodiquement en leur imposant un courant négatif. Autrement dit, ils constituent le partenaire réduit des couples carbone graphite (inerte) / fer ou acier formant une chaîne électrolytique.

Les résultats de cette protection sont exposés et commentés dans cette section.

II.1. Protection du fer pur

Les courbes de variation du potentiel (pendant un séjour de 2h à partir de l'immersion) du fer pur dans NaCl 3% en fonction du temps sans (état spontané) et avec courant imposé sont illustrées dans les figures 1 à 5 suivantes. Les micrographies correspondantes sont juxtaposées à chaque courbe pour une comparaison plus directe.

Après Polissage		
Photo A : état de la surface après traitement mais avant polarisation (2 grossissements)		
Courant imposé mA	Courbes E=F (t)	Micrographies
0	 <p style="text-align: center;">Fig.1</p>	 <p style="text-align: center;">Photo.1 (Etat spontané)</p>

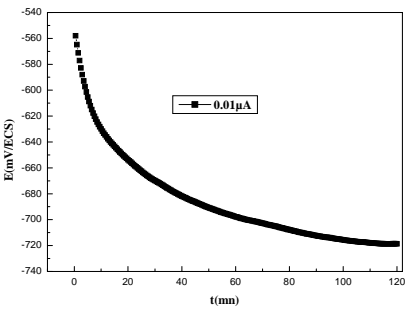
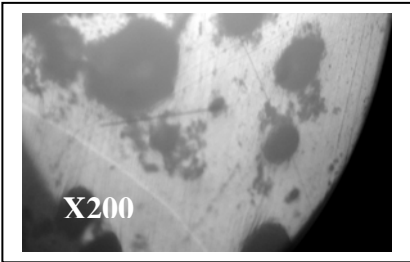
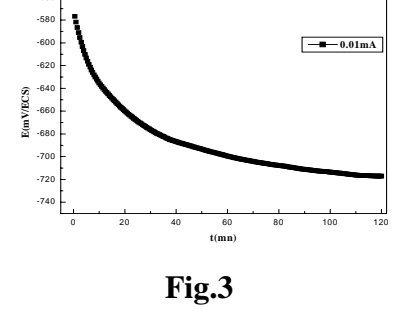
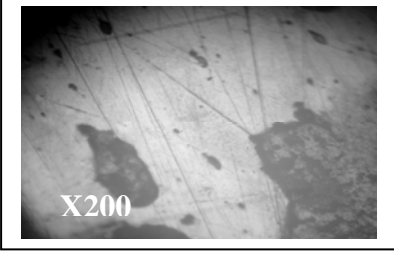
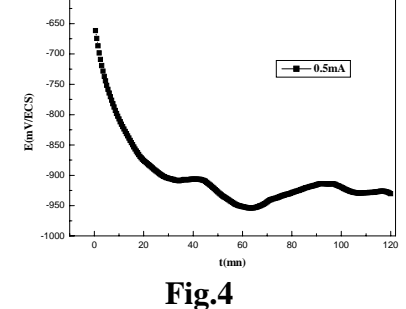
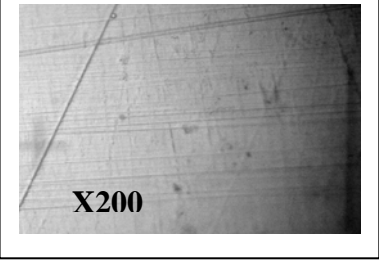
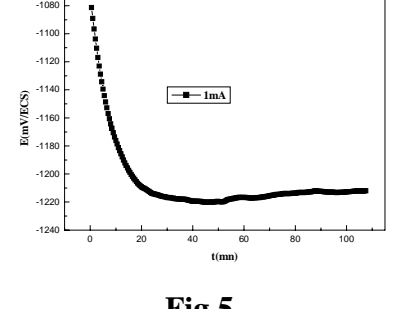

<p>0.00001</p>	 <p>Fig.2.</p>	 <p>Photo.2</p>
<p>0.01</p>	 <p>Fig.3</p>	 <p>Photo.3</p>
<p>0.5</p>	 <p>Fig.4</p>	 <p>Photo.4</p>
<p>1</p>	 <p>Fig.5</p>	 <p>Photo.5</p>

Figure 1 à 5 : courbes $E=f(t)$ du fer pur dans NaCl 3% : Après polissage et sans courant imposé (Fig.1) et pour certains* courants imposés (2 à 5), accompagnées des micrographies correspondantes.

* Les micrographies pour les courants supérieurs à 10 mA ne sont pas représentées car elles reflètent une surface lisse et unie identique aux photos 4 et 5.

Les valeurs de E extraites de ces graphes sont regroupées dans le tableau 1 en fonction de celles du courant imposé.

Tableau 1 : potentiel stationnaire du fer pur dans NaCl 3% pour des courants variables.

Courant imposé - (mA)	0	0.00001	0.01	0.5	1	5	10
Potentiel (mV/ECS)	-650	-717	-716.8	-920.3	-1210	-1390	-1446

Que déduire de ces résultats issus des courbes, micrographies et tableau ?

a) Toutes ces courbes (à $i \neq 0$) reflètent une chute du potentiel depuis l'immersion jusqu'à l'instauration de l'état stationnaire, ce qui traduit évidemment une surtension négative conforme à la réduction à la surface du fer sous courant négatif. Cependant, l'état stationnaire s'établit beaucoup plus rapidement pour les courants élevés (après 40 mn pour $i_{\text{imp}} = -0.5 \text{ mA}$ et 20 mn pour les courants supérieurs). Ainsi, la stabilité du matériau est acquise après un temps relativement court.

b) Le potentiel stationnaire enregistré à l'état spontané ($i_{\text{imp}} = 0$) est d'environ -650 mV/ECS , et le fer pur dans ce cas est exposé à une corrosion sans aucune protection puisqu'aucun courant imposé protecteur ne lui est fourni.

c) A mesure que $i_{\text{imposé}}$ s'accroît (en valeur absolue), $E_{\text{stationnaire}}$ diminue algébriquement ce qui accroît la protection : En effet, cette tension doit diminuer, de manière à se rapprocher du seuil de protection absolue symbolisé par la valeur de E du pôle négatif (fer pur) correspondant au déclenchement du processus anodique de la cellule électrolytique.

d) Théoriquement, tant que $E_{\text{stationnaire}}$ est supérieur algébriquement à la tension anodique du fer isolé, la corrosion bien que réduite par rapport à l'état spontané sera encore présente. Cela signifie que la valeur du courant imposé n'est pas suffisante pour une protection intégrale du matériau. C'est le cas pour les valeurs de i_{imp} comprises dans l'intervalle $[0,01 \mu\text{A} - 0.01 \text{ mA}]$.

En pratique cependant, il faudra descendre bien plus bas que le seuil de la réaction anodique du fer pur isolé (< -780 mV/ECS) pour atteindre une protection totale.

e) Pour $E_{sta} \leq -780$ mV/ECS, c'est le cas pour i_{imp} compris dans l'intervalle [0.5 - 10] mA la protection est supposée être totale.

Il faut donc bien signaler qu'il ne suffit pas qu'un métal (comme le fer ici) soit à la cathode (un courant imposé négatif le traverse) d'une cellule électrolytique pour être protégé. Il peut être (et souvent est) encore le siège d'une corrosion.

L'examen micrographique des surfaces correspondant aux courants imposés choisis doit justifier de telles assertions.

Il révèle :



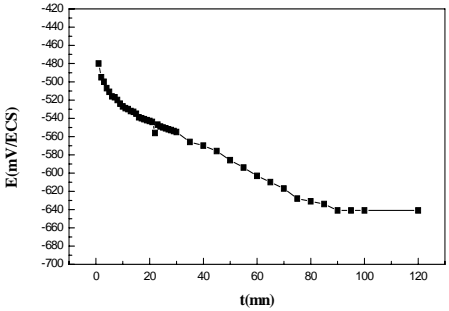
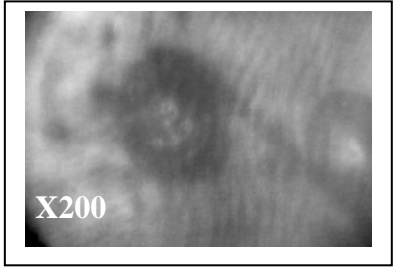
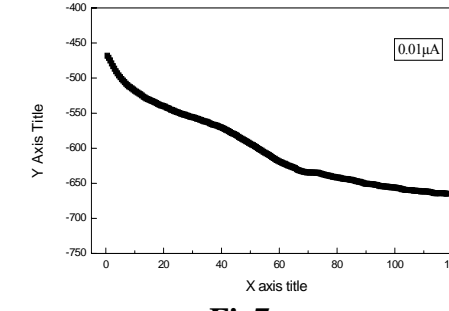
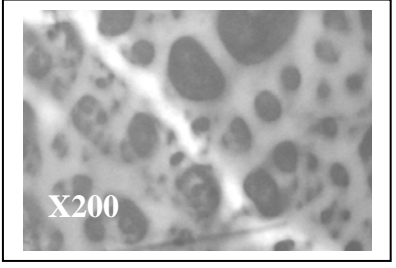
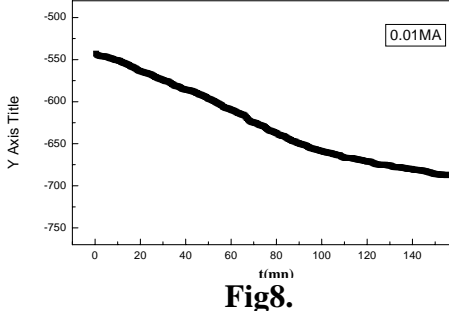
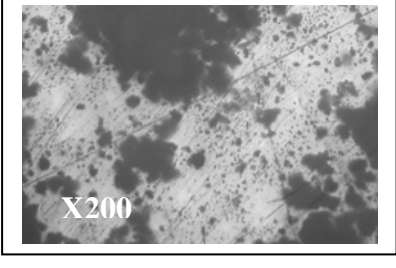
D'abord en l'absence de tout courant imposé apparaît une zone fortement attaquée (**photo1**) formée de plages plus au moins distantes de couleur noire recouvrant localement la surface de l'échantillon. Le fer pur présente une corrosion localisée sous forme de piqûres. En effet, l'anion Cl^- est connu pour son pouvoir de piqûration.

La **photo 2** témoigne d'une surface altérée, mais moins que la première.

L'observation de la surface du fer pur (**Photo 3**) reflète un effet d'aspect identique au cas précédent. Taches grises plus au moins étendues mais peu profondes. Cependant leur nombre s'est réduit.

La corrosion a pratiquement disparu (**photos 4 et 5**), témoignant d'une protection totale.

II. 2. Protection de l'acier API5L grade X-52

<p>Après polissage</p>	 <p>X200</p>	 <p>X100</p>
<p align="center">Photo B : état de la surface après traitement mais avant polarisation (2 grossissements)</p>		
<p>Courant imposé [mA]</p>	<p align="center">Courbes E=f(t)</p>	<p align="center">Micrographies</p>
<p>0</p>	 <p align="center">Fig6.</p>	 <p>X200</p> <p align="center">Photo6.</p>
<p>0.00001</p>	 <p align="center">Fig7.</p>	 <p>X200</p> <p align="center">Photo7.</p>
<p>0.01</p>	 <p align="center">Fig8.</p>	 <p>X200</p> <p align="center">Photo8.</p>

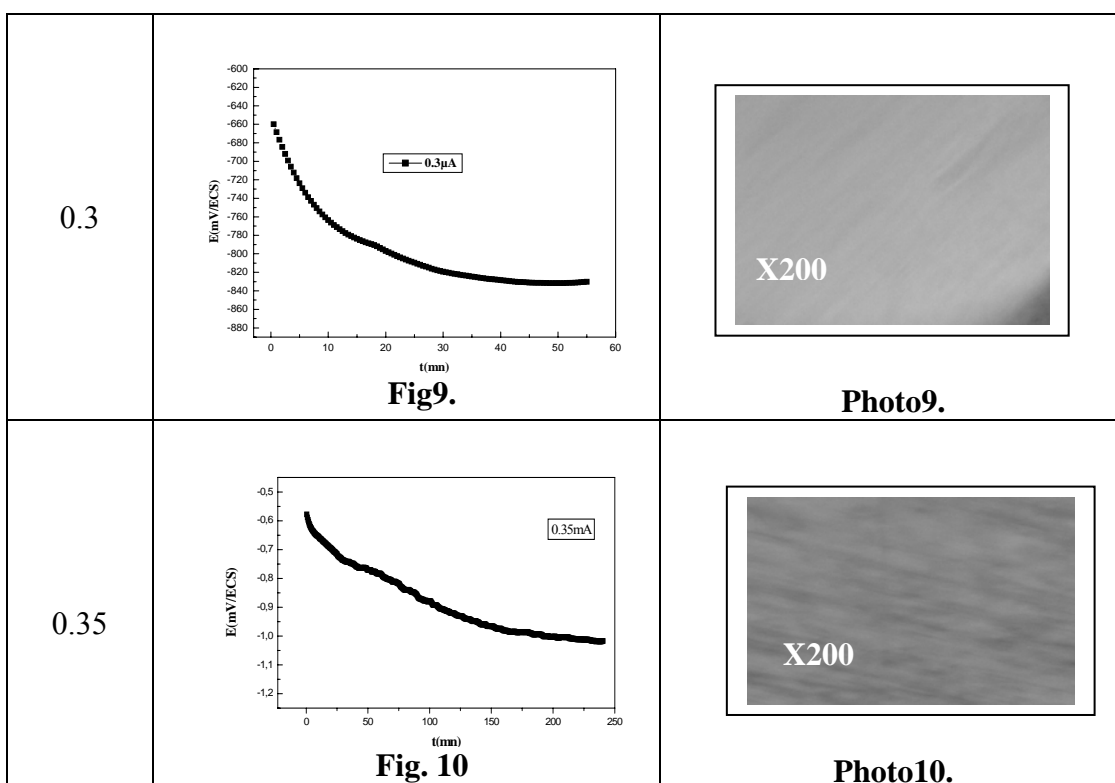


Fig 6 à 10 : courbes $E=f(t)$ de l'acier dans NaCl 3% : Après polissage et sans courant imposé (fig. 6) puis pour différents i_{imp} (7 à 10), accompagnées des micrographies correspondantes.

Des courbes chronopotentiométriques $E=f(t)$ de l'acier sont représentées dans les (fig. 7 à 10) en imposant respectivement $0.01\mu A$, 0.01 mA , 0.3 mA et 0.35 mA durant un temps de séjour de 2 h à partir de l'immersion dans NaCl 3%. Comme pour le fer pur, la surtension stationnaire s'établit beaucoup plus rapidement aux courants imposés élevés, impliquant une stabilité précoce de l'acier, ce qui est conforme à la protection du matériau peu ou aucunement altéré.

Les valeurs des potentiels correspondant aux courants imposés à l'acier immergé dans NaCl 3% sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2 : potentiel stationnaire de l'acier dans NaCl 3% pour des courants variables

- Courant imposé (mA)	0	0.00001	0.01	0.3	0.35
Potentiel (mV/ECS)	-641	-666.6	-687	-831	-1017

Les micrographies accompagnant les courbes $E = f(t)$ traduisent les effets de la corrosion sur la surface de l'acier immergé dans NaCl 3%. Globalement, cette succession d'images révèle un effet de plus en plus atténué à mesure que le courant imposé décroît algébriquement de 0 à -0.35 mA; Autrement dit quand la réduction s'intensifie.

Examinons les résultats de cette protection photo par photo.

La première image (**photo B**) représente la surface avant toute polarisation. Elle exhibe les raies de polissage. Immergée dans NaCl 3% à l'état spontané (**Photo 6**), la surface présente une corrosion localisée par piqûres illustrant même un cratère remarquable.

La **photo 7** ($i_{imp} = -0.01 \mu A$) prouve clairement que la surface de l'acier est criblée de nombreuses piqûres, plages sombres mais dont la profondeur semble réduite relativement au cas précédent. Le courant bien que protecteur est insuffisant pour assurer son rôle.

Une zone d'attaque élargie (deux nuances) traduit un effet superficiel ponctué par de petits grains. Cette morphologie (**photo 8**) symbolise une corrosion de type uniforme et qui s'étend généralement à toute la surface.

Le courant imposé a été multiplié par 1000 en comparaison de la reproduction n°7. Cependant, l'attaque est encore présente, signifiant qu'il faille augmenter encore i_{imp} .

L'observation de l'acier pour un courant accru de 30 fois (**photo 9 et 10**) reflète une surface nette ou lisse, synonyme de matériau non altéré.

Le seuil de protection totale a été atteint pour l'acier.

Conclusion

Les diagrammes d'Evans pour l'étude de ce type de protection nécessitent une mise en oeuvre trop fastidieuse pour être exploitée. La littérature les limite à l'aspect théorique. La chronopotentiométrie représente la technique la plus fiable. Elle permet de déterminer le seuil de protection partielle ou totale du métal à protéger en appliquant un courant adéquat ($I_{imposé}$) pour ce faire.

La protection totale a été atteinte pour le fer pur ainsi que l'acier pour des courants imposés respectivement égaux à 0.5mA et 0.3 mA et pour des surfaces de l'ordre du cm^2 . Ainsi l'acier nécessite pour sa protection intégrale, un courant environ de moitié inférieur à celui nécessaire pour protéger le fer pur. La différence ne peut se justifier que par la nature des deux matériaux. L'incorporation du carbone et du manganèse dans le fer pour en faire un acier facilitent ses conditions de protection et l'effet sur le plan économique ne s'en trouve que plus favorable (i_{imp} plus faible). D'ailleurs l'accès au seuil du potentiel protecteur est plus aisé pour l'acier X-52 par rapport au fer pur.

Il serait intéressant d'étudier dans une phase à venir la protection cathodique en influant sur les conditions expérimentales (température, état de surface...) ainsi que sur la surface des électrodes.

III. Protection par inhibition

III.1. Introduction

Concernant l'influence de la solution pour protéger un matériau, sa nature ne peut être modifiée le plus souvent; mais de faibles quantités d'une substance appelée inhibiteur de corrosion [52] peuvent être ajoutées pour protéger le métal.

Les ions Cl^- , par exemple, connus pour leur agressivité, sont difficiles à éliminer dans certains milieux; pour ralentir leur action corrosive, des inhibiteurs de corrosion sont additionnés à cette solution agressive.

Les phosphates, silicates, benzoates et huiles solubles [12] peuvent être efficaces dans des circonstances bien déterminées.

De récentes études ont été réalisées afin de déterminer l'efficacité inhibitrice d'une série de molécules de type triazole. Ces dernières ont donné des résultats satisfaisants quant à l'inhibition de la corrosion du fer [53], de l'acier [54], de l'aluminium [55, 56] et du cuivre [57] en milieu acide.

Dans le présent travail, l'étude du comportement du fer pur et d'un acier au carbone en milieu NaCl 3% ($\text{pH}_{\text{initial}} = 7.9$), en présence du molybdate de sodium hydraté a retenu notre intérêt.

Pour apprécier davantage l'efficacité inhibitrice d'un tel sel sur la corrosion du fer pur et de l'acier en milieu NaCl 3%, il est important d'étudier d'abord, en vue d'une comparaison, le comportement du matériau en l'absence de cette substance. En même temps la présence de l'oxygène dans une solution aérée a permis d'en déterminer le rôle relativement à une solution privée d'oxygène. Les sections 2 à 5 suivantes traitent du comportement des deux matériaux vis-à-vis de l'inhibition et de l'oxygène en vue d'une comparaison.

III.2. Comportement électrochimique du fer pur dans une solution aqueuse de NaCl 3% à 25°C, en l'absence d'inhibiteur

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique du fer pur dans NaCl 3%, en l'absence et en présence d'O₂ à 25° C sont représentées dans la figure 1

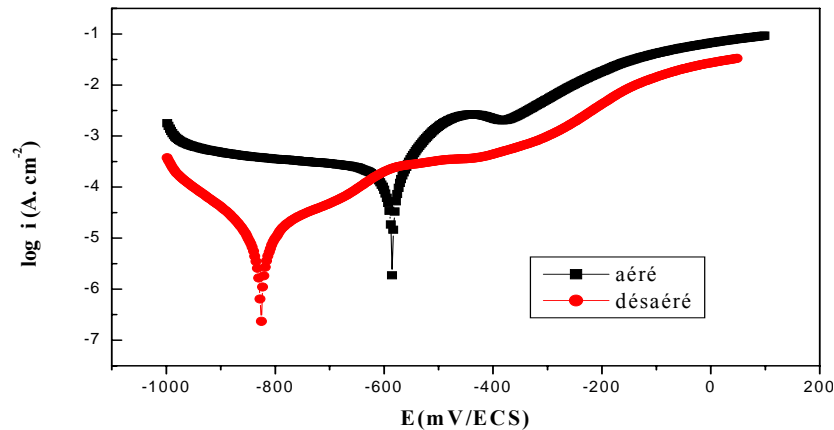


Figure 1 : courbes globales de polarisation potentiodynamique du fer pur dans NaCl 3%, aéré et désaéré, en l'absence d'inhibiteur à 25° C

La figure ci-dessus reflète :

- Un déplacement très important du potentiel de corrosion, vers des valeurs plus cathodiques une fois l'oxygène évacué.
- Un affaiblissement des courants anodiques et cathodiques pour un même potentiel en milieu désaéré et qui traduit une réduction des processus aux deux pôles : l'oxygène accélère donc les vitesses réactionnelles.
- La présence d'un pic anodique en milieu aéré suivi d'une chute de courant et correspondant aux coordonnées approximatives (3 mA.cm^{-2} , -450 mV/ESC), est attribuable à un simple épaulement dû probablement à la formation d'un film peu résistant imputable à O₂ auquel d'ailleurs succède une dissolution continue.
- En milieu désaéré, un léger épaulement vers -600 mV/ECS suivi d'un léger fléchissement (inflexion) de la branche anodique qui semble indiquer l'étape initiale d'un processus global qui en compte deux et qui sans doute crée ce phénomène retardateur, est observé. Comme ce travail n'est pas concerné par les mécanismes réactionnels, nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

Le tableau 1 regroupe les paramètres électrocinétiques obtenus à partir de l'extrapolation des droites de Tafel dans les deux milieux.

Tableau 1 : Paramètres électrocinétiques du fer pur dans NaCl 3% aéré et désaéré à 25 °C en l'absence d'inhibiteur.

<i>milieu</i>	$E_{cor} /$ (mV/ECS)	$i_{cor} /$ (mA.cm ⁻²)	$R_p /$ (KΩ.cm ²)	$Ba /$ (mV/dec)	$Bc /$ (mV/dec)
<i>aéré</i>	-585.4	0.229	0.194	100.8	-808.5
<i>désaéré</i>	-825.7	0.0113	2.51	195.4	-113.8

Il ressort des valeurs de i_{cor} qui diminue en milieu privé d'O₂ d'un facteur favorable voisin de 20 et de R_p qui s'accroît de façon cohérente (facteur 13) que la présence d'oxygène défavorise le fer pur vis-à-vis de la corrosion.

Les valeurs de Ba et de Bc , qui rendent compte des mécanismes réactionnels, et qui sont différentes dans les deux milieux, suggèrent des processus variables selon le milieu (aéré ou désaéré). Ces paramètres, étant liés aux mécanismes réactionnels non traités dans ce document, ne seront pas commentés par la suite, sauf si nécessaire.

Ces résultats corroborent l'interprétation des branches de polarisation.

III.3. Comportement électrochimique de l'acier AP15L (grade M_{X-52}) dans une solution aqueuse de NaCl 3% à 25°C, en l'absence d'inhibiteur

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'interface acier / NaCl 3% aéré puis désaéré sont illustrées dans la figure 2

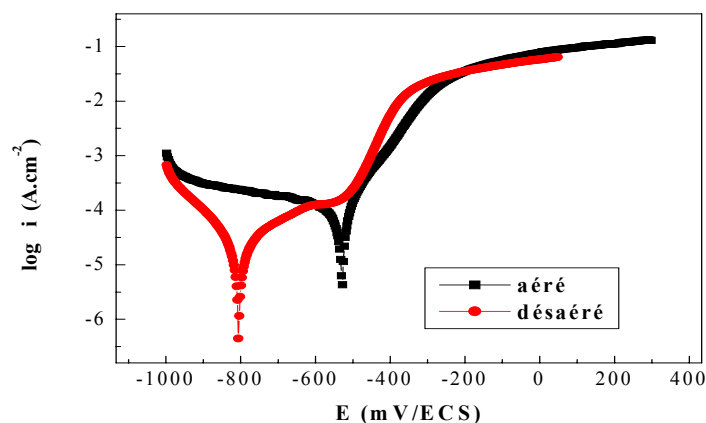


Figure 2 : courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'acier dans une solution aqueuse aérée et désaérée de NaCl 3% en l'absence des molybdates à 25°C

En milieu désaéré le potentiel de corrosion se déplace vers une valeur beaucoup plus cathodique ou moins noble. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution de la densité de courant de corrosion i_{cor} et d'une augmentation de la résistance de polarisation R_p .

Les courants anodiques et cathodiques pour la solution privée d'oxygène et pour un même potentiel sont inférieurs à ceux de la solution aérée. Ce fait traduit un processus global accéléré en présence d' O_2 et confirmé par les paramètres électrocinétiques favorables en milieu désaéré (voir tableau 2). En effet, en l'absence d'oxygène, la branche anodique présente une inflexion qui traduit une cinétique en deux étapes.

La branche relative à l'étape finale est parallèle à la branche en milieu aéré, ce qui laisse supposer que l'étape initiale est retardatrice du processus global.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension en milieu aéré et désaéré sont consignés dans le tableau 2

Tableau 2. : Paramètres électrocinétiques de l'acier dans une solution aqueuse de NaCl 3% aérée et désaérée en l'absence des molybdates.

	$E_{cor} /$ (mV/ECS)	$i_{cor} /$ (mA.cm ²)	$R_p /$ (k Ω cm ²)	$Ba /$ (mV/dec)	$Bc /$ (mV/dec)
<i>aéré</i>	-529.1	0.122	0.305	119.9	-956.7
<i>désaéré</i>	-805.2	0.026	1.32	280.6	-159.8

Quelques similitudes et différences dans le comportement du fer pur et de l'acier émergent à travers la comparaison des figures 1 et 2 et tableaux correspondants. En voici l'essentiel :

- Le potentiel de corrosion décroît avec un écart voisin en milieu désaéré pour les deux matériaux (250mV/ECS en moyenne).
- Malgré certaines différences dans les valeurs des courants réactionnels (plus élevés avec l'acier pour une même surtension), ceux-ci sont réduits dans les deux cas en l'absence d' O_2 .
- Des paramètres électrocinétiques plus favorables en milieu désaéré (i_{cor} diminue

et R_p augmente) dans les deux cas, mais un facteur de réduction 4 fois plus favorable est enregistré avec le fer pur par rapport à l'acier.

En conclusion, d'une part parce que l'oxygène (outre les Cl^-) aura été un facteur favorable de la corrosion (et donc l'intérêt de l'inhibiteur y sera réellement apprécié) et d'autre part car l'attention fut focalisée sur les conditions naturelles où les matériaux sont au contact d'un milieu aéré, la protection par inhibition fut donc limitée essentiellement au milieu aéré.

Seule la concentration ayant donné une protection optimale sera testée en milieu désaéré, à titre comparatif.

III.4. Comportement électrochimique du fer pur dans NaCl 3%, à 25° C en présence d'inhibiteur

III.4.1. Après polarisation en présence d'oxygène et des molybdates à différentes concentrations

Les courbes intensité - potentiel, relatives à la solution chlorurée à 3% en poids additionnée de molybdates (Fig.3) permettent de mettre en évidence l'action de ce composé sur le potentiel de corrosion et sur les paramètres électrocinétiques i_{cor} et R_p . Elles sont comparées à la courbe (en noir) sans inhibiteur.

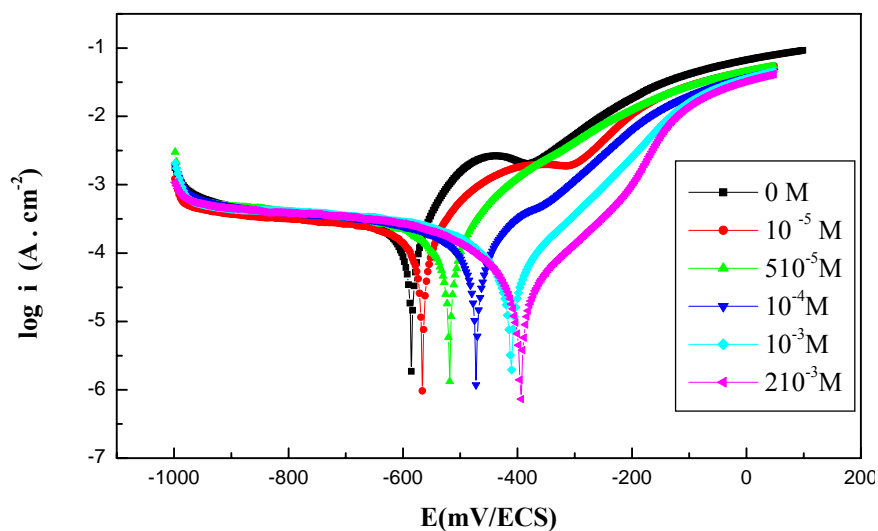


Figure 3 : Courbes globales de polarisation potentiodynamique du fer pur dans NaCl 3%, aéré, en l'absence et en présence des molybdates à 25°C à diverses concentrations.

L'analyse des courbes de polarisation anodique montre que l'augmentation de la concentration en molybdates réduit de manière notable les courants anodiques.

Cet inhibiteur réduit l'ampleur de l'oxydation du fer produite en son absence.

De plus, plus la concentration en inhibiteur augmente plus le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles (ou anodiques), ce qui réduit nettement la corrodabilité du fer pur. Ce déplacement s'accompagne de la disparition progressive des pics observés le long des branches anodiques à mesure que la concentration en molybdates s'accroît.

Il est probable donc que le pic anodique observé, soit en l'absence soit avec la plus faible concentration (10^{-5}M) en inhibiteur et qui n'apparaît plus aux concentrations supérieures, soit justifié par l'action des molybdates qui se substituent aux ions chlorures au contact de la surface du métal, l'empêchant de se dissoudre davantage.

Les courbes cathodiques sont relativement confondues, à partir d'une surtension $\geq 200\text{mV/ECS}$. Le processus de réduction est ainsi indépendant de la concentration en inhibiteur.

De -0.65V à -1V , un plateau de diffusion persiste quelle que soit la concentration en inhibiteur. Des études effectuées précédemment [58, 59, 60] attribuent ce plateau à la réduction de l'oxygène.

Il s'ensuit d'après ce qui précède que les molybdates agissent seulement sur le processus anodique dans le milieu corrosif étudié. Par conséquent, le molybdate de sodium est classé parmi les inhibiteurs anodiques.

Le traitement des courbes de polarisation de la figure 3, conduit aux paramètres électrochimiques rassemblés dans le tableau 3 correspondant.

Tableau 3 : Paramètres électrocinétiques de la corrosion du fer pur dans NaCl 3%, aéré à 25°C en l'absence et en présence d'inhibiteur,

Conc. en molybdate (M)	$E_{cor} / (mV/ECS)$	$i_{cor} / (mA.cm^{-2})$	$\eta \%$	$R_p / (\Omega cm^2)$	$B_a / (mV/dec)$	$B_c / (mV/dec)$
0	-585.4	0.2291	0	194.35	100.8	-808.5
10^{-5}	-565.3	0.113	50.67	199.27	94.5	-281.7
$5 \cdot 10^{-5}$	-518	0.1013.2	55.78	242.34	94.5	-259.5
10^{-4}	-472.7	0.054	76.43	307.7	92.3	-144.8
10^{-3}	-408.3	0.039	82.9	499.6	92.4	-135
$2 \cdot 10^{-3}$	-394.4	0.0247	89.21	873.86	105	-124.4
$2.5 \cdot 10^{-3}$	-428.9	0.0279	87,8	1220	254.6	-169.6

L'addition des molybdates provoque d'une part une nette diminution de la densité du courant de corrosion, divisé par un facteur voisin de 10 et d'autre part une augmentation de la résistance de polarisation (multipliée par un facteur proche de 5) pour $2 \cdot 10^{-3}$ M en inhibiteur incorporé. L'efficacité inhibitrice, qui se mesure grâce au facteur $\eta\%$, indique qu'à mesure que la concentration en molybdate de sodium s'accroît, $\eta\%$ augmente jusqu'à atteindre un pourcentage de $\approx 90\%$ à la concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ M en inhibiteur. Au-delà de cette concentration, par exemple $2.5 \cdot 10^{-3}$ M, la corrosion se manifeste à nouveau de façon plus accentuée puisque i_{cor} augmente à nouveau et R_p diminue. Ainsi la valeur $2 \cdot 10^{-3}$ M représente la concentration optimale de l'inhibiteur pour un tel système électrochimique. De tels résultats attestent de l'efficacité inhibitrice des molybdates.

Des corrélations entre les différents paramètres issus du tableau 3 et la concentration en inhibiteur peuvent être établies. L'évolution de ces paramètres en fonction de $\log C$ est illustrée dans les paragraphes a à d suivants.

a. Influence des molybdates sur le potentiel de corrosion E_{cor}

La figure 4 présente une variation croissante du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur.

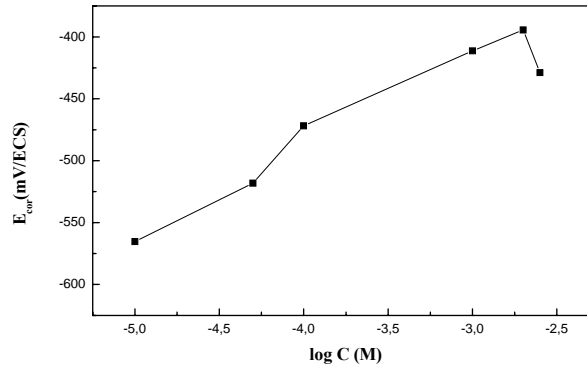


Figure 4 : Effet de la concentration des molybdates sur le potentiel de corrosion du fer pur dans NaCl 3%, aéré à 25°C.

Une corrélation linéaire de type $E_{cor} = f(\log C)$ pourrait être proposée, mais son intérêt serait restreint à l'intervalle de validité des concentrations puisqu'au - delà du point à l'extrême droite ($C > 210^{-3}$ M), la linéarité est rompue, et que pour des points plus à gauche de $\log C = -5$ les concentrations atteignent des valeurs inaccessibles en pratique.

b. Influence des molybdates sur les courants de corrosion i_{cor}

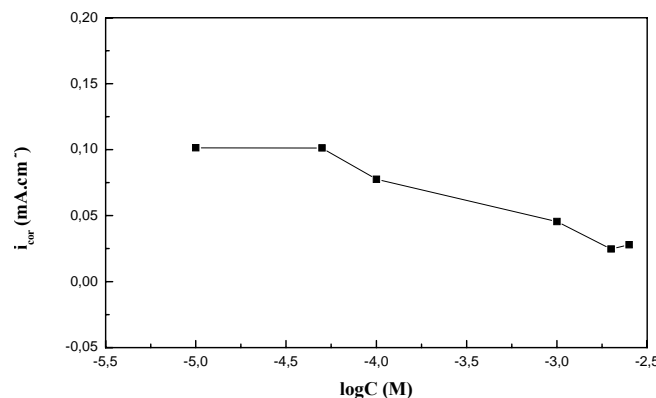


Figure 5 : Effet de la concentration des molybdates sur le courant de corrosion du fer pur dans NaCl 3%, aéré à 25°C.

La figure 5 indique que le courant de corrosion diminue quand la concentration en molybdates augmente. De même que pour E_{cor} dans l'intervalle étudié, une corrélation linéaire de $i_{\text{cor}} = f(\log C)$ peut être suggérée mais comme déjà mentionné, son intérêt est moindre. Quoiqu'ici, l'évolution peut être assimilée à un profil intermédiaire entre linéarité et branche parabolique.

c. Effet des molybdates sur la résistance de polarisation R_p

Le profil d'évolution de R_p en fonction de la concentration est donné dans la figure 6 ci-après

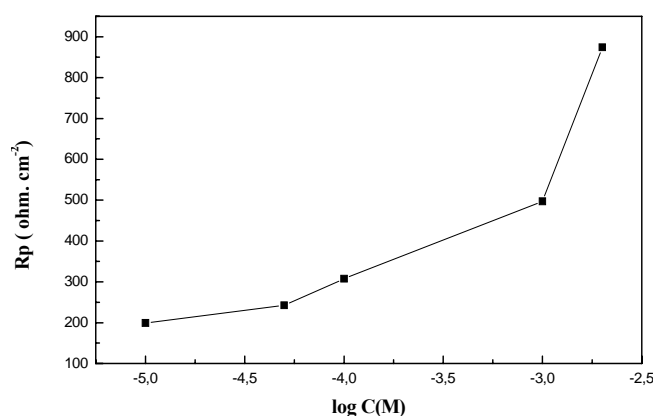


Figure 6 : Effet de la concentration des molybdates sur la résistance de polarisation R_p du fer pur dans NaCl 3%, aéré à 25°C.

Une corrélation de type exponentielle peut être déduite d'une telle courbe mais ce point n'a pas d'intérêt particulier dans ce travail, pour être approfondi outre mesure. Il sera cependant retenu, étant donné le profil, qu'aux concentrations élevées (accompagnées du facteur 10^{-3}), R_p amorce une ascension vertigineuse, et c'est dans cet intervalle que la protection devient appréciable, relativement aux trois premières valeurs où l'évolution de R_p peut être considérée comme linéaire. C'est dire l'importance de la valeur choisie pour la concentration d'un inhibiteur; et qu'il ne suffit pas qu'il soit présent pour assurer une bonne protection du matériau.

d. Efficacité inhibitrice $\eta\%$

La figure 7 représente la variation de l'efficacité inhibitrice $\eta\%$ en fonction de la concentration des molybdates.

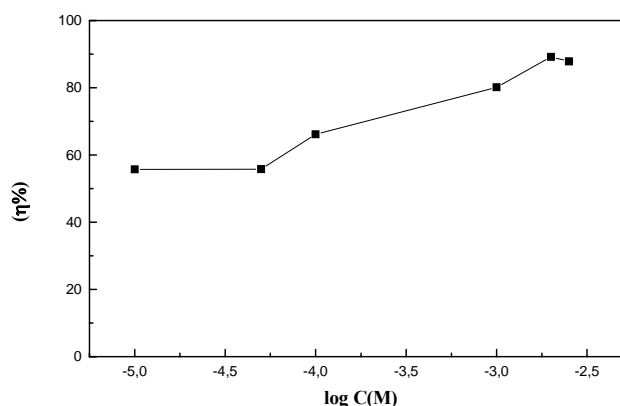


Figure 7 : Evolution de l'efficacité inhibitrice $\eta\%$ en fonction de la concentration des molybdates sur le fer pur dans NaCl 3%, aéré à 25°C.

$\eta\%$ semble suivre un profil inverse de i_{cor} mais une corrélation dans ce cas est délicate à établir car comme pour i_{cor} l'évolution nécessite davantage de points et une identification des paramètres physico-chimiques qui seraient intégrables dans l'équation. Néanmoins, l'efficacité inhibitrice a tendance à augmenter avec la concentration des molybdates, avec une valeur maximale correspondant à la concentration optimale.

L'efficacité $\eta = 90\%$ atteste, si besoin est, du facteur qualitatif d'un tel inhibiteur sur le système Fer pur / NaCl 3%. Ces résultats impliquent que la concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en inhibiteur correspond au taux de protection le plus élevé (i_{cor} min, R_p et $\eta\%$ max). Aussi cette valeur sera retenue comme optimale pour étudier le fer pur en milieu désaéré.

III.4.2. Après polarisation en l'absence d'oxygène et après addition des molybdates en concentration optimale

La courbe de polarisation en milieu désaéré en présence du molybdate de sodium (concentration optimale) est tracée en même temps que celle en son absence sur un même diagramme (fig.8) en vue de leur comparaison.

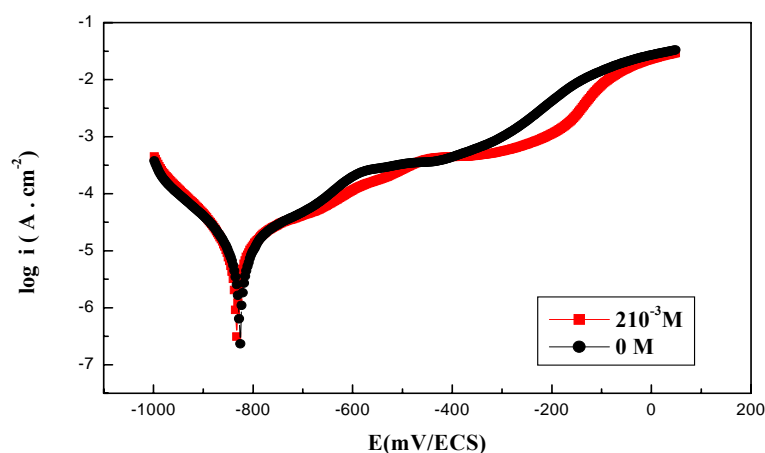


Figure 8 : Courbes de polarisation du fer pur en absence et en présence d'inhibiteur (concentration optimale), dans NaCl 3%, désaéré à 25 °C.

La courbe obtenue en milieu désaéré après l'ajout des molybdates est pratiquement superposable à celle obtenue en leur absence. Cela signifie que les molybdates n'ont pas d'effet notable en l'absence d'oxygène sur le fer pur immergé dans NaCl 3%. Ainsi les molybdates requièrent la présence d'oxygène pour former un oxyde protecteur faisant écran entre le métal et les Cl^- agressifs. La supposition selon laquelle les paliers de diffusion observés en présence d' O_2 à travers les branches cathodiques et attribuables à la réduction de cet élément se confirme ici puisque le palier a disparu. Et pour cause, la solution est désaérée.

Le tableau 4 présente les paramètres électrocinétiques du fer pur dans NaCl 3% en absence et en présence (concentration optimale) de l'inhibiteur.

Tableau 4 : Paramètres électrocinétiques de la corrosion du fer pur dans NaCl 3%, désaéré à 25°C, en absence et en présence d'inhibiteur (concentration optimale).

<i>Conc. en inhibiteur</i>	$E_{cor}/$ (mV/ECS)	$i_{cor}/$ (mA.cm ⁻²)	$R_p/$ (KΩcm ²)	$B_a/$ (mV/dec)	$B_c/$ (mV/dec)	$\eta\%$
0 M	-825.7	0.0113	2.51	195.4	-113.8	0
2 10 ⁻³ M	-832.8	0.0139	2.37	275.3	-101.6	(-23.33)

Les valeurs du tableau corroborent les profils des courbes dès lors que i_{cor} n'a pas été réduit et R_p ne s'est pas accru, sous l'effet de l'addition de l'inhibiteur. Au contraire, il y a même un léger effet défavorable vis-à-vis de la corrosion dû à la

présence de molybdates (i_{cor} augmente, R_p diminue et le calcul de $\eta\%$ donnerait un $\eta < 0$ qui le prouverait). Si l'on examinait certaines valeurs des tableaux 3 et 4 précédents, on verrait que d'un côté les molybdates en milieu aéré font chuter i_{cor} de 0.23 mA.cm^{-2} à 0.025 mA.cm^{-2} soit de $\approx 90\%$, alors que d'un autre côté, i_{cor} reste à - peu - près constant et égal à 0.01 mA.cm^{-2} sous l'effet ou non de ce même sel en milieu désaéré.

Cette différence vient du fait que la corrosion sévit peu quand le milieu est privé d'oxygène : d'où l'inutilité de l'inhibiteur en milieu désaéré.

Peut-on donc considérer l'absence d' O_2 comme un effet inhibant supérieur à l'incorporation des molybdates ? Certainement. Mais, dans les conditions naturelles, chasser l'oxygène du milieu électrolytique n'est pas possible, car il s'agit d'une dimension de terrain d'où l'intérêt de travailler en milieu aéré.

En milieu désaéré les molybdates ont un très faible effet inhibiteur sur le fer pur immergé dans NaCl 3%.

III.4.3. Après examen micrographique

III.4.3.1. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu aéré et désaéré en l'absence d'inhibiteur



photo1 : surface du fer pur avant polarisation



photo2 : Fer pur dans NaCl3% après polarisation en milieu aéré.



Photo 3 : Fer pur dans NaCl3% après polarisation en milieu désaéré

- La **photo1** révèle une surface du fer pur initialement (avant polarisation) homogène et lisse.

Après polarisation :

- Un état de surface altéré est nettement visible sur la **photo 2** : le fer pur présente une corrosion localisée avec des plages sombres correspondant à de multiples piqûres de diamètre appréciable et qui laissent supposer une attaque approfondie.

- L'observation du fer pur après polarisation en milieu désaéré montre une surface moins altérée, mais qui comporte tout de même des mouchetures de moindre importance (**photo 3**). L'absence d'O₂ a atténué la corrosion du fer pur. la figure 1 et le tableau 1 ont bien mis en évidence le rôle néfaste de l'oxygène avec des paramètres électrocinétiques en faveur du milieu désaéré. Ce que confirme l'examen micrographique.

III.4.3.2. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu aéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates

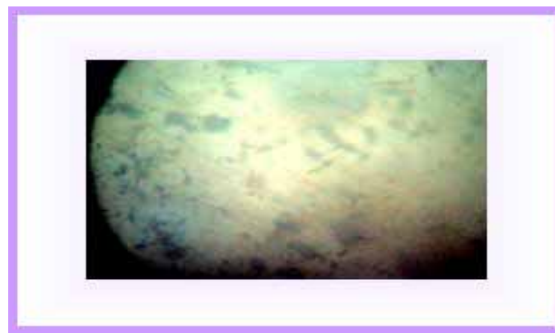


Photo 4 : Fer pur après l'ajout des molybdates dans NaCl3% (Concentration optimale 210^{-3} M) en milieu aéré.

A la concentration optimale en inhibiteur (**Photo 4**), presque toutes les piqûres de la **photo 2** se sont estompées. Elles sont réduites à de simples points sombres témoignant d'une altération superficielle. On ne peut réellement évoquer des sites localisés mais cela semble plutôt correspondre au schéma d'une corrosion uniforme. Seules des investigations plus poussées, non inscrites dans le cadre de ce travail, pourraient apporter davantage d'informations quant au type de corrosion impliquée

ici. Cependant, une conclusion s'impose : l'inhibiteur a bien joué son rôle vis-à-vis de ce système et ces examens corroborent l'interprétation des résultats obtenus par polarisation (fig.3 et tabl.3).

III.4.3.3. Examen micrographique de la surface du fer pur dans NaCl 3% en milieu désaéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates

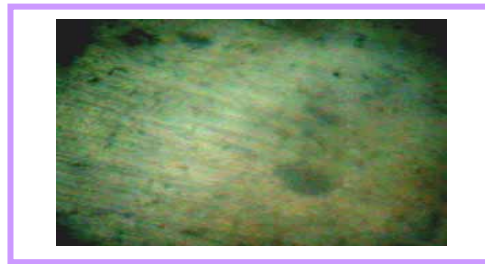


photo5 : Fer pur après l'ajout de la concentration optimale en molybdates en milieu désaéré.

La comparaison entre les **photos 3** et **5** permet de constater que l'ajout des molybdates en milieu désaéré n'a pas d'effet sur le fer pur. Ce qui a été clairement établi par polarisation (fig.8 et tabl 4) où i_{cor} et R_p sont pratiquement constants avec $\eta\%$ nul. En conséquence, la comparaison de la reproduction **2** avec les micrographies **3** et **5** implique que la protection du matériau contre la corrosion est bien imputable à l'absence d' O_2 et non à la présence de l'inhibiteur qui n'agit qu'en présence d'oxygène.

III.5. Comportement électrochimique de l'acier dans NaCl 3% à 25°C en présence d'inhibiteur

III.5.1. Après polarisation en présence d'oxygène et des molybdates à différentes concentrations

La figure 9 représente les courbes globales de polarisation potentiodynamique de l'acier immergé dans une solution aqueuse aérée de NaCl 3% en absence (courbe noire) et en présence du molybdate de sodium à différentes concentrations.

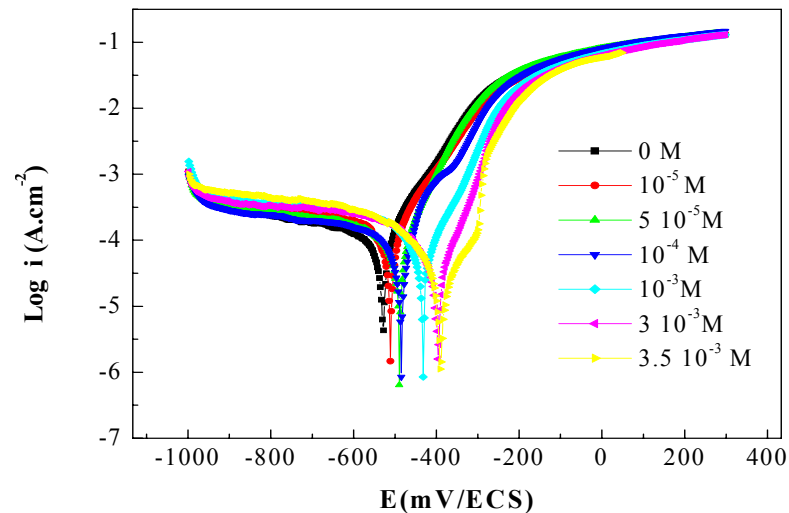


Figure 9 : Courbes globales de polarisation de l'acier dans NaCl 3% aéré à 25 °C en l'absence et en présence de molybdates à différentes concentrations.

L'addition de ce sel provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une très légère diminution de la densité du courant anodique aux concentrations élevées pour une même surtension.

Les branches anodiques reflètent toutes une dissolution continue qui signifie que l'acier considéré ne présente pas de phénomène de passivation.

Par ailleurs, les branches cathodiques ont une allure mutuellement proche avec des courants cathodiques légèrement supérieurs en présence de l'inhibiteur pour une même surtension. Ce qui est en accord avec le processus anodique. Il semble donc que vis-à-vis de l'acier, l'inhibiteur soit moins anodique que dans le cas du fer pur.

Ces branches cathodiques présentent un palier de diffusion; Toutefois, au voisinage du potentiel de corrosion, le domaine de cinétique mixte est plus étendu [60].

Le potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion exprimée par i_{cor} , la résistance à la corrosion symbolisée par R_p ainsi que l'efficacité $\eta\%$ calculée à partir de i_{cor} (voir théorie) pour illustrer le taux d'inhibition des molybdates au contact de l'acier dans cette solution aqueuse en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations figurent dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5. Paramètres électrocinétiques de l'acier dans NaCl 3% aéré à 25°C sans et avec inhibiteur à différentes concentrations en molybdates

<i>Concentration en molybdates (M)</i>	<i>E_{cor} / (mV)</i>	<i>i_{cor} / (mA.cm⁻²)</i>	<i>η%</i>	<i>R_p / (Ω.cm²)</i>	<i>B_a / (mV/dec)</i>	<i>B_c / (mV/dec)</i>
0	-529.1	0.1222	0	305.66	119.9	-956.7
10 ⁻⁵	-510.4	0.1059	13.338	253.07	107.6	-430.9
5 10 ⁻⁵	-489.4	0.0699	42.798	339.38	77.6	-236
10 ⁻⁴	-485.2	0.0634	48.117	375.16	71.4	-231.6
10 ⁻³	-431	0.0468	61.70	402.53	78.86	-139.1
3 10 ⁻³	-396.7	0.0218	82.160	560.36	63.2	-91.3
3.5 10 ⁻³	-389.6	0.0199	83.715	868.79	112	-99.6
4 10 ⁻³	-431.5	0.063	48.445	814.92	97.1	-294.3
5 10 ⁻³	-457.5	0.1085	11.21	651.62	66.1	-526

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur fait déplacer notablement les valeurs du potentiel dans le sens positif, ce qui anoblit l'acier.

Dès la première addition de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion exprimée par i_{cor} décroît; les molybdates ralentissent ainsi la corrosion à l'interface acier /NaCl 3%.

Ce fait est confirmé par une résistance R_p accrue à mesure que la concentration en inhibiteur augmente.

L'efficacité inhibitrice s'accroît avec la concentration en molybdates pour atteindre une valeur maximale pour 3.5 10⁻³ M. D'ailleurs et pour preuve de cette optimisation, pour des concentrations plus élevées (4 10⁻³, 5 10⁻³ M) l'efficacité diminue tout comme R_p , tandis que i_{cor} se remet à augmenter.

L'analyse des résultats obtenus en milieu aéré quant à l'influence de cet inhibiteur sur le système électrochimique considéré conduit aux graphes ci-après, illustrant l'évolution des différents paramètres en fonction de la concentration en inhibiteur.

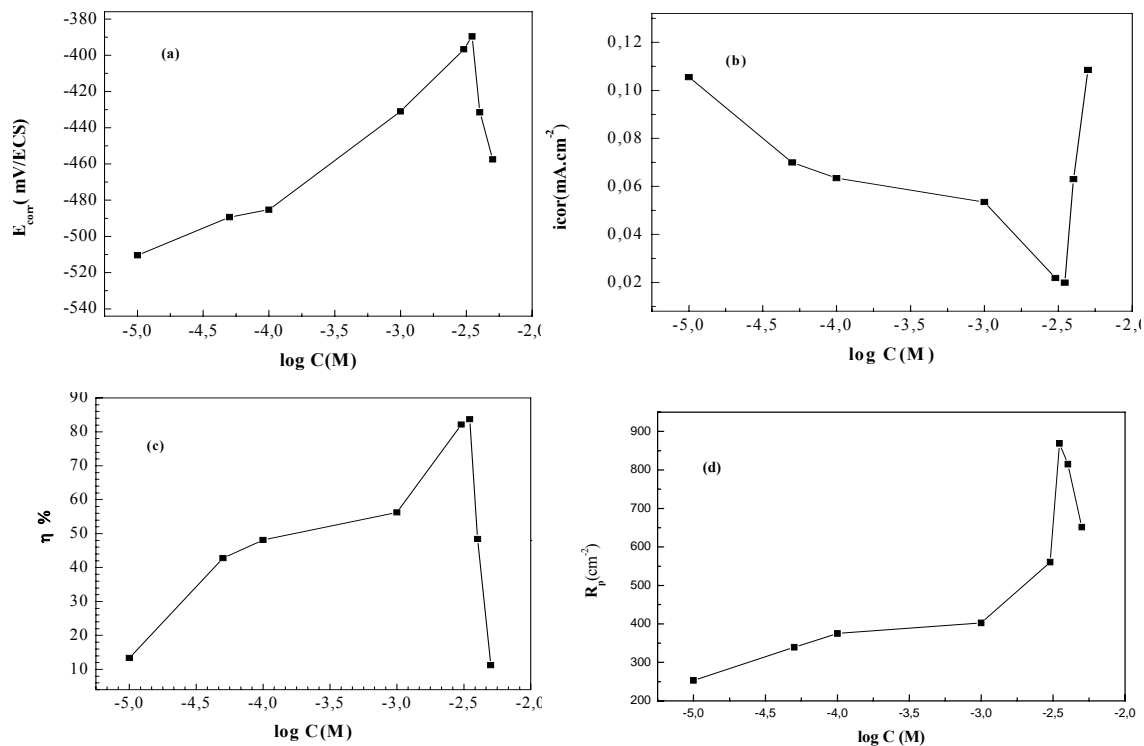


Figure 10 : Variation : (a) du potentiel de corrosion, (b) de la densité de courant, (c) de l'efficacité inhibitrice, et (d) de la résistance de polarisation, de l'acier en fonction de la concentration en molybdates dans NaCl 3% aéré à 25°C.

Le tracé des variations du potentiel de corrosion (qui s'accroît) et de la densité du courant de corrosion (qui diminue) en fonction de la concentration en inhibiteur, nous indique que l'acier s'anoblit au fur et à mesure que la concentration augmente jusqu'à atteindre la valeur optimale correspondant à $3.5 \cdot 10^{-3}$ M.

Le profil de $R_p = f[C]$ suit une évolution ascendante, opposée à celle de i_{cor} , ce qui reste cohérent puisque i représente un courant de corrosion et R_p une résistance à cette même corrosion.

L'efficacité inhibitrice (η %) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 83.7% à $3.5 \cdot 10^{-3}$ M. Au-delà, η % décroît.

Ces résultats impliquent que la concentration $3.5 \cdot 10^{-3}$ M représente une valeur optimale (protection maximale) Elle sera choisie pour tester le système en milieu désaéré pour l'acier.

III.5.2. Après polarisation en l'absence d'oxygène et après addition des molybdates en concentration optimale

Les courbes globales de polarisation de l'interface acier / NaCl 3% en milieu désaéré sans et avec l'ajout des molybdates (en concentration optimale égale à $3.5 \cdot 10^{-3}$ M) sont données ci-après.

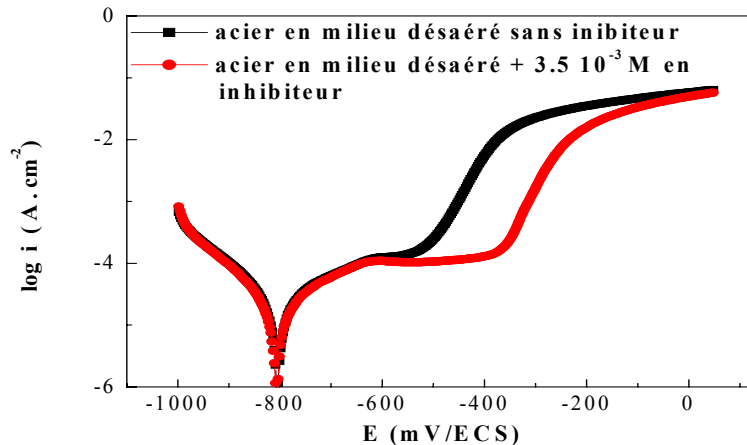


Figure 11 : Courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 3% désaéré en l'absence et en présence de molybdates (en concentration optimale).

Les branches anodiques présentent toutes deux une inflexion nette caractéristique d'un processus d'oxydation en deux étapes. Dans les deux cas un palier se manifeste pour une valeur de courant de l'ordre de $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cependant, l'inhibiteur a étendu ce palier de près de 200 mV/ECS retardant de la sorte l'amorce de la 2^{ème} étape. Ainsi le molybdate de sodium agit sur les courants anodiques au niveau de la 2^{ème} étape : pour une surtension de 400mV par exemple, le courant est réduit de $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ environ à $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit de 40 fois. Ce n'est que dans la portion finale (à partir de $E \approx -100 \text{ mV/ECS}$) que les courants redeviennent proches. En conséquence même sans O_2 les molybdates sont favorables (mais partiellement) au matériau vis-à-vis de la corrosion.

Les branches cathodiques étant parfaitement superposables, l'inhibiteur n'a pas eu d'effet sur le processus de réduction. Il aurait donc tendance à être classé comme inhibiteur anodique.

A noter que les paliers cathodiques observés en présence d' O_2 ont disparu en son absence, accélérant ainsi le processus.

Les paramètres électrocinétiques de l'interface acier / NaCl 3% désaéré, sans et avec la concentration $3.5 \cdot 10^{-3}$ M en molybdates sont rassemblés dans le tableau 6.

Tableau 6. Paramètres électrocinétiques de l'acier dans NaCl 3% désaéré en l'absence et en présence de la concentration optimale en molybdates.

<i>Milieu désaéré</i>	$E_{cor}/$ (mV/ECS)	$I_{cor}/$ (mA.cm ⁻²)	$R_p/$ (k.Ω cm ²)	$Ba/$ (mV/dec)	$Bc/$ (mV/dec)	$\eta\%$
<i>0 M en molybdates</i>	-805.2	0.026	1.32	280.6	-159.8	0
<i>+ 3.5 10⁻³ en molybdates.</i>	-805.3	0.023	1.56	259.3	-152.1	11.5

Le potentiel de corrosion est identique dans les deux cas induisant une corrodabilité très voisine à l'état spontané.

L'ajout des molybdates ne change pas la valeur de la pente cathodique de Tafel Bc, mais influe légèrement sur celle anodique Ba. Ce résultat corrobore l'analyse faite à partir des profils des courbes. Par ailleurs, i_{cor} a été réduit à peine, ce qui s'explique par le fait que les branches dans le domaine de Tafel sont superposables, soit justement là où la valeur de i_{cor} est puisée (voir théorie).

La valeur de R_p a augmenté de près de 15% grâce à l'action de l'inhibiteur. De 0 M à $3.5 \cdot 10^{-3}$ M en molybdates (tabl.5) en milieu aéré i_{cor} chute de 0.12 à 0.02 mA.cm⁻², soit de $\approx 83\%$, tandis qu'ici (de 0.026 à 0.023 mA.cm⁻²), i_{cor} a chuté de $\approx 11.5\%$. Il est évident que les molybdates sont beaucoup plus efficaces quand le milieu renferme O₂, sans doute nécessaire à la formation d'un film d'oxyde.

III.5.3. Après examen micrographique

III.5.3.1. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu aéré et désaéré en l'absence d'inhibiteur

La surface de l'échantillon a été photographiée avant et après polarisation en milieu aéré et désaéré.



Photo1 : l'acier avant polarisation

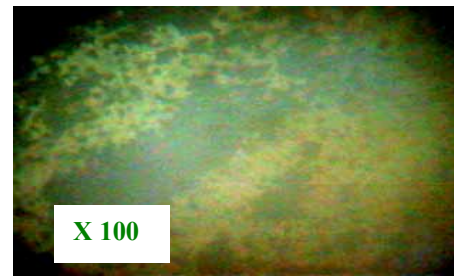


Photo2 : surface de l'acier après polarisation dans NaCl 3% (aéré)



Photo 3 : surface de l'acier après polarisation dans NaCl 3% (déaéré)

- L'acier avant polarisation (**photo1**) présente une surface initialement parfaitement lisse et homogène, non soumise encore à quelque corrosion électrochimique que ce soit.
- L'observation de l'acier après polarisation en milieu déaéré montre une surface moins altérée, qu'en milieu aéré. Ce résultat corrobore ceux obtenus à partir de la figure 2 et du tableau correspondant : en milieu aéré, des piqûres sous forme de plages noires plus au moins dispersées se manifestent (**photo2**). Elles supposent une attaque en profondeur. En effet, l'anion chlorure Cl^- est connu pour son pouvoir de piqûration; il facilite l'initiation et la propagation des piqûres sur le fer qui représente le substrat de l'acier.
- La zone faiblement attaquée (hors plages) est criblée de grains rugueux (corrosion généralisée).
- En milieu déaéré (**photo3**), la forme de corrosion est réduite à de petits points noirs superficiels qui témoignent d'une attaque moins dangereuse et / ou plus lente. L'évacuation de l'oxygène a été déjà bénéfique pour le matériau comme souligné antérieurement par polarisation.

III.5.3.2. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu aéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates

L'examen micrographique a été effectué sur le métal sain et corrodé après polarisation en milieu aéré.



Photo 4 : l'acier après polarisation dans NaCl 3% (+ inhibiteur en concentration optimale).

L'observation de la surface de l'acier après l'ajout des molybdates (**Photo 4**), (même reproduction sous deux agrandissements) montre un effet favorable relativement à la **photo 2** précédente. Bien que la corrosion se soit atténuée, il subsiste encore des sites localisés sous forme d'impacts noirs plus ou moins sphériques et superficiels représentant des zones de piqûration modérée (Inhibition partielle).

Les résultats par polarisation (fig.9 et tabl.6) ont établi que l'inhibiteur a pleinement joué son rôle ($\eta\%=84$). La **photo 4** comparée à la **photo 2** confirme ce fait.

III.5.3.3. Examen micrographique de la surface de l'acier dans NaCl 3% en milieu désaéré après l'ajout de la concentration optimale en molybdates

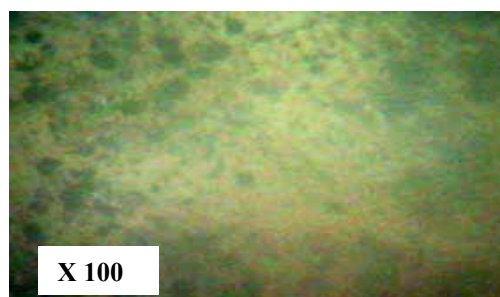


Photo5 : l'acier après polarisation et après l'ajout de la concentration optimale en molybdates dans NaCl 3%, désaéré.

- Il s'agit ici de comparer les reproductions 3 et 5 pour évaluer l'effet de l'inhibiteur. La surface du métal (**photo 5**) reproduit les petits impacts qui criblent la surface de l'acier en l'absence de l'inhibiteur (**photo 3**). Il semble donc d'après ces deux morphologies que l'inhibiteur n'ait pas réellement apporté une amélioration dans la protection du matériau. La figure 11 et le tableau 6 ont établi des valeurs de i_{cor} et R_p voisines et une efficacité inhibitrice faible.

- Les résultats obtenus par micrographie corroborent ainsi ceux établis après polarisation. Relativement au matériau aéré (comparaison des **photos 2** avec **3** et **5**), il apparaît que la diminution du nombre et de l'envergure des piqûres soit due plutôt à l'absence d' O_2 dans la solution comme prouvé précédemment à partir des courbes de polarisation.

Conclusion

Dans cette section l'effet inhibiteur des ions molybdates sur la corrosion du fer pur et d'un acier au carbone dans NaCl 3% en milieu aéré et désaéré a été étudié. Afin d'apprécier l'efficacité inhibitrice de tels ions la surface de l'échantillon a été examinée par micrographie avant et après polarisation.

En résumé de cette section sur l'inhibition :

Après polarisation en l'absence d'inhibiteur, que ce soit pour le fer pur ou l'acier l'évacuation de l'oxygène dissous de la solution (milieu désaéré) induit une diminution des courants anodiques et cathodiques. Autrement dit, la présence d'oxygène catalyse la corrosion. Cependant, une inflexion anodique, synonyme de processus retardateur, beaucoup plus prononcée avec l'acier est enregistrée. Ce ralentissement en l'absence d' O_2 est à peine perceptible dans le cas du fer pur (épaulement plutôt qu'inflexion). En outre en milieu aéré, au pic anodique peu étendu impliquant la présence d'un film oxyde peu résistant, s'est substituée une dissolution continue avec l'acier. L'évacuation d' O_2 a contribué davantage à réduire la corrosion avec le fer pur qu'avec l'acier puisque dans le cas du fer, i_{cor} (qui a diminué) et R_p (qui a augmenté) ont évolué favorablement d'un facteur moyen égal à ≈ 18 contre ≈ 4.5 pour l'acier. L'absence d' O_2 , dans ces conditions, favorise davantage le fer pur.

Après polarisation en présence d'inhibiteur et d'oxygène : la valeur comparative de la concentration optimale ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pour le fer pur et $3.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pour l'acier) montre qu'il faut fournir presque le double en quantité d'inhibiteur pour protéger l'acier par rapport au fer pur. A la concentration optimale, i_{cor} s'est réduit d'un facteur 1.5 fois en faveur du fer pur et R_p s'est accru, toujours en faveur du fer pur, d'un facteur double (5.7 contre 2.8).

L'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) est également un peu plus favorable au fer pur (89%) contre (84%) pour l'acier : elle tient compte évidemment des quantités respectives d'inhibiteur pour chaque matériau.

Ces chiffres plaident donc en faveur du fer pur d'autant que :

1) l'évolution des courants anodiques, qui décroissent avec le fer pur, le font légèrement et dans un domaine restreint avec l'acier.

2) Le pic anodique présent seulement avec le fer pur, corrobore les déductions précédentes. Comme les courants cathodiques restent plus au moins constants (courbes confondues quelle que soit la concentration d'inhibiteur avec paliers de diffusion dûs à la réduction d' O_2 dont la vitesse est indépendante de la concentration en inhibiteur), l'inhibiteur est plutôt à tendance anodique dans le cas du fer et moins anodique dans le cas de l'acier où les courbes se détachent davantage. Il faut souligner que le cation de l'inhibiteur Na^+ est commun à celui de la solution (Na^+ , Cl^-), aussi l'influence de l'inhibiteur ne vaut que par l'anion molybdate MoO_4^{2-} .

Après polarisation, en présence d'inhibiteur, mais sans O_2 : la concentration optimale en MoO_4^{2-} étend le palier ralentissant le processus anodique avec l'acier relativement à son absence, et la courbe de polarisation anodique illustre un processus à deux étapes; tandis que l'inhibiteur dans le milieu désaéré n'a eu aucune influence sur le fer pur. De telles assertions à partir des profils sont confirmées par les chiffres ou l'on constate que l'inhibiteur est sans effet sur le fer pur ($\eta\%=0$) en milieu désaéré, tandis qu'il est moins anodique vis-à-vis de l'acier ($\eta\%=11.5\%$).

L'examen micrographique a prouvé :

1) qu'en l'absence d'inhibiteur, il suffit d'évacuer l'oxygène de la solution pour convertir la corrosion localisée (sous forme de piqûres étendues et profondes) en une corrosion plutôt superficielle (impacts correspondant à une altération uniforme et donc moins dangereuse), et ce pour les deux matériaux.

2) Que l'inhibiteur n'influe que sur le milieu aéré pour le fer pur tandis qu'il réduit la dégradation du matériau dans le cas de l'acier (impacts de moindre taille et nombre). Ces constatations corroborent les résultats établis par polarisation.

En conclusion, s'il fallait comparer ces deux effets : (indépendamment l'un de l'autre) : évacuation d'O₂ sans inhibiteur et addition d'inhibiteur en concentration optimale en milieu aéré, il serait aisé de déduire que dans le cas du fer pur, l'absence d'O₂ est préférable au rajout d'inhibiteur puisque i_{cor} sans O₂ ($\approx 0.0113\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) $< i_{cor}$ avec inhibiteur ($\approx 0.025\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et que R_p sans O₂ ($=2.51\text{K}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^2$) $> R_p$ avec inhibiteur ($\approx 0.874\text{K}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^2$). En revanche pour l'acier, les comparaisons sont mitigées car si i_{cor} sans O₂ ($\approx 0.026\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est $>$ à i_{cor} avec inhibiteur ($\approx 0.02\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), par contre R_p ($= 1.32\text{K}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^2$), en l'absence d'O₂ est plus favorable qu'avec l'ajout de l'inhibiteur à une solution aérée ($R_p = 0.868\text{K}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Mais comme déjà mentionné, l'oxygène étant un facteur incontournable du terrain, ces deux effets ne sont réellement comparables qu'en laboratoire, et c'est pourquoi l'essentiel des résultats de ce travail, doit être traité en tenant compte de la présence d'O₂. D'ailleurs, il a été montré qu'inhiber le milieu désaéré aboutissait à des résultats peu féconds et qui mettent en évidence la stérilité de l'inhibiteur.

Ainsi l'inhibiteur de nature minérale (MoO₄⁻) a pleinement joué son rôle en milieu aéré et piqûrant pour les deux matériaux sous forme anodique surtout pour le fer pur et moins anodique pour l'acier) avec un taux d'inhibition supérieur à 80% . Cette efficacité inhibitrice a pu être confirmée qualitativement par micrographie.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Le fer pur et l'acier au carbone de nuance API5L (grade - X52) immergés, tour à tour, dans NaCl aqueux à 3 % sont **le siège d'une corrosion en l'absence de toute protection.**

En effet, à partir de l'état spontané (courbes $E = f(t)$) de leur polarisation (courbes $E = f(i)$) et de l'examen micrographique de leur surface, la corrosion a pu être mise en évidence : les ions chlorures ont agressé ces deux matériaux en s'adsorbant à la place des molécules d'eau (chute du potentiel en fonction du temps; dépassivation du fer après polarisation).

Le processus cathodique reste lié à la réduction de l'oxygène qui se fait selon deux étapes (zone d'inflexion) : l'oxygène capte des protons pour donner H_2O_2 . En même temps, l'examen micrographique a révélé une corrosion par piqûrations que ce soit à l'état spontané et après l'établissement d'un état stationnaire ou après polarisation.

Les paramètres électrocinétiques i_{cor} bas et R_p élevé ont prouvé que l'acier avait une meilleure tenue vis-à-vis de la corrosion dans NaCl 3% par rapport au fer pur.

Le rôle anodique sacrificiel du zinc pour protéger ces matériaux à été parfaitement établi, puisqu'il a été mis en évidence un potentiel stationnaire de corrosion du zinc beaucoup plus négatif que celui des matériaux considérés. En outre, le potentiel de corrosion des couples Zn / fer pur et Zn / acier, a été déplacé, grâce au zinc, à une valeur voisine de celle du zinc isolé : la tension du couple s'est déplacée en-deçà du seuil d'oxydation du matériau à protéger qui accède ainsi à la zone d'immunité prévue thermodynamiquement par Pourbaix.

Le pic actif - passif initialement observé avec le fer pur a disparu avec le zinc : Ainsi même sans film protecteur, le fer est protégé. Le zinc se consume plus vite en présence des deux matériaux que s'il avait été seul (courants anodiques plus élevés pour une même surtension) et cet effet est moindre avec l'acier. Cependant, son coût peu onéreux et sa disponibilité compensent cet inconvénient.

L'examen micrographique reflète le passage de la corrosion de la forme localisée (piqûres) à celle uniforme (écaillés superficielles) des deux matériaux en présence du zinc sur lequel se concentre l'attaque du réactif.

La multiplication et la disposition des anodes de zinc autour du matériau à protéger induit une répartition plus appropriée des effets de la protection : Un remplacement moins fréquent des anodes (usure équilibrée). Chaque anode en zinc a une surface de 0.384 cm^2 pour environ 1 cm^2 de cathode. Ainsi l'influence du rapport des surfaces devra être envisagée dans un travail ultérieur.

Le courant cathodique imposé au matériau à protéger a constitué la deuxième méthode de protection.

La stabilité du matériau (sous courant i) caractérisée par l'établissement d'une surtension stationnaire, à partir de la chronopotentiométrie, a été acquise plus rapidement avec des courants imposés plus élevés et ce pour les deux matériaux. Ainsi, la corrosion synonyme d'instabilité a régressé.

Il a été montré qu'une protection partielle était due à des valeurs de courant imposé insuffisantes. Il ne suffit donc pas qu'un métal soit placé à la cathode pour être protégé. Le seuil de protection intégrale a été atteint pour les deux matériaux de surface voisine, mais avec un courant imposé moindre pour l'acier. Ce fait, favorable à l'acier d'un point de vue économique, se justifie par la présence du carbone graphite et du manganèse alliés au substrat (fer). A noter qu'il a fallu descendre bien en-deçà, en pratique, du seuil du potentiel d'oxydation du métal isolé pour atteindre les conditions d'une protection totale.

L'inhibition est la troisième procédure utilisée dans cette étude pour satisfaire à la protection des deux matériaux.

Sans inhibiteur, en milieu aéré, l'oxygène accroît la corrosion (accroissement des courants anodiques et cathodiques).

Sans inhibiteur, mais en milieu désaéré, le fer pur présente une résistance environ quatre fois supérieure à celle de l'acier d'après les valeurs des paramètres électrocinétiques. Dans le cas de l'acier, un processus retardateur de l'oxydation a été établi. Ainsi, l'évacuation de l'oxygène du milieu réduit considérablement la corrosion

des matériaux au point d'inhiber le processus et de convertir la corrosion localisée en sa forme moins virulente : La corrosion généralisée.

Même **la présence de l'inhibiteur, (toujours sans O₂)** a peu d'effet sur la protection des matériaux, combien même l'acier enregistre un palier retardateur anodique (processus à deux étapes) plus étendu dans le cas d'une concentration optimale en ions MoO₄²⁻. L'absence d'O₂ aurait-elle donc suffi pour ce mode de protection ? Oui si le milieu naturel avait été privé d'O₂. Or l'oxygène fait partie intégrante de l'environnement, et son effet néfaste sur les matériaux nécessite la présence de l'inhibiteur.

L'inhibiteur en milieu aéré a prouvé son efficacité de façon anodique vis-à-vis des matériaux en réduisant la vitesse de corrosion i_{cor} , en accroissant la résistance des matériaux à la polarisation R_p , en offrant des valeurs d'efficacité inhibitrice $\eta\%$ élevées (>80%) et des clichés micrographiques découvrant des surfaces privées de toute attaque.

Il faut néanmoins relever que si les ions MoO₄²⁻ ont pleinement assumé leur rôle protecteur en milieu aéré et piqûrant aussi bien vis-à-vis du fer que de l'acier, le fer pur a nécessité deux fois moins d'inhibiteur pour être protégé que l'acier. D'ailleurs ces quantités variables en fonction des systèmes et des conditions expérimentales ont prouvé qu'il ne suffit pas qu'un inhibiteur, soit présent dans un réactif pour assurer une protection adéquate du matériau. Encore faut-il qu'il y soit en quantité optimale (ni pas assez, ni trop).

Un travail n'étant jamais une fin en soi, cette étude comme toute autre peut et doit être complétée en inscrivant à titre de perspectives, la corrosion et la protection des matériaux en tenant compte de l'influence de la température, du temps d'immersion du matériau, de son état de surface, de la teneur en O₂...

Références

- [1] Comité des techniciens, Commission Exploitation, « Protection cathodique ». Guide pratique, Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et de gaz naturel. (1986).
- [2] H. H. Uhlig « Corrosion et Protection », Edition DUNOD, paris 1970.
- [3] C. Compere, L. Lemoine, Corrosion et Anti-corrosion, Journées Techniques (CETIM) du 25-26 Novembre, pp 85-95 (1997).
- [4] J. Reby, Corrosion et Anti-corrosion, Journées Techniques (CETIM) du 25-26 Novembre, pp 141-157(1997).
- [5] I. Dupont, S. Pineau, « Matériaux », (2002).
- [6] K. Belmokre, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (1998)
- [7] P. Bird et Col, The Science of the Total Environment, Vol. 181, pp 257-264 (1996)
- [8] J. Besson, « Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique », Edition Ellipses, Paris (1984).
- [9] J. P. Labbe, « Mécanisme de Corrosion de Fer, de l'Acier et du Cuivre », Première Ecole Magrébine de Corrosion, Hammamet (1990).
- [10] S. Elbeik et Col, Corrosion Science, Vol. 26. N° 9, pp. 669-680 (1986)
- [11] J. O' M. Bockris and A.K.N Reddy, «Modern Electrochemistry», Vol. 2, Edition Plenum Rosita, NewYork, (1970).
- [12] F. Monfort-Windels, « Protection des Alliages d'Aluminium Contre la Corrosion ». Edition Techniwach. (2003).
- [13] « Metal Corrosion ». Technical guide for the process industries. (2004)
- [14] J.F. Bosich, « Prévention de la Corrosion », Edition Techniques et Documents 2^{ème} Edition (1977).
- [15] J. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25 °C, Edition Gauthier-Villars et Cie, Paris, (1963).
- [16] G. Barral, B. Legorrec, C. Montella, Etude des Réactions Electrochimiques, Ecole Polytechnique de Grenoble, 36-44. (2003).
- [17] L. Antropov, « Electrochimie Théorique », Edition Mir, Moscou. (1975).

- [18] C. Wagner, W. Traud, *J. of Electrochemical Society*, vol. 44, pp 391-402, (1938).
- [19] M. Stern, A. L. Geary, *J. of Electrochemical Society*, vol. 104, pp 56-63, (1957).
- [20] J. Besson, « Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique », Edition Ellipses, Paris (1984).
- [21] T. Hodgkiess, N. A. Najm-Mohamed, *Desalination*, vol. 158, pp 23-28, (2003).
- [22] S. Payan, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (octobre 2001).
- [23] Documents Techniques, Consultation, Prévention et intervention (CPI), Montréal, mai (2000).
- [24] E. Triki, *Théorie de la Protection Cathodique*, Première Ecole Magrébine de Corrosion, Hammamet (1990)
- [25] D. Petrocokino, *Technique de l'Ingénieur*, M156 (1999-2000).
- [26] CEFRACOR, « Protection Cathodique », n° 11-53-43, mai (1978).
- [27] F. Pianca, « Génie des Matériaux et de la Recherche », Vol. 10, n° 1, Février (2004).
- [28] K. Brunelli et col, *Corrosion Science*, Vol 47, pp 989-1000, (2005).
- [29] C. Cai et col, « *J. of Electroanalytical Chemistry* », Vol 578, pp 143-150 (2005).
- [30] M. Morcillo et col, « Shining a Northern Light on Corrosion », Alaska, 26-28 Fevrier, (2001).
- [31] J. J. Lamoureux, « Précis de Corrosion », Edition Beauchemin, Masson, Paris (1994).
- [32] P. Orłowski, J. Cournt, « Comment Vaincre la Corrosion Métallique », Edition Eyrolles, (1973).
- [33] C. FIAUD « Les Inhibiteurs de Corrosion », *Technique de l'Ingénieur*.
Traité Métallurgique.
- [34] U. R. Evans, *The corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 2nd Supplementary Volume, (1976).
- [35] J. A. Petit, *Journées de la Corrosion*, p15, (1977).
- [36] Y. Addad, J.M. Dupay, « *Elément de Métallurgie Physique* », Tom 6 (Corrosion Oxydation), Edition Lavoisier, Paris, (1982).

- [37] A. T. Al-Hinai, K. Osseo-Asare, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (5), B23 - B24, (2003).
- [38] J. L. Guinon, et Col, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.30, pp 379-384, (2000).
- [39] S. El Hajjaji, et Col, *Progress in Organic Coating* 38, pp 207-212, (2000)
- [40] C. C. Nathan, « *Corrosion Inhibitors* », Edition Nace, (1973).
- [41] S. H. Kmendorf, *Corrosion Science*, vol. 33. n° 9, pp 1335-1369. (1992).
- [42] S. K. Patidar, V. Tarc, « *Bioresource Technology* », Vol 96, pp 1215-122, (2005).
- [43] H. J. Ashmed, *J. Application, Nutrition*, vol 24, p8, (1972).
- [44] M. S. Vuksovich, J. P. G. Farr, *Molybdate Review*, pp 9-18, (1986).
- [45] M. Degrez et col., *Matériaux et Procédés*, Vol. 13, p13, (2003).
- [46] R.M.Souto,I.C.Rosca, S.Gonzalez, *Corrosion Science*,Vol.7,N°4, pp 300-306, (2001).
- [47] N.Ben Salah-Rouss et Col, *JMEPEG*, vol. 5, pp 225-231, (1996).
- [48] N.Christopher, (European Fédération of Corrosion), papers from EUROCORR. (1997) and EUROCORR. (1998).
- [49] D.Landot, « *Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux*», vol. 12, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [50] F. Dabosi, G. Béranga, B. Baroux; « *Corrosion Localisée* », Edition physique, (1994).
- [51] D. Guy, « *Les Aciers Inoxydables, Propriétés-Mises en œuvre-Emploi-Normes* », Technique et Documentation, Edition Lavoisier, Paris, (1990).
- [52] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « *Métallurgie Générale* », Paris, (1984).
- [53] S. Kertit, F. Chaouket, A. Srhiri, M. Keddami, *J. of Applied. Electrochemistry.*, Vol. 24, pp 1139-1145, (1994).
- [54] A. El Ouafi, et col, *J of Ann. Chim Sci. Mat*, Vol. 27 n° 2, pp 71-80, (2002).
- [55] R. Salghi, et Col, *J. of Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 25, pp 187-200 (2000).
- [56] L. Bazzit, S. Kertit, M.Hamdani, *Corrosion*, Vol. 51 (1995).
- [57] S.Elissami, et Col, *J. of Ann. Chim Sci. Mat*, Vol. 27 n° 4, pp 63-72, (2002).

- [58] M. Dupart, N. Bui and F. Dabosi, *J. of Electrochemistry*, Vol. 8, pp 445-465, (1978).
- [59] D. You, N. Pébère and F. Dabosi,, *Corrosion Science*, Vol. 34, pp 5-15, (1993).
- [60] M. Christine-Lafont, N. Pébère, F. Moran,J. of *Matériaux et Techniques*, Vol. 8, n°7, pp 37-42, (1999).