



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE D'EL-OUED

N° d'ordre :.....

Série :.....

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

OPTION : génie chimique

Présenté par :

BERDJOUH Nawel & DEGACHI Meriem

THÈME

*Etude du comportement électrochimique
d'un acier au carbone sous l'effet
de la température en milieu acide*

Soutenu le : 22 /06 /2014

Devant le jury :

M. A. BOUGHEZAL

Président

M.A. A Univ. El-Oued

M. T. LANEZ

Rapporteur

Prof. Univ. El-Oued

Mlle. N. HALEM

Co-rapporteur

M. A. B Univ. El-Oued

M. N. Chabiaa

Examineur

M. A. A Univ. El-Oued

Promotion 2014

Dédicace

On dédie ce modeste travail :

À nos très chers parents, et à toutes nos familles.

*Pour leurs soutiens constant et leurs patiences qu'ils
nous ont témoigné.*

*À tous ce qui est attribue de prés ou de soin à la
réalisation de ce mémoire.*

M. Dégachi et N. Berdjouh

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire **VTRS** de l'université d'El Oued sous la direction de Monsieur le Professeur LANEZ Touhami, nous le remercions pour leur orientation et conseils précieux et pour avoir consacré beaucoup de temps et d'énergie à l'encadrement de ce mémoire.

Nos vifs remerciements s'adressent à M. BOUGHAZEL A. Maître assistant à l'université d'El Oued, pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à M. CHAABIA N. Maître assistant à l'université d'El Oued pour avoir accepté d'examiner ce travail. Nous remercions également M. TLIBA A. pour leur aide et leur conseils tout le long de ce travail.

Nous tenons également à remercier Mlle. HALEM N. pour son suivi permanent et ses conseils.

SOMMAIRE

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Liste des symboles	V
=====<i>Introduction générale</i>=====	
Introduction générale	VI
=====<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>=====	
I.1.Introduction	2
I.2.1. Définition de la corrosion	2
I.2.2. Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu)	2
I.2.2.1. Corrosion chimique (sèche)	2
I.2.2.2. Corrosion biochimique	3
I.2.2.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation	3
I.2.2.4. Corrosion électrochimique	4
I.2.3 .Formes de la corrosion (caractérisation suivant l'aspect)	5
I.2.3.1. Corrosion uniforme	5
I.2.3.2. Corrosion localisée	5
I.2.3.3. Corrosion par piqûres	5
I.2.3.4. Corrosion sélective	6
I.2.3.5. Corrosion sous contrainte	6
I.2.4. Caractérisation suivant le mode d'action du milieu	6
I.2.4.1. Corrosion entre deux métaux différents	6
I.2.4.2. Corrosion par concentration différentielle	6
I.2.5. Les facteurs de la corrosion	7
I.2.6. Résistance des aciers à la corrosion	8
I.2.7. Mesure par méthode électrochimique	8
I.2.7.1. Méthode Potentiocinétique	9

I.2.7.1.1.Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre)	9
I.2.7.1.1.2. Tracé des courbes de polarisation	9
I.2.7.1.1.3. Cinétique de corrosion	10
I.2.7.1.1.4.Equation de butler-volmer	11
I.2.7.1.1.5.Loi de tafel	11
I.2.7.1.1.6.Résistance de polarisation	13
I.2.7.2.Méthode par perte de masse	13
I.3.1.Spectroscopie d'impédance électrochimique	13
I.3.2. Principe du phénomène	13
I.3.3. Phénomène de l'interface	14
I.3.4 .Principe de mesure	15
I.3.4 .Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	15
I.3.4.1.Réaction faradique (transfert de charge pur)	16
I.3.5. Application de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	17
I.3.6. Les avantages et les inconvénients de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	19
I.4.1. Influence de la concentration	19
I.4.2. Influence de la température	20
=====<i> Chapitre II : Résultats & discussions</i>=====	
II.1. Introduction	22
II.2. Préparation des solutions	22
II.2.1. Préparation d'acide sulfurique	22
II.1.2. Préparation de l'acier	23
II.1.2.1. Polissage	23
II.2. Montage électrochimique	24
II.2.1. Cellule électrochimique	24
II.2.2. Electrode de travail	24
II.2.3. Electrode de référence	25
II.2.4. Electrode auxiliaire	25
II. 3. Conditions expérimentales	25
II.3.1. Circuit ouvert	25
II.3.2. Voltammétrie cyclique	26
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	26
II.4. Influence de la concentration sur la vitesse de corrosion	26

II.4.1. Taux de recouvrement	27
II.4.2. Calcul l'enthalpie libre d'adsorption	28
II.4.3. Calcul de la chaleur d'adsorption ΔH°	29
II.5. Influence de la température sur la vitesse de corrosion	30
II.5.1. Calcul de la chaleur d'adsorption ΔH°	31
II.5.2. Détermination de l'énergie d'activation	33
II.6. Détermination de l'enthalpie de dissolution	34
II.7. Calcul de l'impédance	36
II.8. Circuit équivalent de Randles	37
II.9. Estimation de l'épaisseur du précipité	38
II.10. Interface métal solution	38
II.11. Double couche électrochimique	38
II.12. Analogie électrique de l'interface métal/solution	38
II.13. Calcul de l'impédance	42
<hr/> <hr/> <i>Conclusion générale</i> <hr/> <hr/>	
Conclusion générale	46
<hr/> <hr/> <i>Annexe</i> <hr/> <hr/>	
Annexe	VII
<hr/> <hr/> <i>Références bibliographiques</i> <hr/> <hr/>	
Références bibliographiques	VIII

Liste des figures :**∞ Chapitre -I-**

- Figure I.1. Corrosion uniforme.
- Figure I.2. Corrosion localisée.
- Figure I.3. Corrosion par piqures.
- Figure I.4. Corrosion sélective.
- Figure I.5. Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel.
- Figure I.6. Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques).
- Figure I.7. Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Figure I.8. Doubles couches électrochimiques.
- Figure I.9. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant.
- Figure I.10. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.
- Figure I.11. Modèle d'un circuit électrique équivalent d'un revêtement organique déposé sur un substrat métallique et à un état de dégradation avancé.
- Figure I.12. Courbes de Tafel de l'acier XC70 en fonction de concentration.
- Figure I.13. Courbes $\text{Log}i_{\text{Corr}}$ en fonction de la température.

∞ Chapitre -II-

- Figure II.1. Montage potentiostatique d'un système.
- Figure II.2. Schéma d'une cellule électrochimique Classiquement trois électrodes sont utilisées.
- Figure II.3. a) Support de l'électrode de travail; b) électrode de travail XC70.
- Figure II.4. Electrode de référence au calomel saturé.
- Figure II.5. Electrode auxiliaire de platine.
- Figure II.6. Courbes de Tafel pour l'acier XC70 en fonction de la concentration.
- Figure II.7. Variation de $(C/\text{le recouvrement } \Theta)$ en fonction de la concentration.
- Figure II.8. Courbes de Tafel de l'acier XC70 en fonction de température.
- Figure II.9. Courbe $\text{Log}i_{\text{Corr}}$ en fonction de $1/T$.
- Figure II.10. La courbe $\text{Log}\frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de $(1/T)$.
- Figure II.11. La courbe $\text{Log}i_{\text{Corr}}$ en fonction de $(1/T)$.
- Figure II.12. La courbe $\text{Log}\left(\frac{i_{\text{Corr}}}{T}\right)$ en fonction de $(1/T)$.

- Figure II.13. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert.
- Figure II.14. Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.
- Figure II.15. Variation de potentiel en fonction de la concentration.
- Figure II.16. Schématisation de l'interface métal/solution.
- Figure II.17. Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.
- Figure II.18. Schéma électrique simplifié équivalent de l'interface métal/solution.
- Figure II.19. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au début d'immersion (échelle logarithmique).
- Figure II.20. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert.
- Figure II.21. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert.
- Figure II.22. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différentes temps d'immersion en circuit ouvert.
- Figure II.22. Variation de diamètre en fonction de la température.

Liste des tableaux :**∞ Chapitre -I-**

Tableau I.1. Les principaux facteurs de la corrosion.

∞ Chapitre -II-

Tableau II.1. Les propriétés physico-chimiques d'acide sulfurique.

Tableau II.2. Variation de la concentration et le volume.

Tableau II.3. Composition chimique d'acier au carbone XC70.

Tableau II.4. Calcul des paramètres cinétiques pour la variation de la concentration.

Tableau II.5. Variation de (C /le recouvrement Θ) avec la concentration.

Tableau II.6. Calcul des paramètres cinétiques pour la variation de la température

Tableau II.7. Variation de la température avec i_{cor} et le taux de recouvrement.

Tableau II.8. Paramètres thermodynamiques (C=0.1M, température varié).

Tableau II.9. Paramètres thermodynamiques (courbe $\text{Log}i_{\text{corr}} = f(1/T)$).

Tableau II.10. Paramètres thermodynamiques (courbe $\text{Log}(i_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$).

Tableau II.11. Paramètres électrochimiques tirés de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .

Tableau II.12. Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{\text{im}} = f(\log f)$.

Tableau II.13. Paramètres électrochimiques tirés de SIE (Figure II.21).

Tableau II.14. Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{\text{im}} = f(\log f)$.

<i>Symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unité</i>
S	Surface	cm^2
B	Coefficient d'adsorption	-
C	Concentration molaire	M
C_{dc}	Capacité de double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
D	diamètre	Cm
E_0	Potentiel de métal	mV
E	Amplitude maximale de perturbation	mV
E	Epaisseur	Cm
F	Fréquence	Hertz
D	Densité	-
M	Masse molaire	g/mol
R_s	Résistance de solution	Ω/cm^{-2}
R_t	Résistance de transfert	Ω/cm^{-2}
T	Température	K
Z_{im}	Impédance de partie imaginaire	Ω/cm^2
Z_{Re}	Impédance de partie réel	Ω/cm^2
Z_w	Impédance de Warburg	Ω/cm^2
I	Réponse électrique	A
ε	La constante diélectrique	-
Ω	Pulsation	Rad/s
i	La vitesse de corrosion	$[\mu\text{A}/\text{cm}^2]$
θ	Recouvrement	%
i_0	La vitesse maximale de corrosion	$[\mu\text{A}/\text{cm}^2]$
K	Constante d'équilibre	-
ΔG^0	L'enthalpie libre d'adsorption	kJmol^{-1}
ΔH^0	Calcul la Chaleur d'adsorption	kJmol^{-1}
Q	l'opposée de la variation d'enthalpie	kJmol^{-1}
ΔS^0	L'entropie	kJmol^{-1}
B_a	Partie anodique	mv
B_c	Partie cathodique	mv
E_a	l'énergie d'activation de la réaction	-
R	la constante des gaz parfaits	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{K}$
ε_0	la primitivité du vide	$\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La corrosion est un fléau technologique dont les ravages ont été particulièrement importants depuis l'utilisation massive des alliages de fer : on a estimé une perte à 15 % de la production annuelle d'acier ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement.

En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

Ce phénomène à pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminant les types et les formes de corrosion.

On peut alors distinguer les types de corrosion suivants : (Corrosion électrochimique ; Chimique ; Sèche ; Uniforme ; Corrosion par piqûres ; Galvanique ; Intergranulaire ; Corrosion par érosion ou Corrosion sélective).

Notre travail a pour but d'étudier le comportement électrochimique de l'acier au carbone XC70 sous l'effet de la température et de concentration en milieu acide sulfurique.

A partir de cette étude un certain nombre de paramètres peuvent être obtenus.

Le présent mémoire est subdivisé en deux chapitres:

☞ Chapitre I : présente une étude bibliographique concernant les types de corrosion qui peuvent toucher les aciers et les facteurs qui provoquent la corrosion citant les méthodes d'études afin de suivre ce phénomène.

☞ Chapitre II : Regroupe tous les résultats et les discussions.

Finalisant ce mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction:

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans le but de représenter les différents types de corrosion qui peuvent affecter l'acier XC70, ainsi que les facteurs qui causent ces corrosions. Aussi, les différentes techniques électrochimiques sont citées dans ce premier chapitre.

I.2.1.Définition de la corrosion:

La corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton) [1].

I.2.2.Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu):

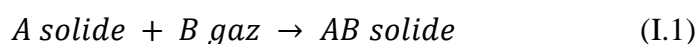
Généralement, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous:

I.2.2.1.Corrosion chimique (sèche):

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse.

Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO₂ et sulfureux SO₂, hydrogène sulfureux Sli₂ etc...) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO₂.

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



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse [2].

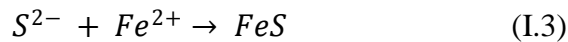
I.2.2.2. Corrosion biochimique:

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

- a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.
- b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



- c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [2].

I.2.2.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation:

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal, généralement il diminue la vitesse de la corrosion.

Cette couche peut être supprimée en certains points par abrasion du métal provoqué par le mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a une accélération de la corrosion.

Dans le cas de la corrosion par frottement lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

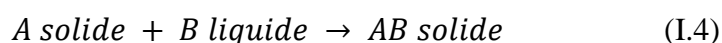
Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément:

- l'existence d'une pression de contact entre les deux métaux ;
- la présence de vibrations ;
- l'existence d'un glissement entre les deux surfaces ;
- La présence d'oxygène.

La corrosion par cavitation est due à la présence des bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau[2].

I.2.2.4. Corrosion électrochimique:

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques(piles).

Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qu'est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes

sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales [3].

I.2.3. Formes de la corrosion (caractérisation suivant l'aspect):

La corrosion influe sur le métal par différentes façons qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles cinq formes principaux ont été identifiés.

I.2.3.1. Corrosion uniforme:

La corrosion uniforme attaque toute la surface du métal (figure I.1), c'est la forme la plus courante [1].

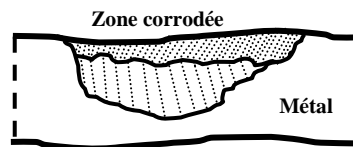


Figure I.1 : Corrosion uniforme.

I.2.3.2. Corrosion localisée:

Comme montre la figure I.2, certaines parties de la surface du métal se corrodent plus que d'autres grâce à l'hétérogénéité de la surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble [1].

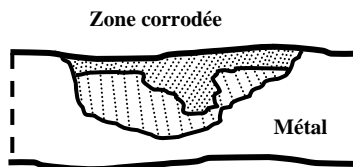


Figure I.2 : Corrosion localisée.

I.2.3.3. Corrosion par piqûres:

La figure I.3 présente l'attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation [1].

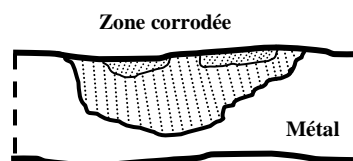


Figure I.3 : Corrosion par piqûres.

I.2.3.4. Corrosion sélective:

La corrosion sélective est un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs), cet est sélectivement enlevé d'un alliage; la figure I.4 schématise ce type de corrosion [1].

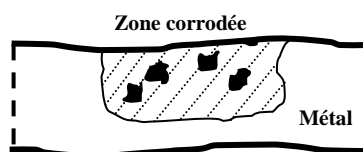


Figure I.4 : Corrosion sélective.

I.2.3.5. Corrosion sous contrainte:

Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [1].

I.2.4. Caractérisation suivant le mode d'action du milieu:

On dit corrosion toutes réactions d'oxydation entre un matériau et son milieu qui s'environne. On peut classifier les milieux qui favorisent le phénomène de corrosion comme étant:

I.2.4.1. Corrosion entre deux métaux différents :

Ce type de corrosion implique l'existence de deux métaux différents reliés entre eux électriquement et baignant dans un liquide conducteur. L'un des deux métaux, celui qui forme l'anode de la pile ainsi constituée, est attaqué. C'est surtout au niveau de la conception des ouvrages que l'on devra éviter de mettre en présence des métaux différents [3].

I.2.4.2. Corrosion par concentration différentielle :

Une hétérogénéité de concentration soit au niveau du métal, soit, plus souvent, au niveau du milieu agressif, peut donner naissance à une pile génératrice de corrosion. Le cas le plus fréquent est dû à l'apparition d'une différence de concentration en oxygène dans la solution corrosive : la partie métallique en contact avec la solution pauvre en oxygène devient alors anode et est attaquée.

Ces conditions peuvent se présenter dans des zones mortes sans circulation, telles que des crevasses, l'intervalle entre deux tôles d'un joint par recouvrement, sous un dépôt d'oxydes ou de produits de corrosion [3].

I.2.5. Les facteurs de la corrosion:

On peut classier les facteurs qui influes ou favorisent la corrosion selon l'action du milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant:

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de la corrosion [4].

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les Conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -PH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des deux paramètres: la température et le pH qui influent directement sur la vitesse de corrosion, et ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

- ❖ *Effet de la température* : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions.
- ❖ *Effet d'acidité* : La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [5].
- ❖ *Régime hydrodynamique* : Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte a modifié la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche de limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [5].

I.2.6.Résistance des aciers à la corrosion (Aciers au carbone et aciers inoxydables):

Le comportement de la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal principal qu'ils contiennent.

Généralement les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par revêtement.

Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion grâce à l'emploi du chrome Surtout comme élément d'alliage, car le chrome est normalement passif et résiste bien à la corrosion pur, il ne sert que sous forme de revêtement car sa fragilité le rend inapte à un emploi massif.

Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13 %, les aciers deviennent inoxydables.

Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller, ils peuvent contenir d'autres éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croit, plus la résistance croit car cet élément stabilise le film passif.

Malheureusement, les aciers à haute teneur en chrome, coûtent cher et leur mise en œuvre (formage, soudage) est plus délicate que celle des autres aciers inoxydables courants contenant à 18 % Cr [6].

I.2.7.Mesure par méthode électrochimique:

Cette méthode est basée sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique. Ces deux méthodes exigent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes:

Une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (au calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (en platine).

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire.

Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant [8].

I.2.7.1.Méthode Potentiocinétique :

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation $E=f(\log i)$. Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions [7].

Parmi les méthodes potentiocinétique, on cite:

I.2.7.1.1.Mesure de potentiel de corrosion (potentiel libre):

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps par rapport à une électrode de référence dans un électrolyte choisi [8].

I.2.7.1.1.2.Tracé des courbes de polarisation:

Des réactions électrochimiques se déroulent à la surface de l'électrode de travail sont gouvernées par une surtension η appliquée. Qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel libre de la réaction E_{eq} .

L'intensité du courant à travers ce matériau est en fonction du potentiel E . représentée par une courbe $I=f(E)$ sur la figure.5, cette intensité est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisent à la surface de l'électrode de travail.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre les deux électrodes l'une de travail E_T et l'autre de référence E_R .

Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire E_A (ou contre électrode C_E)[7].

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distinguées selon l'étape réactionnelle limitant :

- ❖ Le transfert de charges à l'interface métal/électrolyte.
- ❖ Le transport de masse de l'espèce électroactive ou de produit de réaction.

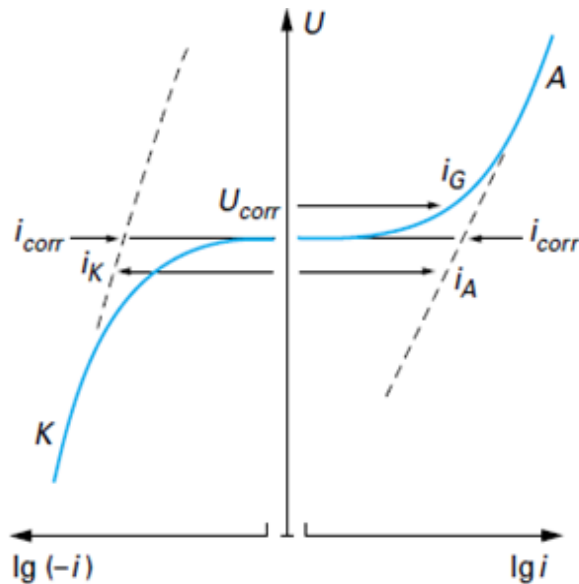
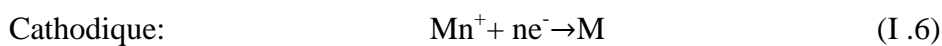
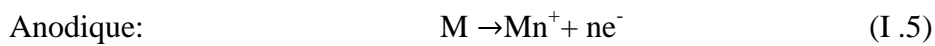


Figure I.5 : Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel [7].

I.2.7.1.1.3. Cinétique de corrosion:

La cinétique des réactions de corrosion fournit des informations sur la vitesse à laquelle les réactions de corrosion peuvent se produire ainsi que les taux des réactions.

Prenons les réactions suivantes :



En équilibre :

$$I_a + I_c = 0 \text{ or } |I_a| = |I_c| \quad (\text{I.7})$$

En déséquilibre :

- Pour $|I_a| > |I_c|$ il se produit une corrosion du métal.
- Pour $|I_a| < |I_c|$ des ions métalliques de la solution vont se déposer sur le métal.

La surtension. Correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode [8] :

$$\eta = E - E^0$$

$$E = E^0 + 2,3RT/nF \log (a_{Ox}/a_{Red}) \quad (\text{I.8})$$

I.2.7.1.1.4. Equation de Butler-Volmer:

La corrosion étant essentiellement un phénomène électrochimique faisant intervenir des transferts de charge, pour mesurer la vitesse d'échange (transfert) de ces électrons on doit mesurer l'intensité de courant global du couple redox mis en jeu par la relation de Butler-Volmer [8] :

$$I = I^{\circ} [\exp (n\alpha\eta F/RT) - \exp ((1 - \alpha) n\eta F/RT)] \quad (I .9)$$

I° : Courant d'échange.

η : Surtension $\eta = E_{imp} - E_{corr}$.

Avec:

E_{imp} : Potentiel imposé.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

α et β : coefficients de transfert anodique et cathodique respectivement.

De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis respectivement par :

$$I = I_{corr} [\exp(n\alpha(E_{imp} - E_{corr}) F/RT) - \exp(-n\beta(E_{imp} - E_{corr}) F/RT)] \quad (I .10)$$

I_{corr} : Courant de corrosion.

I.2.7.1.1.5. Loi de Tafel :

Tout comme la relation de Butler-Volmer qui donne des informations sur la cinétique de la réaction de corrosion par la mesure des courants d'échanges anodiques et cathodiques.

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution du à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante:

Avec $\eta \gg 0$ dans le domaine anodique :

$$I = I_{corr} \exp [\alpha n F (E - E_{corr}) / RT] \quad (I .11)$$

$$\ln I = \ln I_{corr} + [\alpha n F (E - E_{corr}) / RT] \quad (I .12)$$

Et on obtient alors :

$$E - E_{corr} = (\ln I - \ln I_{corr}) RT / \alpha n F \quad (I .13)$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme:

$$\eta = \alpha + \beta a. \log I \quad (I .14)$$

β_a : coefficient de Tafel anodique : pente anodique

$$\beta_c = RT / (1 - \alpha) nF \quad (I.15)$$

β_c : coefficient de Tafel cathodique : pente cathodique

$$\beta_c = RT / (1 - \alpha) nF = -2,3RT (1 - \alpha) \quad (I.16)$$

$$i = i_o \cdot \exp(\eta / \beta_a) - i_o \cdot \exp(\eta / \beta_c) \quad (I.17)$$

i_o : densité de courant d'échange.

C'est la forme la plus courante de l'équation de BV, exprimée en fonction des coefficients de Tafel.

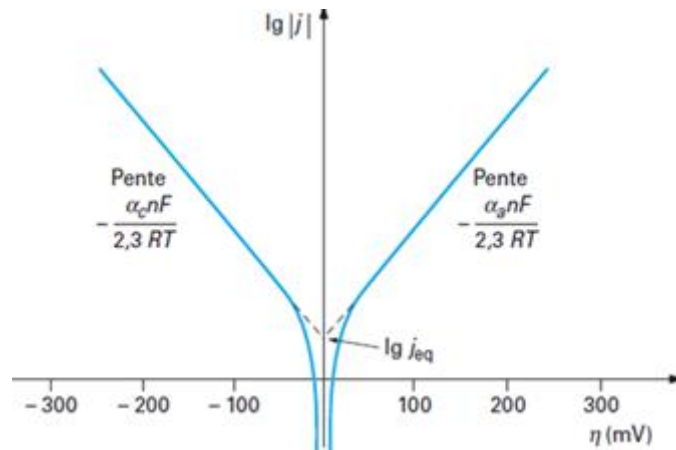


Figure I.6: Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques) [9].

La figure I.6 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}).

Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro.

En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [9].

I.2.7.1.1.6. Résistance de polarisation :

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation

$$R_p = \Delta E / \Delta I_{en} (\Omega \cdot cm^2) \quad (I.18)$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle au courant de corrosion i_{corr} [10].

$$R_p = \Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / (2.303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}) \quad (I.19)$$

I.2.7.2. Méthode par perte de masse:

Cette méthode consiste à calculer la différence de masse des échantillons avant et après son exposition au milieu corrosif pendant un temps bien déterminé, ces calculs se fait en plusieurs essais. La variation de vitesse subie est donnée par la relation suivante [10]:

$$m = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot t} \quad (I.20)$$

A : Surface d'échantillon.

m_1 : Masse de métal avant l'immersion.

m_2 : Masse de métal après l'immersion.

t : Temps d'immersion.

I.3.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE):

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système peut être considéré comme étant une boîte noire qui réagit en envoyant un signal quand il est soumis à une perturbation [11].

I.3.2. Principe du phénomène :

La Spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Les diagrammes de Nyquist et de Bode sont le résultat de la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique [12].

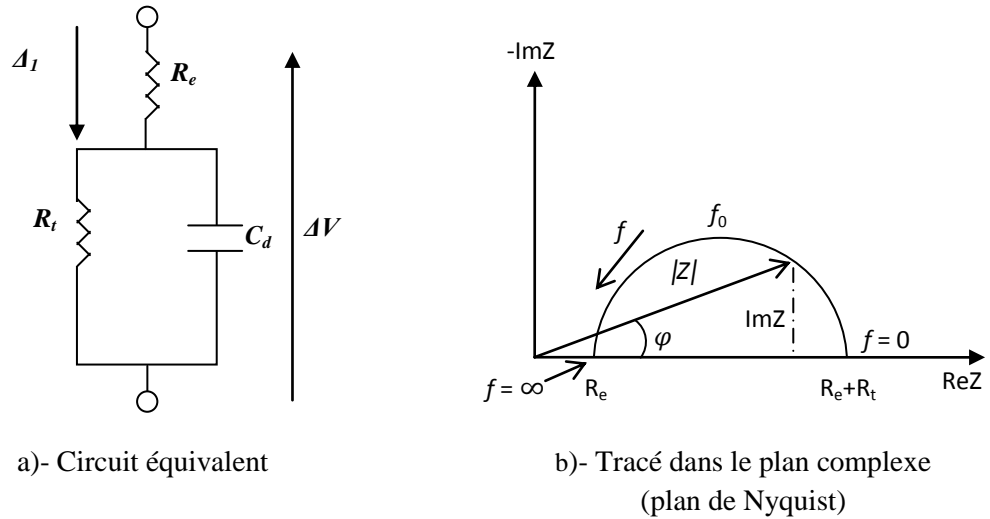


Figure 1.7 : Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.

I.3.3. Phénomène de l'interface :

❖ Double couche électrochimique aux électrodes:

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc «face à face» un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution.

Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur.

On appelle cette structure d'interface "la double couche électrochimique".

L'interface est peut être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge figure ci-dessous :

$E = -\frac{\partial V}{\partial r}$ Avec ∂r : distance entre deux points entre les quels existe une d.d.p. (∂V) [12].

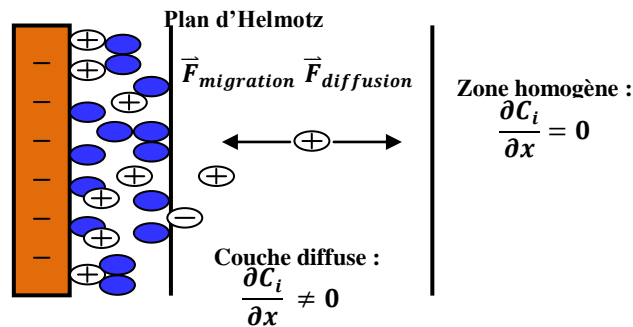


Figure 1.8 : Doubles couches électrochimiques [12].

I.3.4.Principe de mesure :

L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, le calcul est comme suite [12]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{-j\varphi} \quad (I.21)$$

(F) : Transformation de Fourier.

$Z(\omega)$: Impédance électrochimique.

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$: Grandeurs temporelles.

$|Z|$: Représente le module de l'impédance ($j^2 = -1$).

φ : L'angle de déphasage.

Il peut être aussi sous forme vectorielle former de deux parties l'une est réelle l'autre est imaginaire [10]:

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (I.22)$$

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance.

Z_{im} : Partie imaginaire de l'impédance.

I.3.4.Relation entre le mécanisme électrochimique et le modèle électrique:

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre en compte de situations plus complexes, comprenant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives le transfert de charge en plusieurs étapes et/ ou des réactions couplées [13].

a. Réaction faradique (transfert de charge pur) : La force de la double couche C_{dc} , et la résistance de transfert de charge R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre en compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit figure (a).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dc} et R_{tc} ont relation du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité de l'utilisation d'une perturbation sinusoïdale de basse amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle figure (b).

La résistance de transfert de charge R_{tc} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. D'après la réaction suivante on peut obtenir la capacité de la double couche C_{dc} .

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (I.23)$$

f_c : La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive figure (b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui rend une distribution de la vitesse de la réaction [13].

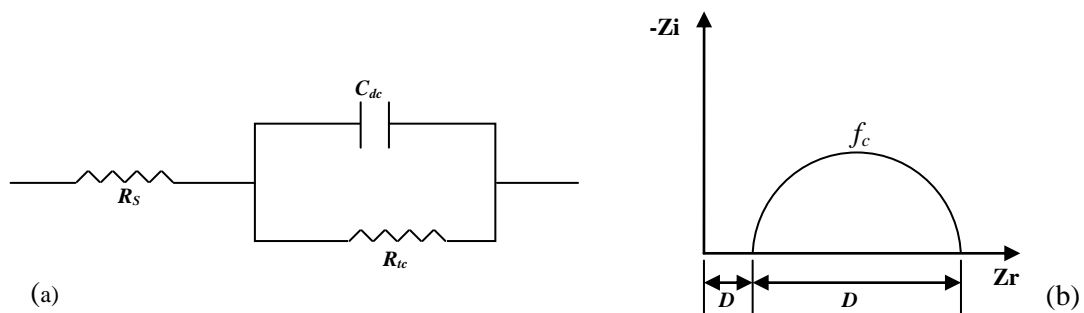


Figure I.9 : a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant.

b. *Diffusion* : la dispersion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est [14] :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-\frac{1}{2}} \quad (I.24)$$

c. *Adsorption à l'électrode* : les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou obtenir des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. L'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences est due au phénomène d'adsorption.

La résistance de transfert de charge est fournie par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [14].

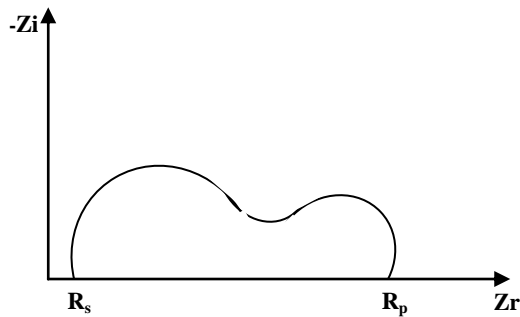


Figure I.10 : Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

I.3.5. Application de la SIE:

La modélisation de tout système électrochimique est une tâche compliquée surtout lorsqu'il s'agit de métaux revêtus. La durée de vie d'une couche de revêtement se traduit par l'apparition de plusieurs modèles, et le plus commun d'entre eux est montré sur la figure I.11.

Dans ce modèle :

R_e : Résistance de l'électrolyte.

R_c et C_c : Résistance et la capacité du revêtement.

R_p : Résistance de polarisation.

C_d : Capacité de la double couche à l'interface électrode/électrolyte.

Z_w : L'impédance due à la diffusion de réactifs à la surface de l'électrode.

Le circuit électrique équivalent d'un revêtement change avec le temps, car il y a présence de corrosion, pénétration d'humidité, diffusion d'ions agressifs à travers la couche du revêtement et détérioration de cette dernière.

Au début de l'immersion, alors que le revêtement est récent et agit de façon efficace, R_c entre en jeu. Cette résistance des pores du revêtement est généralement très grande par rapport à la résistance de polarisation R_p et le diagramme d'impédance ne présente alors qu'une seule boucle, celle caractéristique du revêtement. Dans ces conditions, les seules grandeurs du système métal/revêtement qui sont accessibles sont la résistance et la capacité du revêtement qui est de l'ordre de nF/cm².

Avec le temps, cette résistance des pores du revêtement R_c décroît et laisse apparaître une deuxième boucle sur le diagramme d'impédance, caractéristique de l'interface métal/électrolyte.

Elle permet de définir la capacité de la double couche méta/électrolyte C_d (de l'ordre de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) et la résistance à la corrosion (appelée résistance de transfert de charge ou de polarisation R_p) qui est une mesure directe de la vitesse de corrosion sous revêtement. Un bon revêtement isole la surface du métal de l'électrolyte, donc un abaissement de la valeur de la résistance et un accroissement de la valeur de la capacité du revêtement implique une détérioration de ce dernier.

La composante Z_w du modèle qui se traduit par une droite à 45° sur le diagramme d'impédance apparaît quand les ions de l'électrolyte atteignent la surface du métal par diffusion à travers les pores du revêtement. Si cette diffusion est l'une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement [14].

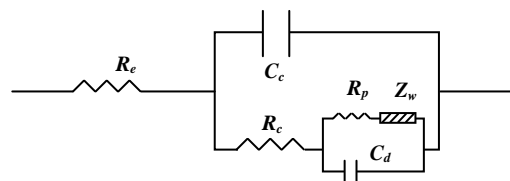


Figure I.11 : Modèle d'un circuit électrique équivalent d'un revêtement organique déposé sur un substrat métallique et à un état de dégradation avancé.

I.3.6. Les avantages et les inconvénients de la SIE:

La technique de polarisation linéaire est valide pour les métaux nus dans plusieurs de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient principal de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution.

Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [14].

I.4.1. Influence de la concentration :

Les courbes de polarisation de l'acier dans une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations se déplacent vers les valeurs électropositives du potentiel avec l'augmentation de la concentration (figure I.12).

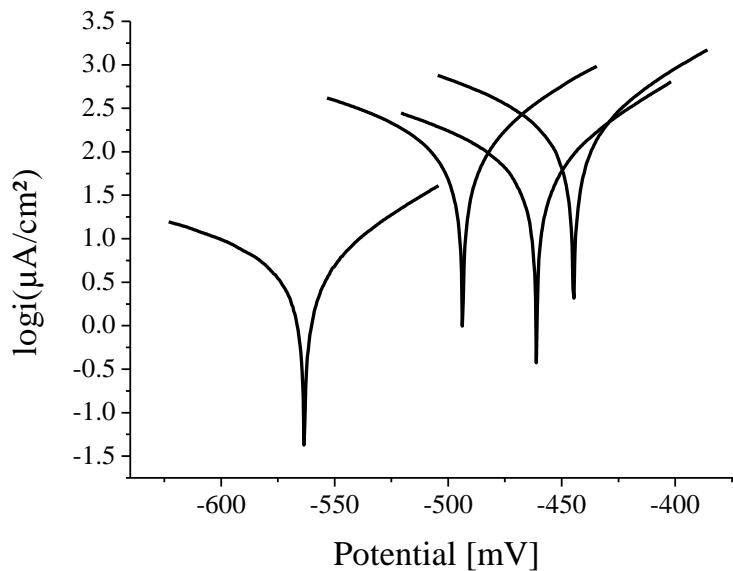


Figure I.12 : Courbes de Tafel de l'acier XC70 en fonction de concentration

La première, située dans un domaine de potentiel allant du potentiel de corrosion jusqu'au le potentiel de corrosion de la courbe de la concentration suivante (0.5 M) ce phénomène est répétitif avec l'augmentation de l'acide.

I.4.2. Influence de la température:

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique du l'acier dans une solution d'acide sulfurique 0.1M à des températures comprises entre 303K et 323 K. figure I.13

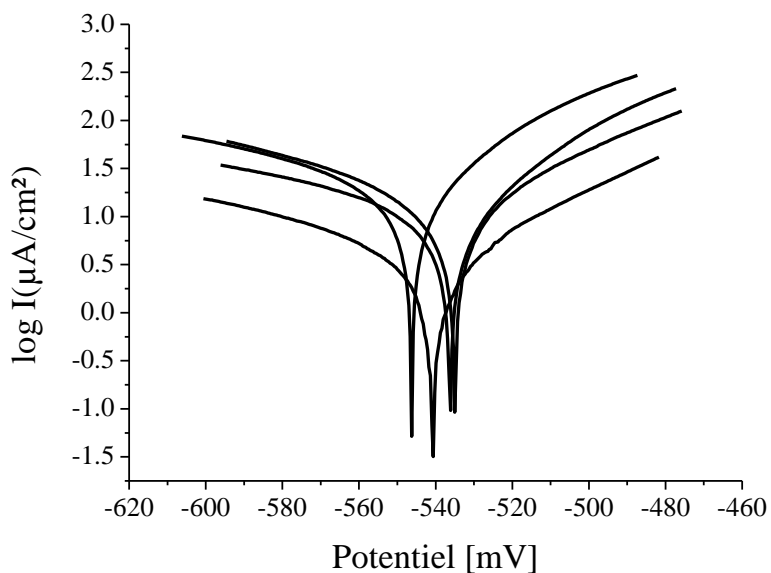


Figure I.13 : Courbes $\text{Log } i_{\text{corr}}$ en fonction de la température.

CHAPITRE II

RESULTATS &

DISCUSSIONS

II.1.Introduction:

Dans ce chapitre les méthodes électrochimiques (Polarisation et la SIE) seront appliquées pour étudier le phénomène de corrosion qui peut affecter l'acier au carbone XC70, ce dernier qui est le plus utilisé dans le domaine de transport des hydrocarbures (gaz et pétrole).

II.2.Préparation des solutions:

Dans ce paragraphe les différentes étapes de notre étude expérimentale sont présentées.

II.2.1.Préparation de la solution d'acide sulfurique:

A partir d'une solution concentrée d'acide sulfurique on a préparé plusieurs solutions de divers concentrations (0.1; 0.5; 1; 1.5) M.

Le tableau II.1 présente les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.

Tableau II.1: Les propriétés physico-chimiques d'acide sulfurique.

Forme brute	H ₂ SO ₄
Densité	1.84
Masse molaire	98.07 g/l
Pureté	96 - 98 %

La concentration commerciale de l'acide sulfurique utilisé est calculée selon la relation II.1.

$$C = \frac{10 * p * d}{M} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui donne:

$$C = \frac{10 * 96 * 1.84}{98} = 18.02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Puis on a préparé quatre solutions à différentes concentrations de volume égal à 30 ml par dilution avec l'eau distillé (tableau II.2).

Tableau II.2: Variation de la concentration et le volume.

C(M) préparées	0.1	0.5	1	1.5
V (ml) ajoutés	0.16	0.83	1.66	2.5

II.1.2. Préparation de l'acier:

L'acier utilisé dans ce travail est un acier au carbone de type XC70, sa composition chimique est tabulée comme il est illustré dans le tableau II.3:

Tableau II.3: Composition chimique d'acier au carbone XC70.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005
Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	Fe
0.026	0.042	0.010	0.067	0.019	0.014	97.77

II.1.2.1. Polissage:

L'électrode de travail est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif SiC de finesse de 800 et 4000 μm , en suite, l'électrode est nettoyée à chaque fois à l'aide de l'acétone ou bien avec de l'eau distillée.

II.2. Montage électrochimique:

L'analyse électrochimique a été effectuée en utilisant un Potentiostat/galvanostat de type PGZ 301 (figure II.1), ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail qui représente l'acier au carbone XC70 et donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et le contre courant, associé avec un micro ordinateur et piloter par le logiciel Voltalab 4.

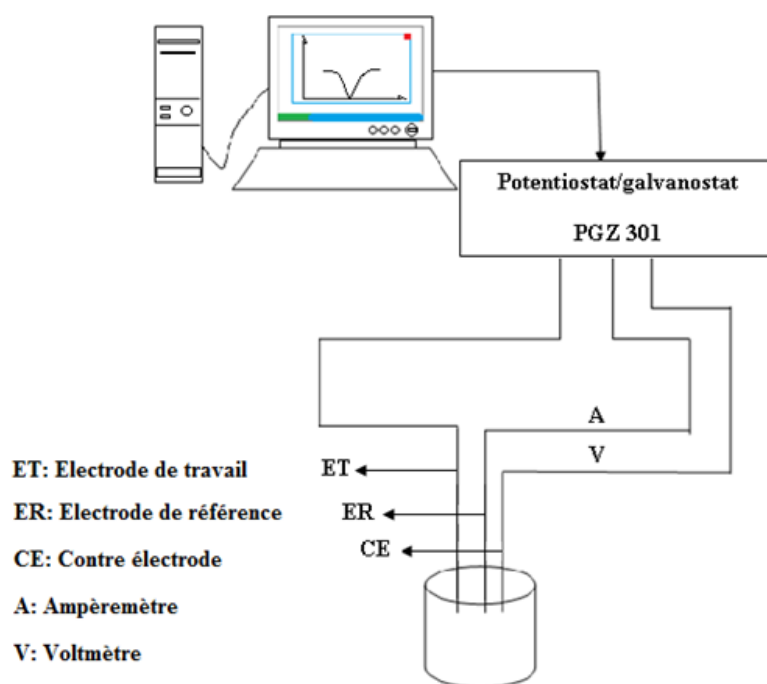


Figure II.1: Montage potentiostatique d'un système électrochimique.

II.2.1. Cellule électrochimique:

Dans la présente étude on utilise la cellule électrochimique en verre pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq ouvertures rodées, permettant de placer d'une façon fixe et reproductible les différentes électrodes.

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la figure II.2, la cellule électrochimique à trois électrodes: une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode contenant le composé à caractériser.

L'électrode de référence est l'ECS saturé, la cellule électrochimique est d'une contenance de 25 ml, possède une double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui correspond aux conditions standards.

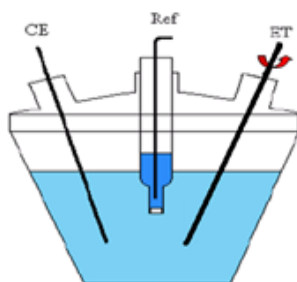


Figure II.2: schéma d'une cellule électrochimique
Classiquement à trois électrodes sont utilisées.

II.2.2. Electrode de travail:

Pour réaliser l'analyse électrochimique en utilisant une électrode de travail en acier XC70 d'un forme cylindrique d'une hauteur de 1cm et un diamètre de 3mm (surface active 0.07302cm^2).

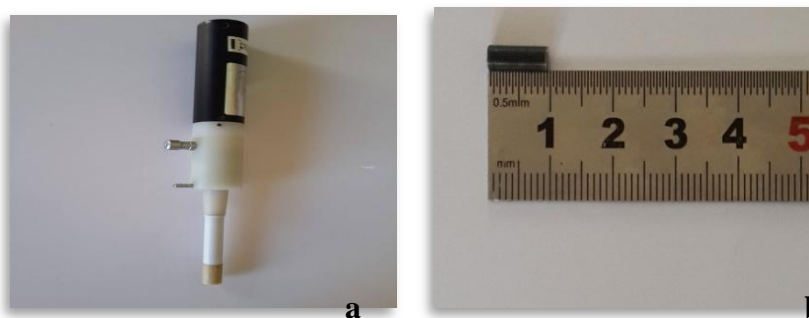


Figure II.3: a) Support de l'électrode de travail; b) électrode de travail XC70.

II.2.3. Electrode de référence:

Celle la plus souvent utilisée en laboratoire est saturée en Chlorure de Potassium KCl. Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule par l'intermédiaire d'une fritte.



Figure II.4: Electrode de référence au calomel saturé.

II.2.4. Electrode auxiliaire:

Assure le passage du courant électrique dans la solution (la pile) et sa mesure. Elle est usuellement en platine (surface active 31.4mm^2).



Figure II.5: Electrode auxiliaire de platine.

II. 3. Conditions expérimentales:

II.3.1. Circuit ouvert:

Les courbes de droite de Tafel nécessitent la connaissance du potentiel libre. Nous avons choisi une vitesse de balayage de $30\text{mV}/\text{min}$, qui permet d'obtenir de bons résultats.

II.3.2. Voltammétrie Cyclique:

Le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est compris entre [-700,-200] mV avec une vitesse de balayage de 30mV/min, le tracé de la courbe de polarisation pour obtenir des bons résultats.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE:

Après l'étape précédente, on applique les essais au potentiel d'abandon avec une précision de balayage de 5 par décade, pour obtenir de bons résultats.

II. 4. Influence de la concentration sur la vitesse de corrosion:

Les vitesses de corrosion de l'acier XC70 vis-à-vis le milieu étudié sont obtenues après un temps d'immersion égal à 30min dans le milieu corrosif composé d'une solution d' H_2SO_4 (0.1, 0.5, 1, 1.5) M, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau II.4 : Calcul des paramètres cinétiques pour la variation de la concentration.

C[M]	$E(i=0)$ [mv]	i_{cor} [$\mu A/cm^2$]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de Corrosion [$\mu m/an$]
0.1	-563.3	4.3154	60	-104.9	50.47
0.5	-493.6	100.8919	58.3	-96	1180
1	-444.4	172.1	62.3	-93.3	2012
1.5	-461.1	65.8915	59.9	-93.8	770.6

Suivant les résultats obtenus dans le tableau II.4 on peut tirer cette remarque:

Les valeurs de potentielle de corrosion augmentent simultanément avec l'augmentation des concentrations de l'acide sulfurique. Ces valeurs de potentiel tendent vers des valeurs électropositives.

Le métal devient plus noble, déplacé vers les potentiels les plus positives.

La courbe de Tafel présentée sur la figure II.6, pour chaque concentration est obtenue à partir des courbes de polarisations pour l'acier XC70 présentée comme suit:

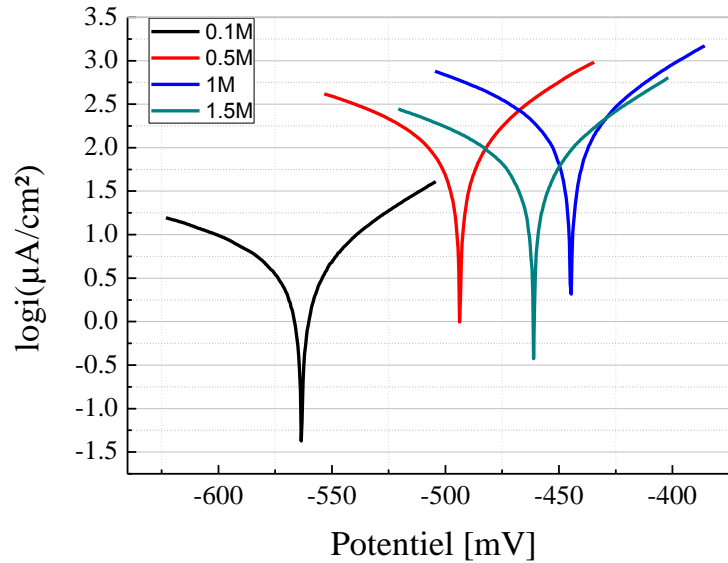


Figure II.6: Courbes de Tafel pour l'acier XC70 en fonction de la concentration.

On observe que le tracé de la courbe de Tafel contient un domaine de linéarité des branches cathodique et anodique.

II. 4.1. Taux de recouvrement:

Le temps où il se forme le sel FeSO_4 sur la plaque de fer métallique, ce sel occupe une partie de la surface totale du métal, c'est à dire à la position de cette plaque dans la cellule pour cela on peut définir que le taux de recouvrement par le sel formé est égal au rapport surface occupée/ surface totale du métal.

Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (\text{II.2})$$

Alors:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{II.3})$$

$$\theta = \frac{i_0 - i}{i_0} * 100 \quad (\text{II.4})$$

D'où:

θ : Le recouvrement de poids, donné en fonction de taux diminution de v_{cor} .

C : La concentration en M.

K : Constante d'équilibre de la réaction de formation de la couche de protection.

i : L'intensité de courant en $[\mu A/cm^2]$.

i_0 :L'intensité maximale de courant en $[\mu A/cm^2]$.

Les résultats sont cités dans le tableau suivant

Tableau II.5 : Variation de (C /le recouvrement Θ) avec la concentration.

Concentration / Θ	Recouvrement Θ	Concentration[M]
0,10	97,4925	0,1
1,20	41,3760	0,5
2,43	61,7132	1,5

Pour chaque concentration, en tracer $\frac{C}{\theta} = f(C)$:

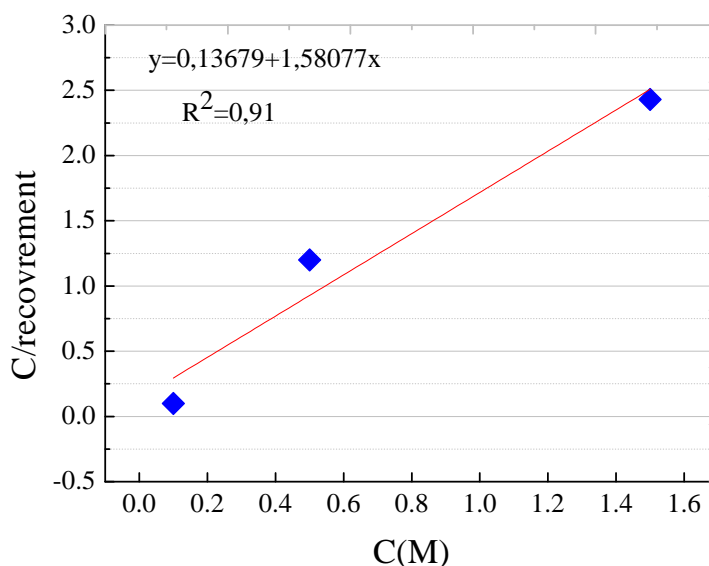


Figure II.7 : Variation de (C/le recouvrement Θ) en fonction de la concentration.

D'après la figure II. 7, on remarque que le tracé de (C/le recouvrement Θ) en fonction de la concentration est une droite, qui indique que l'adsorption de sulfate de fer suit l'isotherme de Langmuir.

II.4.2.Calcul l'enthalpie libre d'adsorption:

$$\Delta G^0 = -RT \ln 55.5 K \quad (\text{II.5})$$

D'où:

ΔG : L'enthalpie libre d'adsorption en kJmol^{-1} .

K : constant d'équilibre de la réaction de formation de la couche de protection.

Alors:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{II.6})$$

$$Y = 0.13679 + 1.58077X ; R^2 = 0.91$$

$$\frac{C}{\theta} = 0.13679 + 1.58077X$$

$$\text{Alors: } 1/K = 0.13679$$

$$K = 1/0.13679 = 7.31$$

$$K = 7.31; R = 8.31 \text{ jmol}^{-1} \text{K}^{-1} T = 298 \text{K}$$

$$\Delta G = -0.0083 * 298 \ln(7.31) = -14.85 \text{ KJmol}^{-1}$$

D'après la valeur de ΔG° on peut dire qu'il y a une interaction électrostatique entre la surface du métal et le film déposé (physisorption).

II.4.3. Calcul de la Chaleur d'adsorption ΔH° :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.7})$$

$$\ln k = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta H^\circ = -RT \ln k \quad (\text{II.19})$$

$$\Delta H^\circ = -(0.0083 * 298 \ln(7.31)) = -4.92 \text{ KJmol}^{-1}$$

La chaleur d'adsorption Q est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH° soit:

$$Q = -\Delta H^\circ = 4.92 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.10})$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (\text{II.11})$$

$$\Delta S^0 = \frac{-4.92 + 14.85}{298}$$

$$\Delta S^0 = 0.033 \text{ KJmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

On observe une augmentation de désordre, c'est-à-dire du phénomène de l'adsorption qui fait perturber l'ordre des atomes de métal sur la plaque de fer.

II.5. Influence de la Température sur la vitesse de corrosion:

Les vitesses de corrosion de l'acier XC70 vis-à-vis le milieu étudié sont obtenues après un temps d'immersion égal à 30min dans le milieu corrosif composé d'une solution d' H_2SO_4 0.1M les résultats sont tabulés comme suit:

Tableau II.6 : Calcul des paramètres cinétiques pour la variation de la température.

T [K]	E(i=0) [mv]	i_{cor} [$\mu A/cm^2$]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de Corrosion [$\mu m/an$]
303	-540.8	3.1895	52.9	-81.3	37.30
313	-536.2	11.2482	43.3	-122.3	131.5
318	-535	11.5199	55.6	-80.1	134.7
323	-546.3	20.5264	47.8	-112.3	240

A la lumière des résultats obtenus d'après les courbes de polarisation dans le cas de variation des températures on peut dire qu'il ya un déplacement d'intensité de courant.

La droite de Tafel de chaque température présenté par le diagramme suivant:

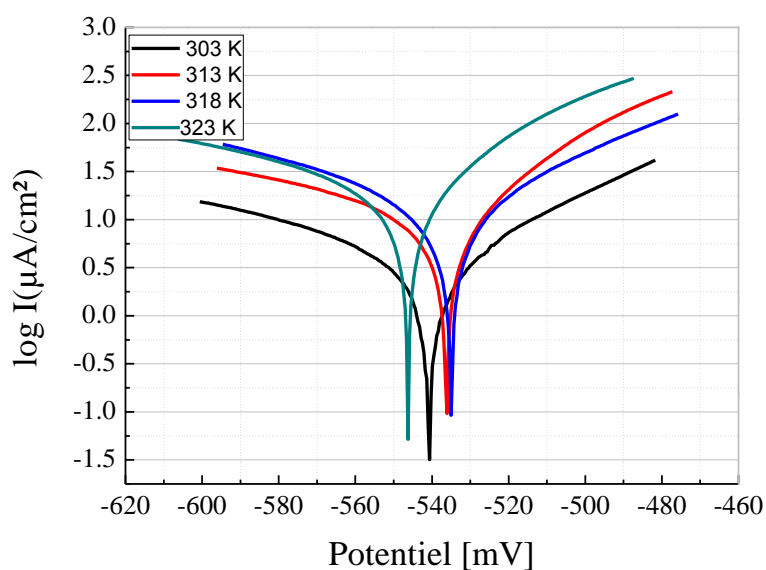


Figure II.8 : Courbes de Tafel de l'acier XC70 en fonction de température.

Et on trace $\text{Log } i_{\text{corr}}$ en fonction de $(1/T)$.

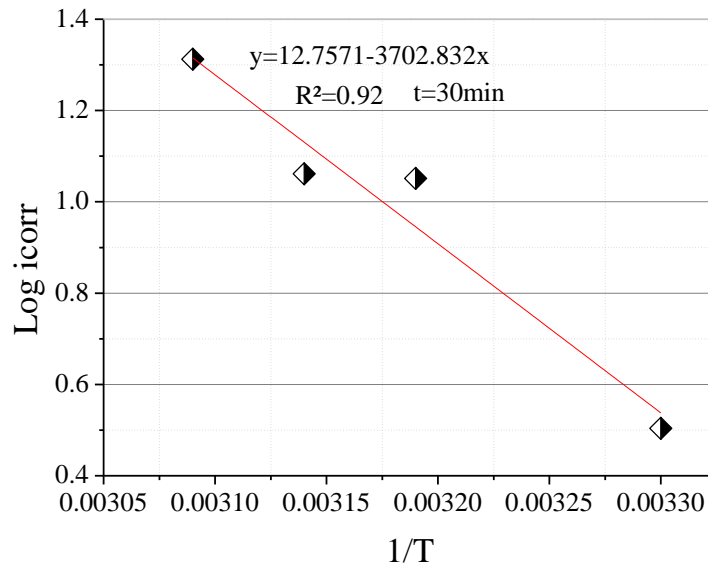


Figure II.9 : Courbe $\text{Log } i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$

Pour un temps d'immersion égal à 30min à chaque température on observe que le courant de corrosion (i_{corr}) est élevé, donc la température est proportionnelle au courant de corrosion (i_{corr}).

II.5.1. Calcul de la Chaleur d'adsorption ΔH° :

ΔH° est aussi estimée par la relation suivante:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + \log B - \frac{\Delta H^\circ}{2.3RT} \quad (\text{II.12})$$

Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant:

Tableau II.7: Variation de la température avec i_{corr} et le taux de recouvrement.

1/T(K)	0.00330	0.00319	0.00314	0.00309
$i_{\text{corr}} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	3.1895	11.2482	11.5199	20.5264
θ	0.8446	0.4520	0.4387	0
$\frac{\theta}{1-\theta}$	5.4141	0.8248	0.7815	0

On observe qu'il y a une relation proportionnelle entre le taux de recouvrement θ et $1/T$. Les résultats sont représentés par la figure II.10:

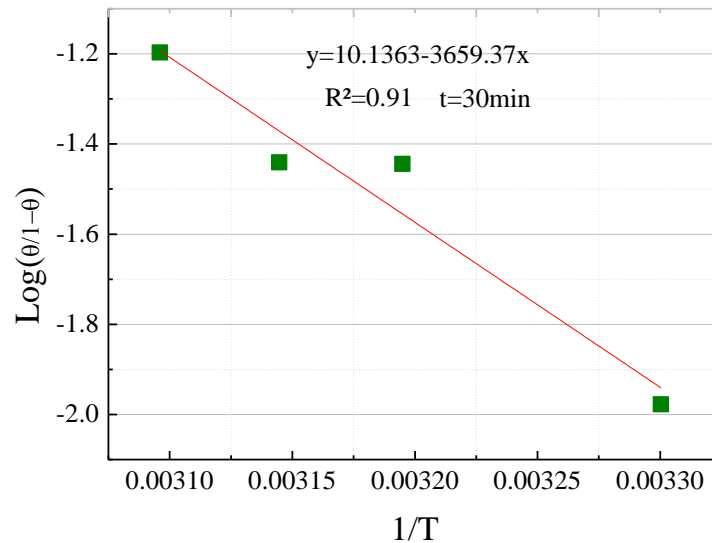


Figure II.10 : La courbe $\text{Log} \frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de $(1/T)$.

Calcul la Chaleur d'adsorption ΔH° :

$$-\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} = 5610.84$$

$$\Delta H^\circ = -5610.84 * 2.3R$$

$$\Delta H^\circ = -107.29 \text{Kjmol}^{-1}$$

$$Q = -\Delta H^\circ = 107.29 \text{Kjmol}^{-1}$$

La pente du droit $\log \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)$ en fonction de $(1/T)$ donne $-\frac{\Delta H^\circ}{2.3RT}$ l'enthalpie de déposition est aussi calculée de l'équation:

$$\Delta G^0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^0 \quad (\text{II.13})$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^0}{T} \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln 55.5 K \quad (\text{II.15})$$

$$K = \exp \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (\text{II.16})$$

On a obtenu les résultats suivants:

Tableau II.8 : Paramètres *thermodynamiques* ($C=0.1M$, température varié).

T(K)	ΔG^0 (KJmol ⁻¹)	ΔH^0 (KJmol ⁻¹)	ΔS^0 (KJmol ⁻¹ K ⁻¹)	Q(KJmol ⁻¹)
303	-117.40	-107.29	0.033	107.29
313	117.74-	-107.29	0.033	107.29
318	-117.91	107.29-	0.033	107.29
323	-118.07	-107.29	0.033	107.29

On remarque que la chaleur d'adsorption $\Delta H^0 < 0$ est une réaction exothermique c'est-à-dire que la formation d'une couche de sulfate de fer sur la plaque de fer métallique se fait par dégagement de chaleur.

II.5.2.Détermination de l'énergie d'activation:

La dépendance de type Arrhenius entre le courant de corrosion et la température, nous permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a) à différentes température et les fonctions thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 son indépendants de la température.

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.17})$$

T: Température absolue.

$$\log i_{corr} = \log A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.18})$$

Avec :

E_a : énergie d'activation de la réaction.

A: facteur pré exponentiel.

R: constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T: température en Kelvin.

Procéder au tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion à différentes température de revenue, en fonction de l'inverse de la température absolue.

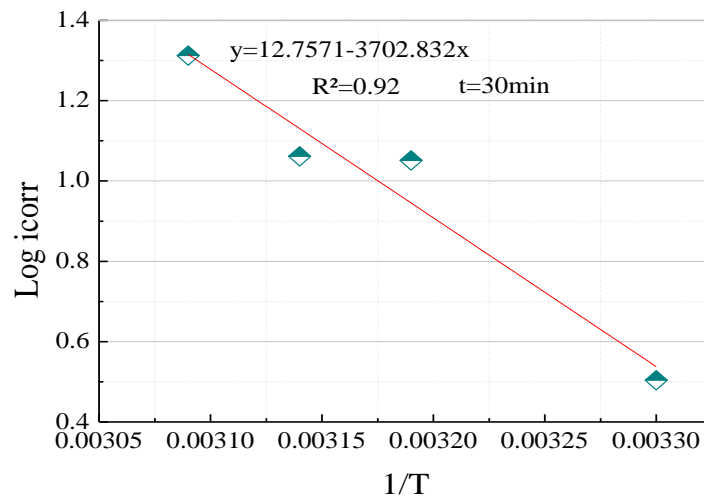


Figure II.11 :La courbe $\text{Log } i_{\text{corr}}$ en fonction de $(1/T)$.

$$y = 12.7571 - 3702.83x \quad R^2 = 0.92$$

La pente: $-E_a/R = 3702.83$

$$E_a = -3702.83 * R; \quad R = 0.0083 \text{Kjmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$E_a = -30.73 \text{Kjmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

II.6.Détermination de l'enthalpie de dissolution:

L'enthalpie de dissolution pour chaque température déterminée à partir de la relation suivante:

$$\Delta H^\circ = E_a - RT \quad (\text{II.19})$$

Le tableau suivant présente les paramètres thermodynamiques calculés pour différentes température :

Tableau II.9 : Paramètres thermodynamiques (courbe $\text{Log } i_{\text{corr}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$).

T(K)	303	313	318	323
$E_a(\text{Kjmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	-30.73	-30.73	-30.73	-30.73
$\Delta H^\circ(\text{Kjmol}^{-1})$	-33.2449	-33.3279	-33.3694	-33.4109

A titre de comparaison, l'enthalpie d'activation ΔH_{est} également obtenue en se servant de la relation suivante:

$$\log\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = \frac{-\Delta H}{RT} + B \quad (\text{II.20})$$

En tracer la variation de la $\log\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température absolue donne accès à ΔH .

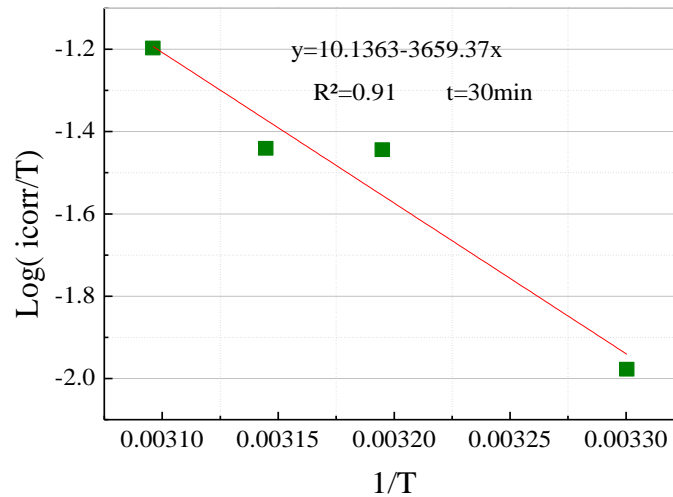


Figure II.12 : La courbe $\text{Log}\left(\frac{i_{Corr}}{T}\right)$ en fonction de

Calcul de la Chaleur d'adsorption ΔH° :

$$-\Delta H^\circ/R = 3659.37$$

$$\Delta H^\circ = -3659.37 * R$$

$$\Delta H^\circ = -30.42 \text{Kjmol}^{-1}$$

Les résultats obtenus sont illustrés comme suit:

Tableau II.10 : Paramètres thermodynamiques (courbe $\text{Log}\left(\frac{i_{Corr}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$)

	$\Delta G^\circ (\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{Kjmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$Q (\text{Kjmol}^{-1})$
303	-40.53	-30.42	0.033	30.42
313	-40.87	-30.42	0.033	30.42
318	-41.03	-30.42	0.033	30.42
323	-41.20	-30.42	0.033	30.42

D'après la valeur de ΔG° on peut dire qu'il y a une formation de liaison chimique entre la surface du métal et les molécules déposées (chimisorption).

II.7. Calcul de l'impédance:

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés à différents potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 100 mHz avec 5 points par décade et une excitation sinusoïdale de 20 mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

Le plan de Nyquist de système électrochimique étudié représente un demi-cercle capacitif incomplet aux hautes fréquences caractéristiques pour un processus de transfert de charge et qui est représenté par une capacité de double couche C_{dc} et une résistance de transfert de charge R_{tc} et une résistance très faible de la solution R_s .

La totalité des courbes d'impédance obtenues sont représentées en figure II.12.

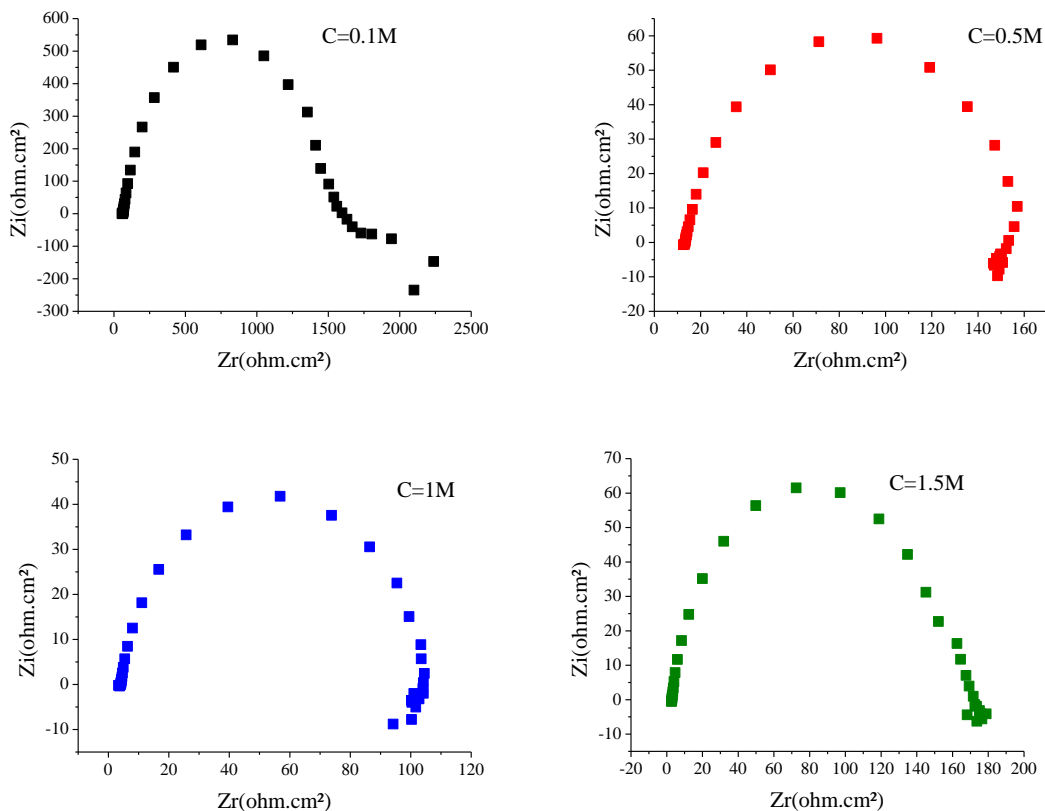


Figure II.13 : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert.

On observe pour toutes les différentes concentrations, la présence d'une seule boucle capacitve.

II.8.Circuit équivalent de Randles:

Le circuit équivalent de Randles du système électrochimique étudié inclut une capacité de double couche C_{dc} en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{tc} , les deux étant en série avec une résistance de solution R_s .

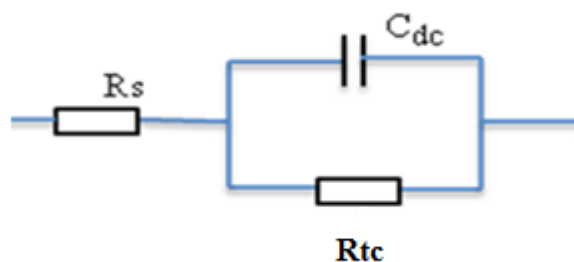


Figure II.14 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution

Le tableau suivant regroupe quelques paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique de la figure II.14 précédente.

Tableau II.11 : Paramètres électrochimiques tirés de SIE (figure II.13).

C	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
0.1	-561	62.38	1448	6.94.10 ⁻⁶	0.50.10 ⁻⁶
0.5	-499	13.40	145.8	27.27.10 ⁻⁶	1.99.10 ⁻⁶
1	-455	3.94	101.4	39.20.10 ⁻⁶	2.86.10 ⁻⁶
1.5	-465	2.61	157.5	15.96.10 ⁻⁶	1.16.10 ⁻⁶

Et en trace la fonction $E=f(C)$.

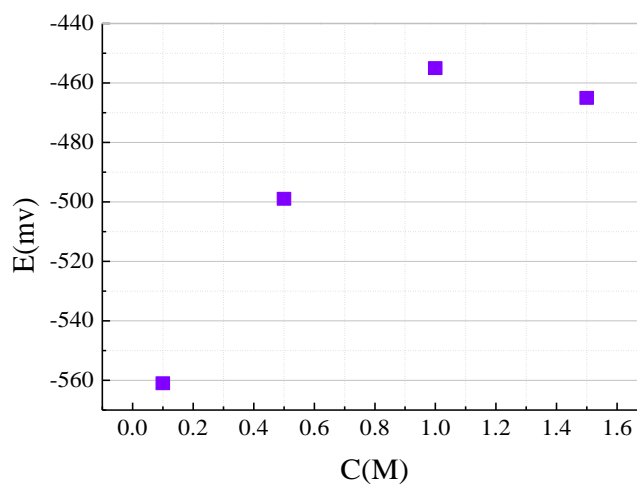


Figure II.15 : Variation de potentiel en fonction de la concentration.

On remarque que le potentiel augmente en fonction de la concentration, ce qui signifie qu'il y a une formation d'une couche d'un précipité se forme en augmentant la concentration.

II.9. Estimation de l'épaisseur du précipité:

Le temps d'immersion du métal dans la solution objet de notre étude a été choisie d'une façon à obtenir une ration d'une couche plus au moins détectable par impédance-métrie électrochimique, après un certain nombre d'essais, la capacité totale a été mesurée chaque heure pendant une période de 30 min.

II.10. Interface Métal solution:

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution, il se produit une distribution de charges à l'interface qui dépend de nombreux paramètres entre autres:

- ✓ Propriétés électroniques du métal.
- ✓ Adsorption de molécules d'eau.
- ✓ Chimisorption d'anions.
- ✓ Chimisorption de molécules organiques.

II.11. Double couche électrochimique:

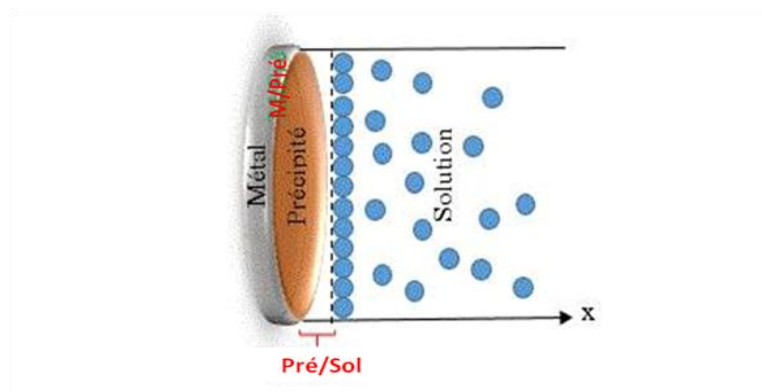


Figure II.16 : Schématisation de l'interface métal/solution.

II.12. Analogie électrique de l'interface métal/solution:

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association en série de trois capacités à savoir: la capacité de l'interface métal/précipité, l'interface précipité/précipité et l'interface précipité/solution.

Ces trois capacités sont en parallèles avec la résistance de transfert de charge R_{tc} le tout étant en série avec la résistance de solution R_s (figure II.17).

La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

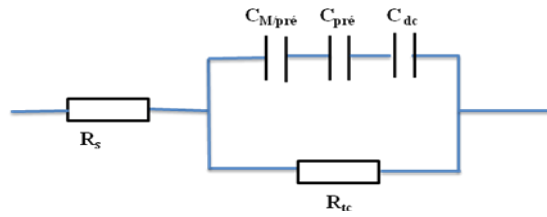


Figure II.17 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considéré comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (II.22) suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (\text{II.21})$$

Avec :

$C_{M/pré}$: Capacité de l'interface métal/précipité est généralement négligeable.

$C_{pré}$: Capacité de la couche du précipité.

C_{dc} : Capacité de l'interface précipité/solution (appelée aussi double couche diélectrique ou capacité de Helmholtz).

D'après la littérature scientifique, la valeur de la capacité de la double couche diélectrique C_{dc} , est compris entre 6.94 et 39.20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ces valeurs sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité ce qui permet d'écrire:

$$C_{pré} \ll C_{dc} \quad (\text{II.22})$$

D'où cette capacité de la double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (II.23) et on obtient:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (\text{II.23})$$

Le précipité peut être décrit par un circuit électrique équivalent, figure II.18.

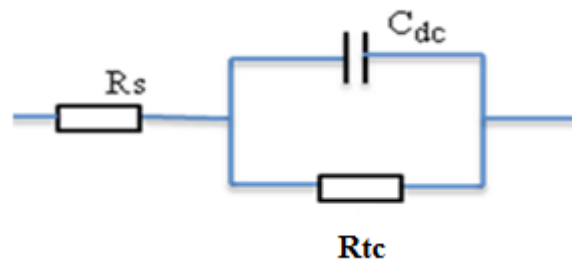


Figure II.18 : Schéma électrique simplifié équivalent de l'interface métal/solution.

La valeur de la capacité totale équivalente C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous donne l'impédance équivalente du précipité. L'impédance du circuit illustré dans la figure II.18 est donnée par :

$$\frac{1}{Z_{\acute{e}q}} = \frac{1}{R_p} + i\omega C = \frac{1+i\omega R_p C}{R_p} \quad (\text{II.24})$$

$$Z_{\acute{e}q} = \frac{R_p}{1+i\omega R_p C} \quad (\text{II.25})$$

Prenant R_s en considération:

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_p}{1+i\omega R_p C} \quad (\text{II.26})$$

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_p(1-i\omega R_p C)}{(1+i\omega R_p C)(1-i\omega R_p C)} \quad (\text{II.27})$$

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_p(1-i\omega R_p C)}{(1+\omega R_p C)^2} \quad (\text{II.28})$$

Les parties réelles et imaginaires de cette impédance sont données par :

$$Z_r = R_s + \frac{R_p}{(1+\omega R_p C)^2} \quad (\text{II.29})$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_p^2}{(1+\omega R_p C)^2} \quad (\text{II.30})$$

A haute fréquence on a :

$$(\omega R_p C)^2 \gg 1 \quad (\text{II.31})$$

D'où on peut obtenir la capacité à partir de la relation de l'impédance imaginaire équations (II.30).

$$Z_{im} = -\frac{1}{\omega C} \quad (\text{II.32})$$

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (\text{II.33})$$

La valeur de la capacité équivalente totale C est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante :

$$\log Z_{\epsilon q} = f(\log f) \quad (\text{II.34})$$

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être estimée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation (II.35) suivante:

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \quad (\text{II.35})$$

Avec:

d : Epaisseur de la couche du précipité

ϵ : Constant diélectrique d'acide sulfurique (32.4).

ϵ_0 : Primitivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹).

S : Partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (0.07302 cm²).

Le tracé de la relation (II.33) au début d'immersion de l'électrode dans la solution est représenté dans la figure II.19

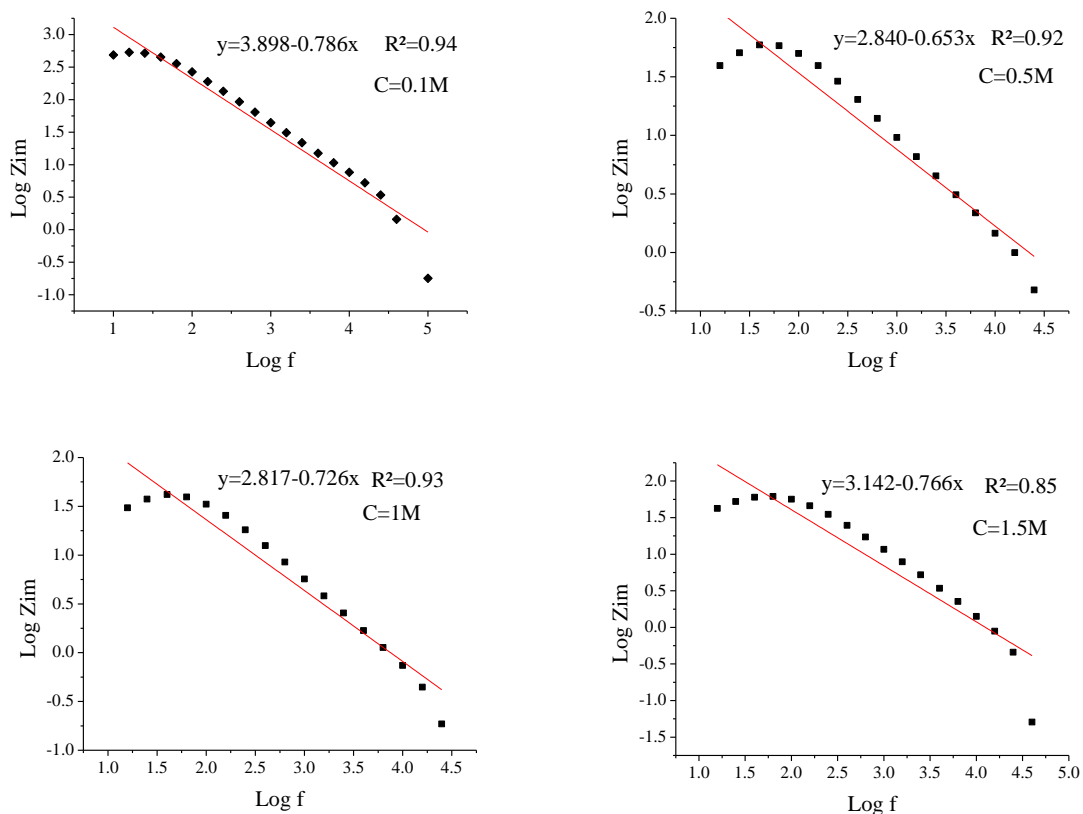


Figure II.19 : Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au début d'immersion (échelle logarithmique).

Le tableau II.12 regroupe quelques paramètres extraits du fitting des courbes

$$\log Z_{im} = f(\log f).$$

Tableau II.12: Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{im} = f(\log f)$.

C(M)	Equation	R ²	C (F)	E%	d (nm)
0.1	$y = 3.898 - 0.786x$	0.94	$1.470 \cdot 10^{-6}$	4.34	1.42
0.5	$y = 2.840 - 0.653x$	0.92	$16.806 \cdot 10^{-6}$	4.65	0.125
1	$y = 2.817 - 0.726x$	0.93	$17.720 \cdot 10^{-6}$	4.88	0.118
1.5	$y = 3.142 - 0.766x$	0.85	$8.384 \cdot 10^{-6}$	7.50	0.250

E % : représente l'erreur absolue.

D'une façon générale on remarque que l'épaisseur augmenté en fonction de la concentration

On reproduit les mêmes étapes pour la température.

II.13. Calcul de l'impédance:

La totalité des courbes d'impédance obtenues sont représentées en figure II.20

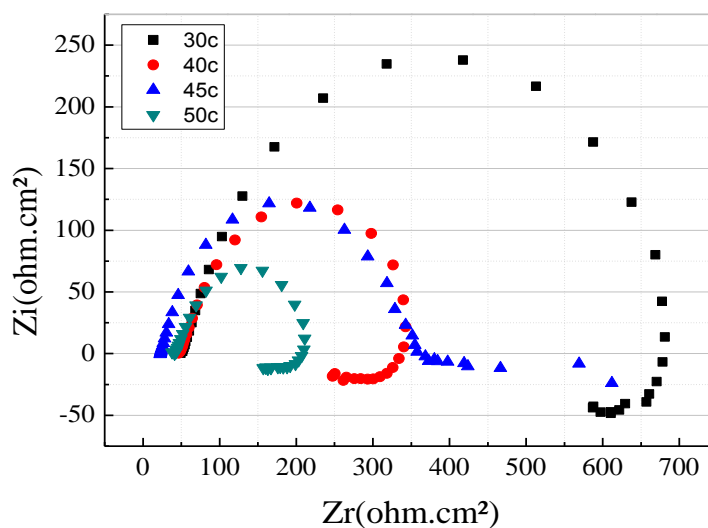


Figure II.20 : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents températures en circuit ouvert.

Le tableau suivant représente quelque paramètre électrochimique des spectres d'impédance électrochimique:

Tableau II.13 : Paramètres électrochimiques tirés de SIE (figure II.20).

T(K)	$E_{\text{éq}}$ (mV)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dc} (F)
303	-540	54.14	637.9	$9.97 \cdot 10^{-6}$	$0.72 \cdot 10^{-6}$
313	-540	50.61	308.7	$8.14 \cdot 10^{-6}$	$0.59 \cdot 10^{-6}$
318	-539	23.62	320.3	$7.85 \cdot 10^{-6}$	$0.57 \cdot 10^{-6}$
323	-550	43.90	175.4	$9.07 \cdot 10^{-6}$	$0.66 \cdot 10^{-6}$

Le tracé de la relation (II.34) au début d'immersion de l'électrode dans la solution est représenté dans la figure II.21

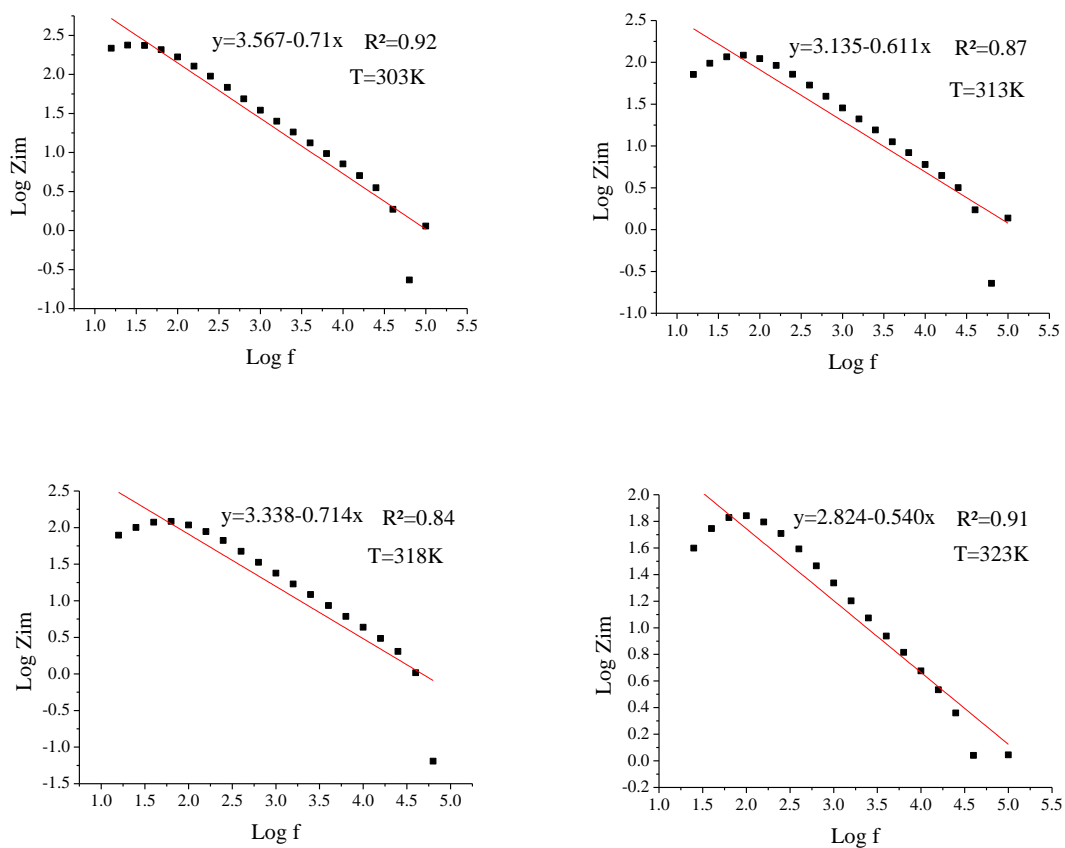


Figure II.21 : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différentes temps d'immersion en circuit ouvert.

Le tableau suivant regroupe quelques paramètres extraits du fitting des courbes

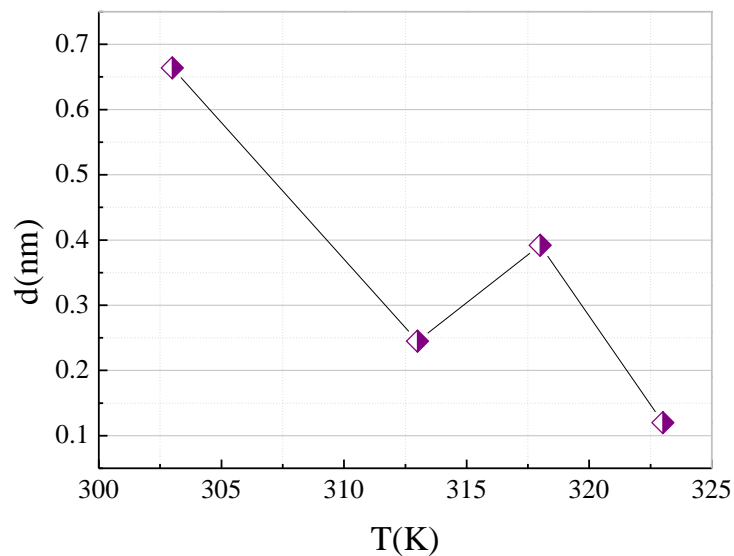
$$\log Z_{\text{im}} = f(\log f)$$

Tableau II.14 : Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{im} = f(\log f)$.

T(K)	Equation	R ²	C (F)	E%	d (nm)
303	$y = 3.567 - 0.71x$	0.92	$3.151 \cdot 10^{-6}$	4.5	0.664
313	$y = 3.135 - 0.611x$	0.87	$8.520 \cdot 10^{-6}$	5.34	0.245
318	$y = 3.338 - 0.714x$	0.84	$5.339 \cdot 10^{-6}$	7.284	0.392
323	$y = 2.824 - 0.540x$	0.91	$1.743 \cdot 10^{-5}$	4.072	0.120

E % : représente l'erreur absolue.

Le tracé de diamètre en fonction de la température:

**Figure II.22** : Variation de diamètre en fonction de la température.

Selon la courbe précédente on remarque que le diamètre se varie inversement avec la température du milieu étudié (lorsque la température augmente l'épaisseur se démunie) sauf que pour la troisième mesure (T= 318 K). On peut attribuer cette variation à l'influence de la température.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail se focalise sur l'étude de comportement électrochimique de l'acier au carbone XC70 sous l'effet de la température et de la concentration en milieu acide sulfurique.

Nous avons débuté notre manuscrit par un bref rappel sur les différents types de corrosion qui peuvent affecter les aciers, ainsi que les méthodes et les outils existants pour évaluer l'endommagement par corrosion.

Pour déterminer la cinétique du phénomène de corrosion, des méthodes basées essentiellement sur l'étude électrochimique telles que la potentiocinétique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été employées afin de suivre ce phénomène. Sous l'effet des deux paramètres: Concentration et température.

En premier temps et par suivie cinétique, on a tracé les branches de Tafel anodique et cathodique à partir des courbes de polarisations pour différentes concentrations et températures et calculer les paramètres cinétiques.

Par la suite, les données électrochimiques tirées à partir des testes électrochimiques peuvent être adaptées par le modèle de Langmuir. Selon ce modèle, la concentration de l'acide est proportionnelle au taux de recouvrement ce qu'est confirmé par les résultats calculés dans le chapitre des résultats et discussion.

A partir du modèle de Clapeyron on a calculée la chaleur d'adsorption et certain nombre de paramètres peuvent être obtenus est évalués en se basant sur la mesure de l'énergie d'activation et l'enthalpie de dissolution et l'entropie.

La dépendance de type Arrhenius entre le courant de la dissolution d'un acier au carbone et la température, nous permettra de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de la dissolution de l'acier à différentes températures en milieu acide sulfurique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour l'estimation de l'épaisseur des films formés par précipitation des sels insolubles,

En vue des différentes résultats obtenues lors de ce travail, on a conclu que

- ✓ L'augmentation de la vitesse de corrosion est proportionnelle à la concentration et à la température du milieu.

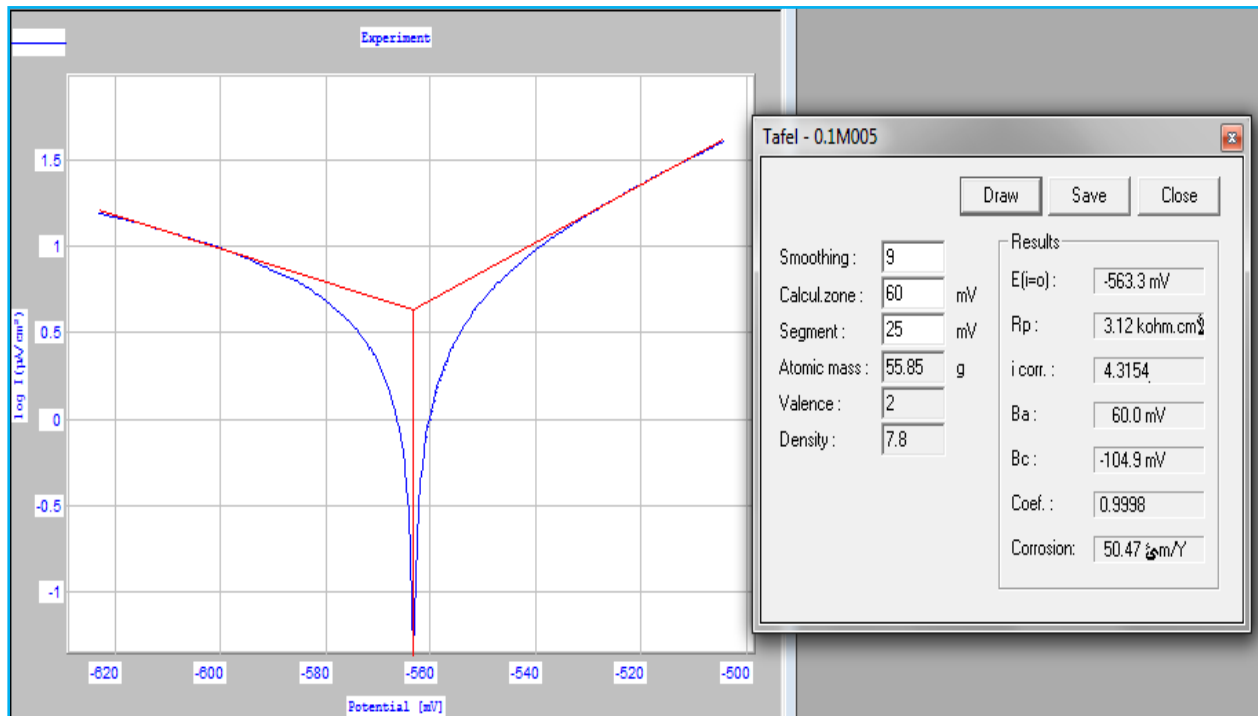
- ✓ Le comportement électrochimique de l'acier au carbone XC70 se varie lorsque le milieu acide (H_2SO_4) est subit à des concentrations (0.1;0.5;1,1.5) M et des températures (303;313;318;323) K pendant une heure.
- ✓ Diminution de l'épaisseur de film formé est souvent accompagnée par une croissance de la concentration et la température.

ANNEXE

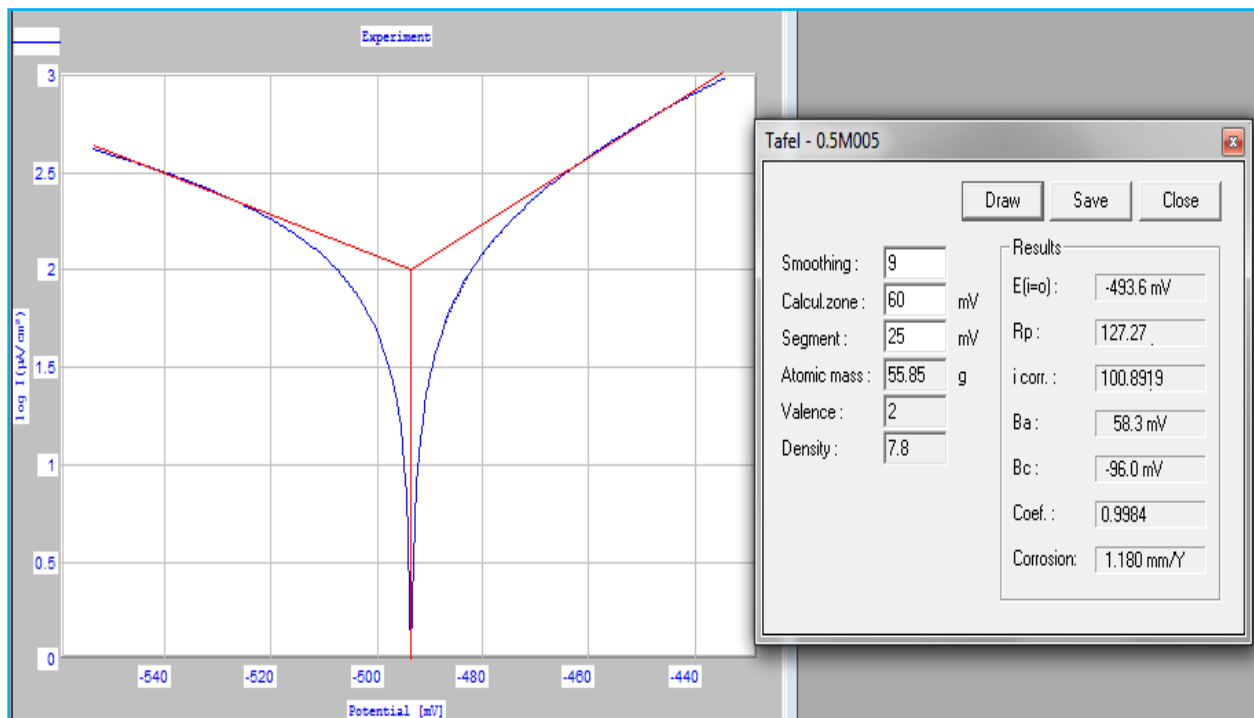
Annexe 1

1. Courbes de Tafel pour l'acier XC70 en fonction de la concentration:

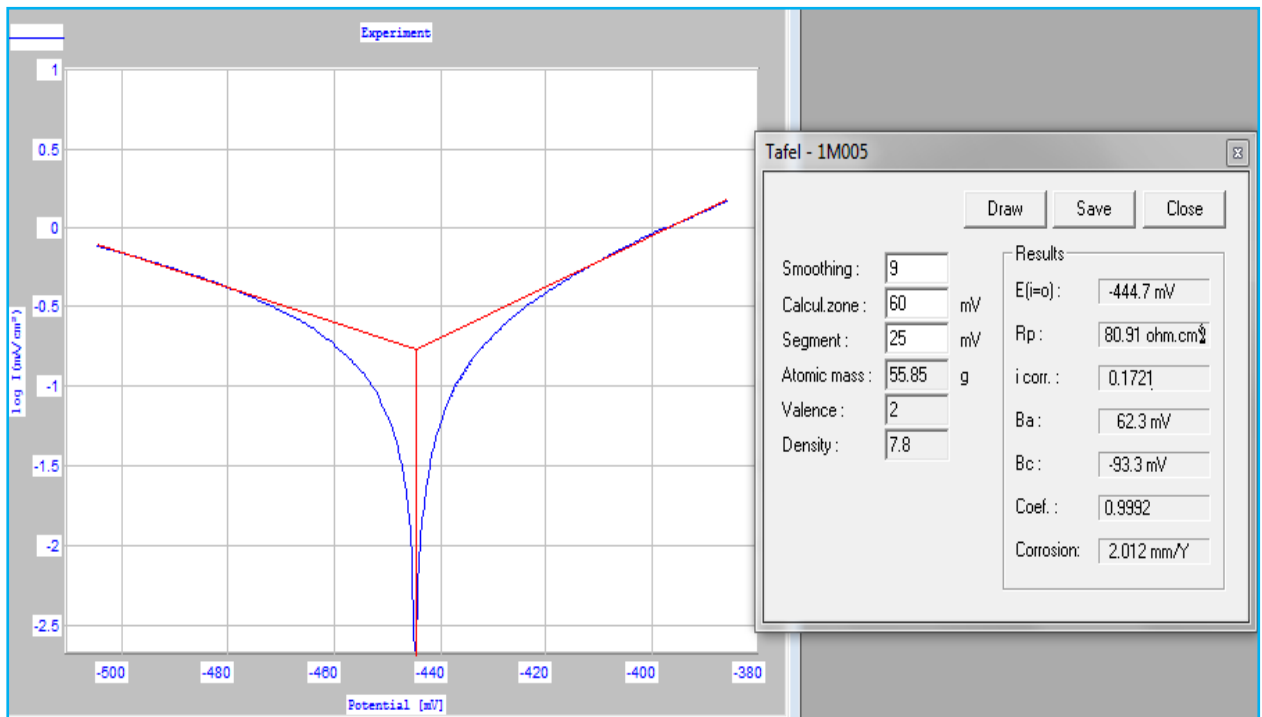
1.1. Courbes de Tafel pour 0.1 M de H₂SO₄:



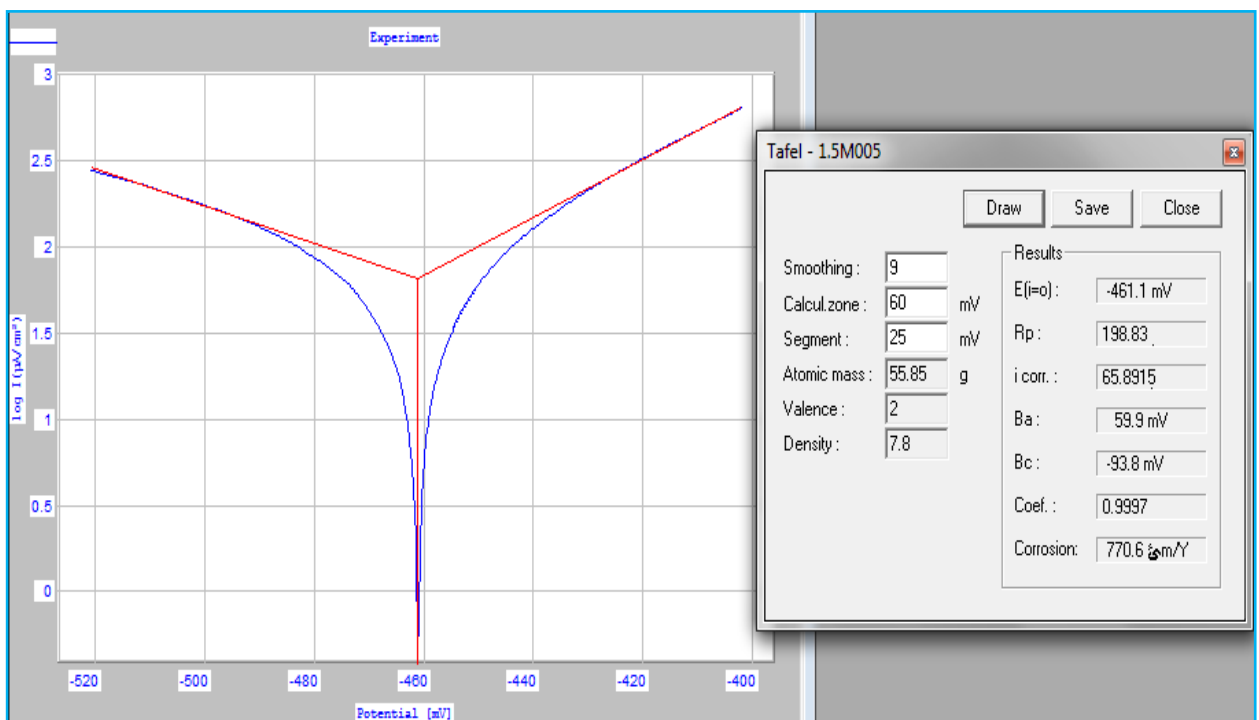
1.2. Courbes de Tafel pour 0.5 M de H₂SO₄:



1.3. Courbes de Tafel pour 1 M de H₂SO₄:

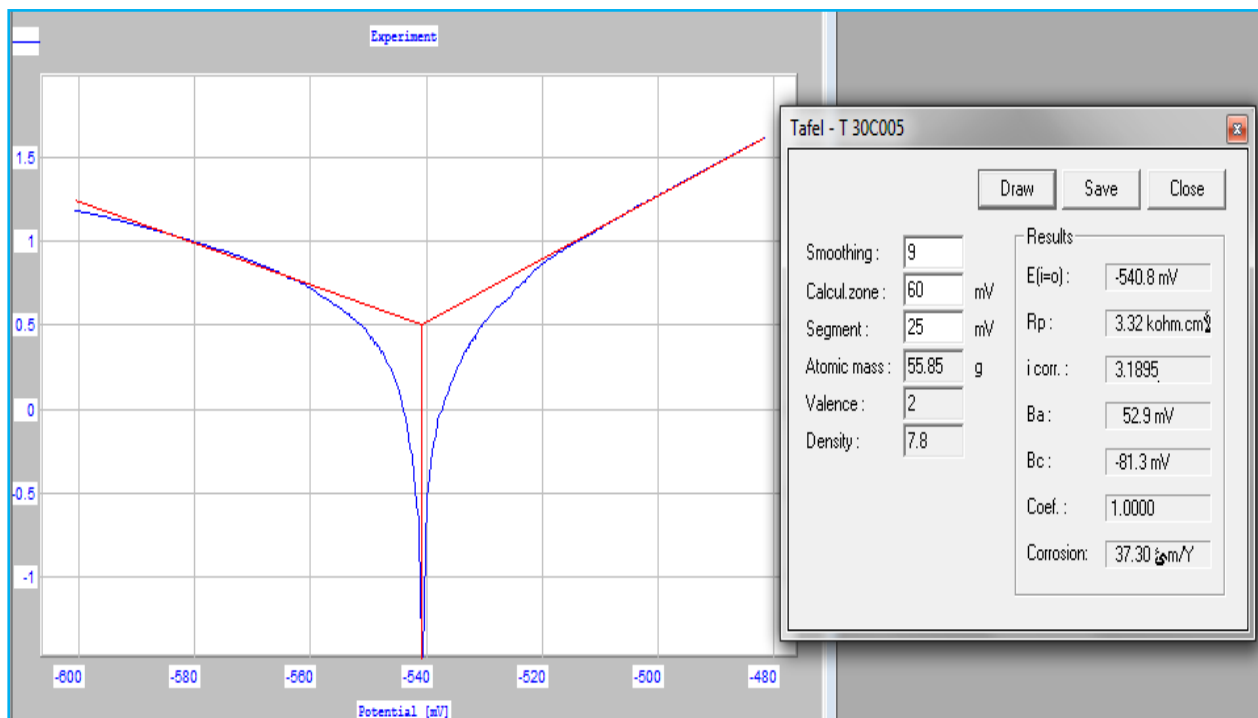


1.4. Courbes de Tafel pour 1.5 de M H₂SO₄:

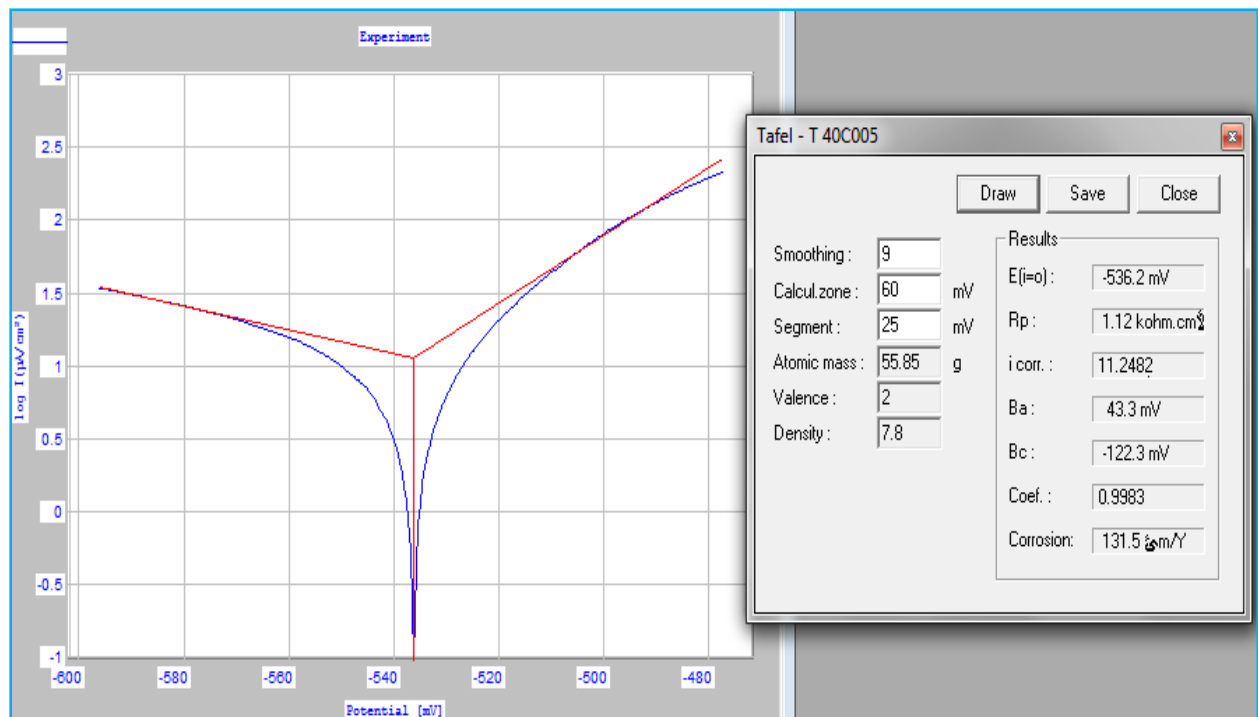


2. Courbes de Tafel pour l'acier XC70 en fonction de la température :

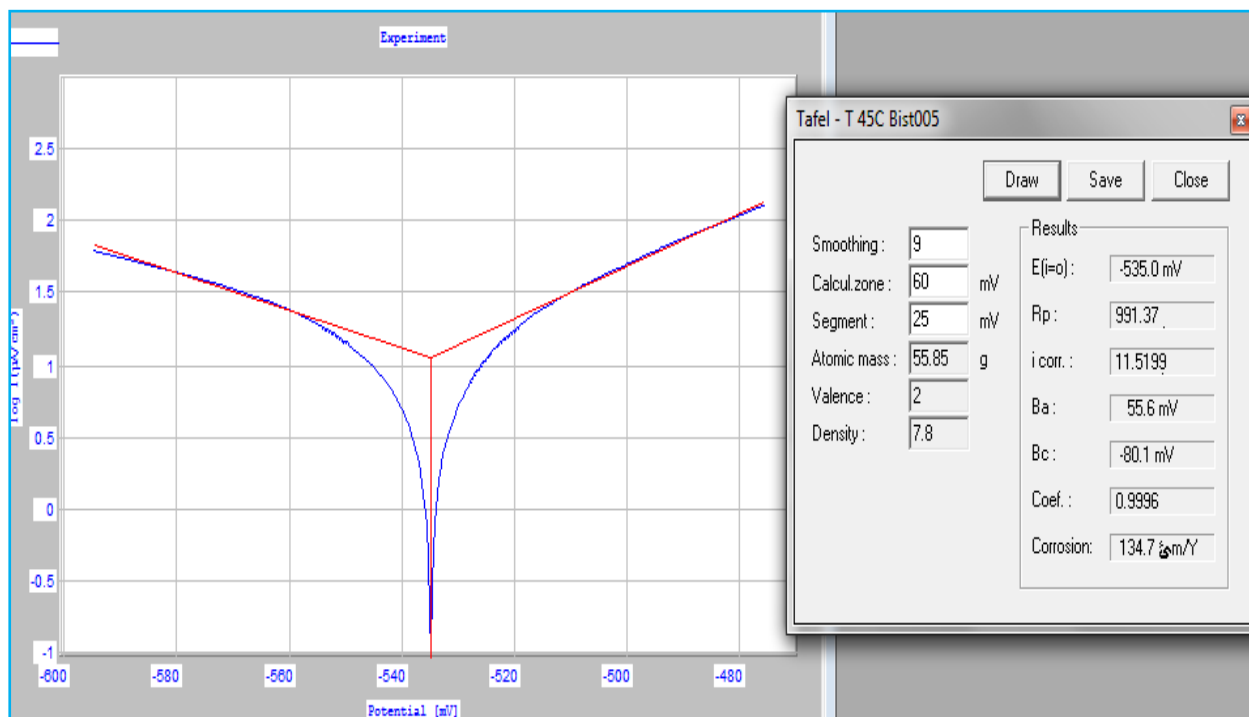
2.1. Courbes de Tafel pour T= 303 K:



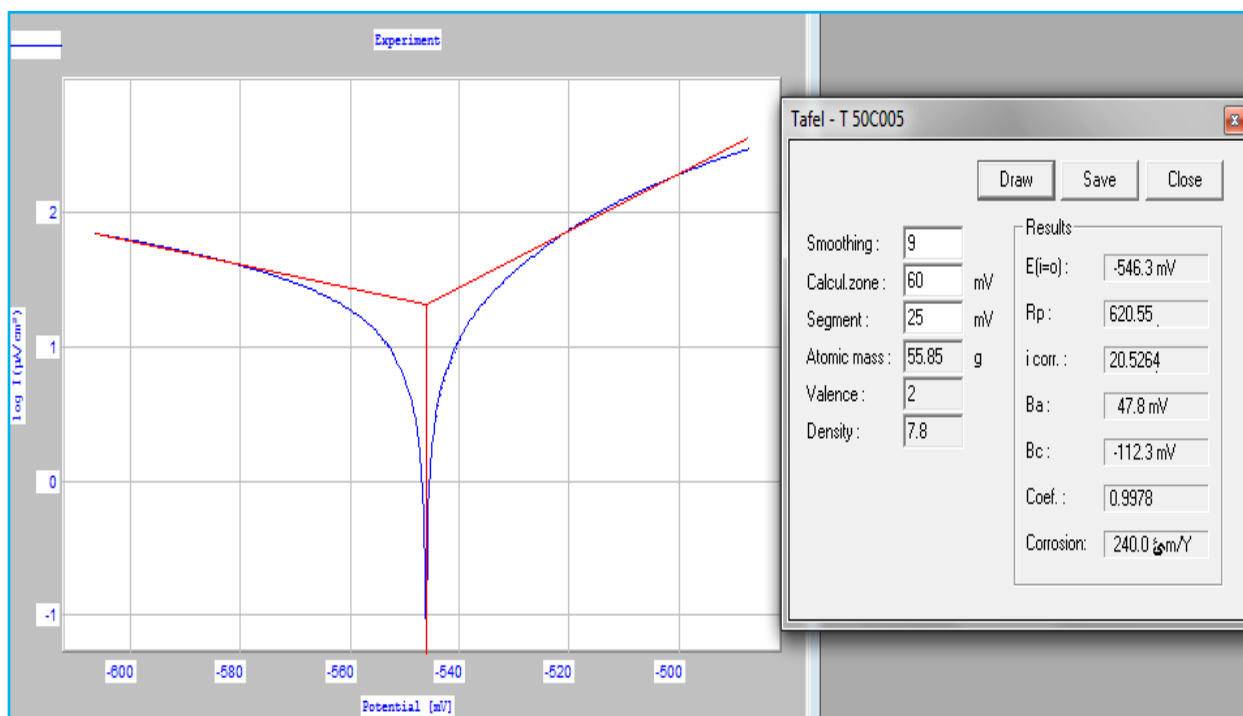
2.2. Courbes de Tafel pour T= 313 K:



2.3. Courbes de Tafel pour T= 318 K:

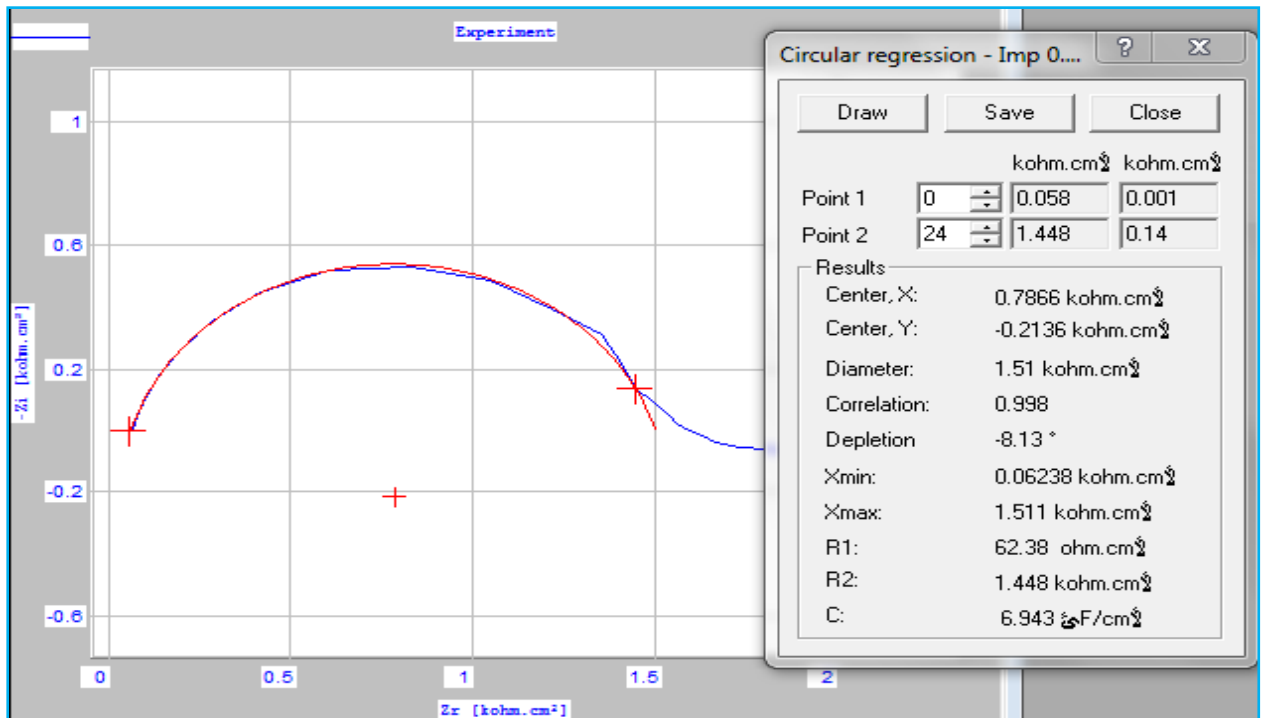


2.4. Courbes de Tafel pour T= 323 K:

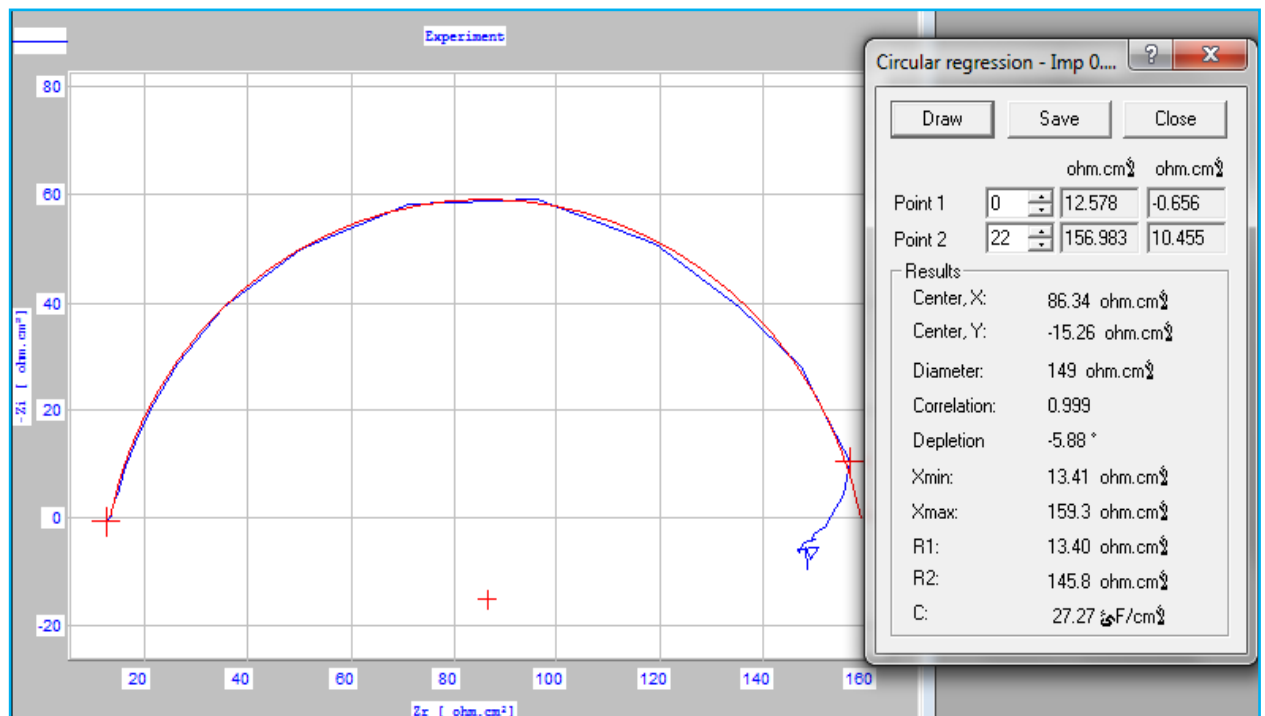


3. Courbes d'impédance "Nyquist" pour l'acier XC70 en fonction de la concentration:

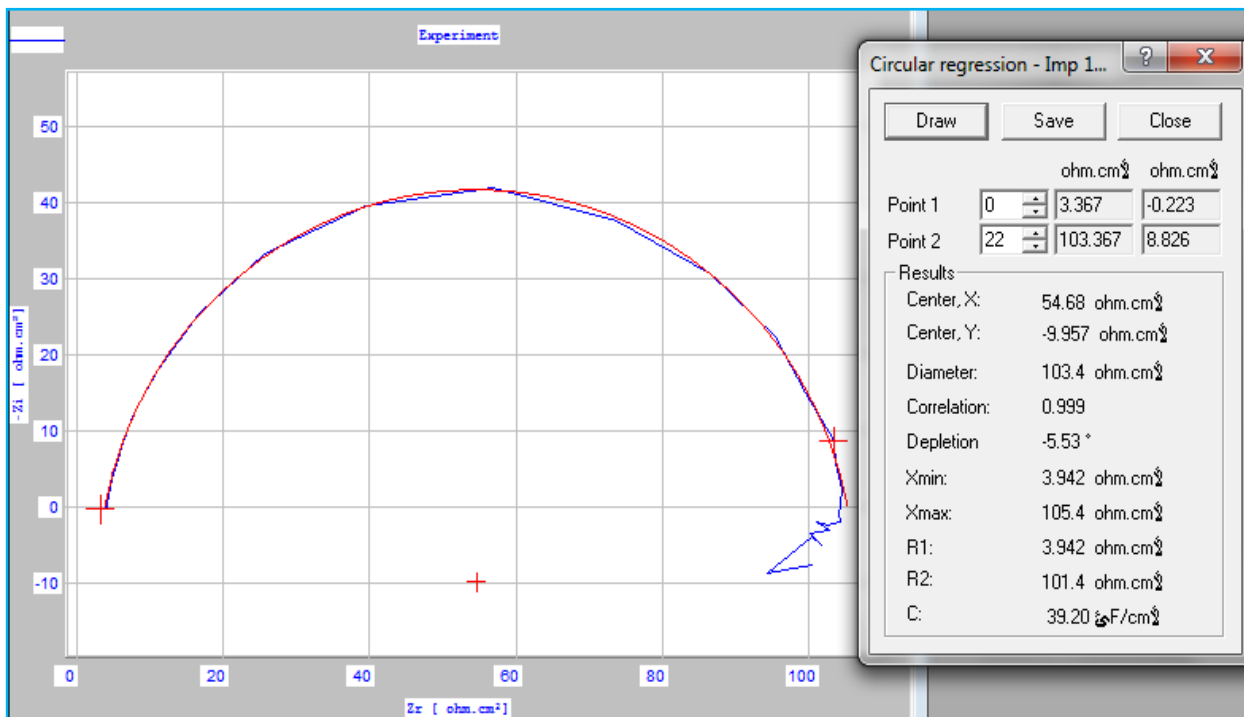
3.1. Courbes d'impédance pour 0.1 de M H2SO4:



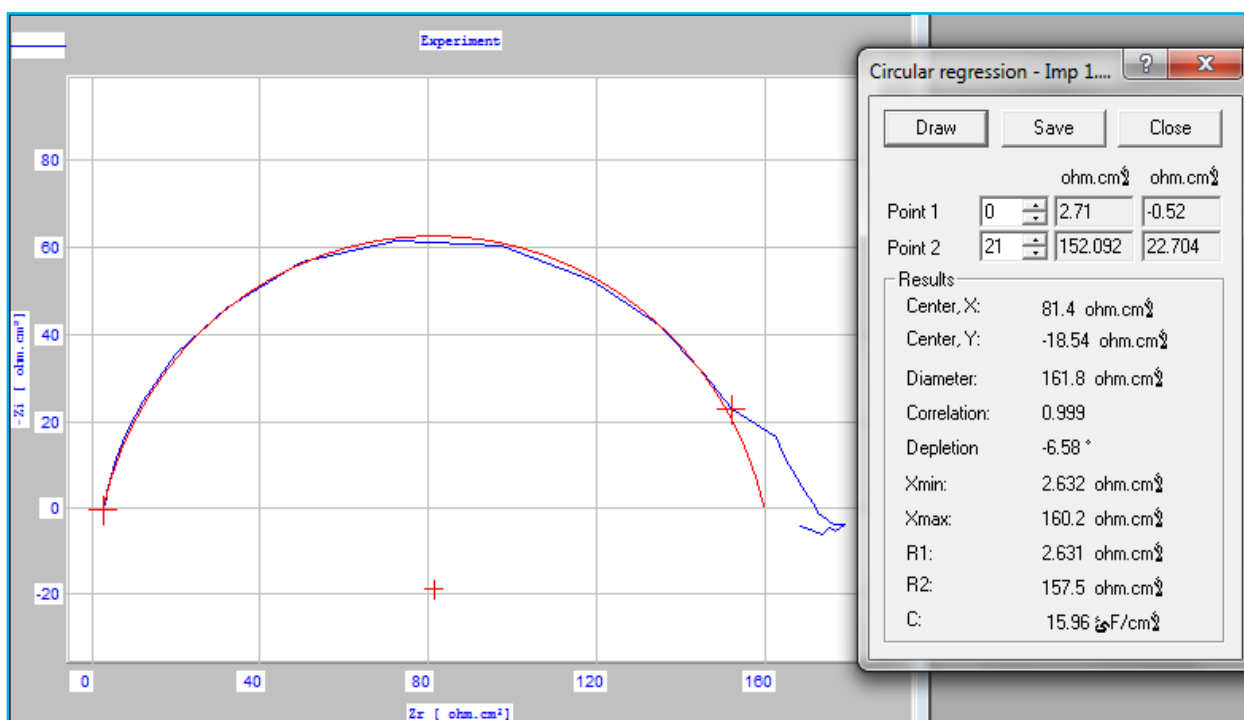
3.2. Courbes d'impédance pour 0.5 de M H2SO4:



3.3. Courbes d'impédance pour 1 de M H2SO4:

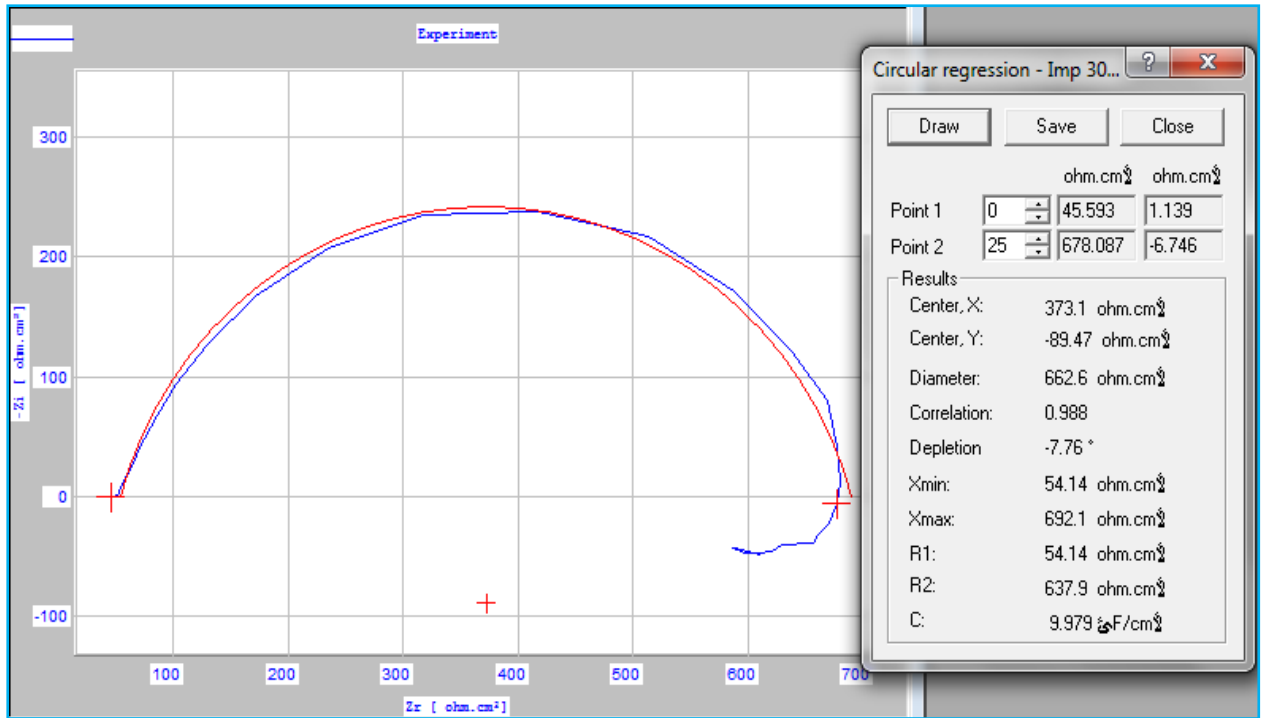


3.4. Courbes d'impédance pour 1.5 de M H2SO4:



4. Courbes d'impédance "Nyquist" pour l'acier XC70 en fonction de la température :

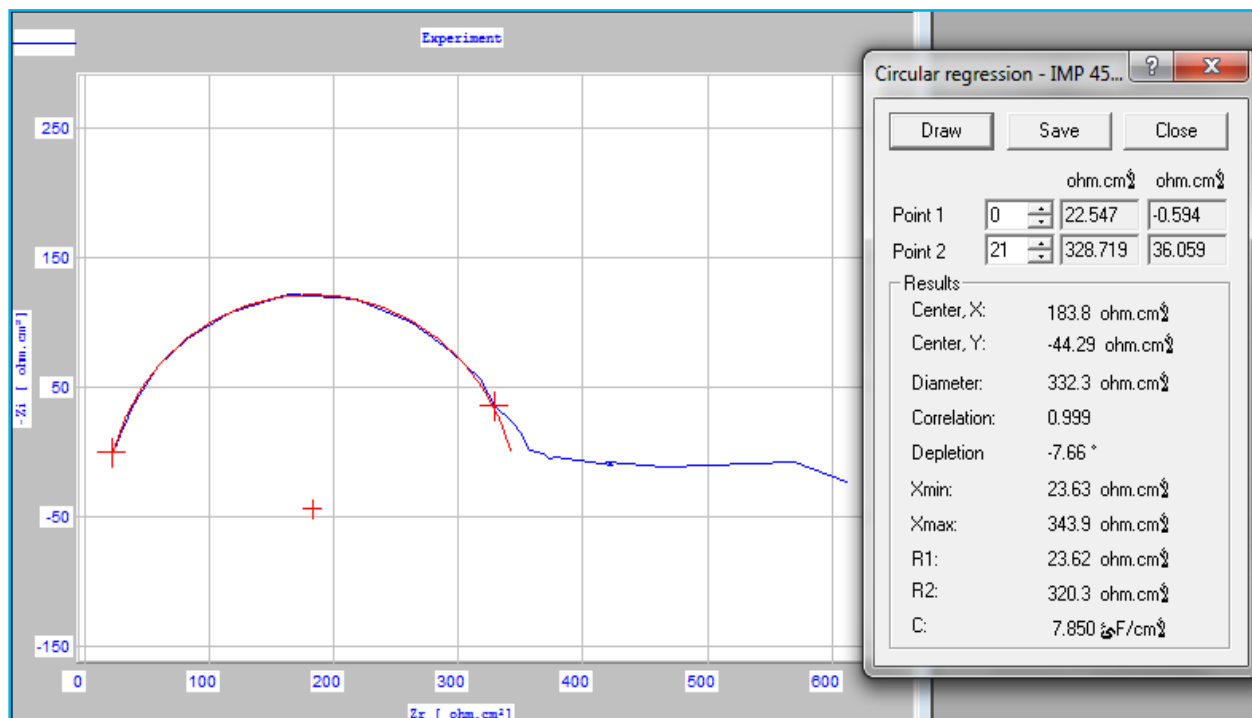
4.1. Courbes d'impédance pour T= 303 K:



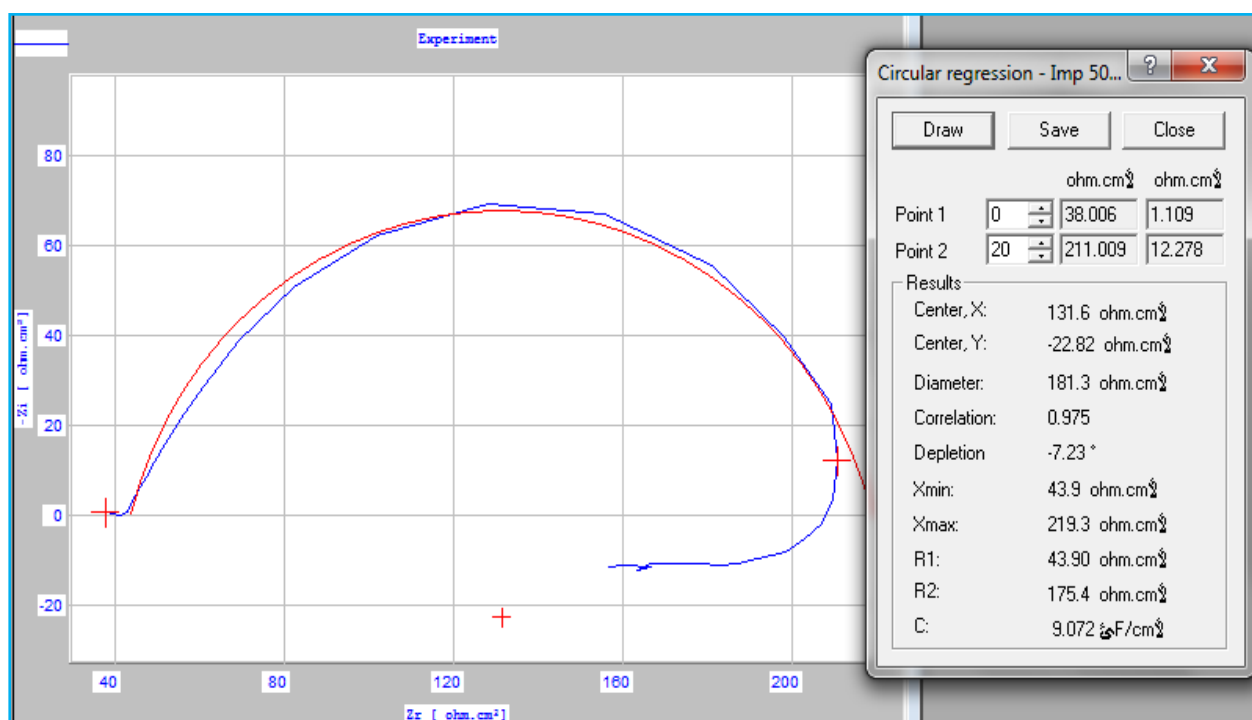
4.2. Courbes d'impédance pour T= 313 K:



4.3. Courbes d'impédance pour T= 318 K:



4.4. Courbes d'impédance pour T= 323 K:



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] : Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5.
- [2] : S. Bensaada, Corrosion, page 6-7.
- [3] : Jacques LECONTE, Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A, page 830.
- [4] : Pr. T. Lanez, Cours de corrosion, Université Kasdi Merbah - Ouargla- Faculté des sciences, 2010, page 1.
- [5] : KHOUKHI Faiza, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), Thèse de Magistère, 2008.
- [6]: C. Manfredi, J.L. Otegui, Failures by SCC in buried pipelines, Engineering Failure Analysis 9 (2002) 495–509, ELSIVIER, 2002.
- [7] : Jacques LECONTE, Tuyauteries : Protection contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique, A 830.
- [8] : Sandrine PAYAN, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUX I, 2001.
- [9] : Bernard TRÉMILLON et Gérard DURAND, Électrochimie lois régissant les processus, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 1 604.
- [10]: Claude GABRIELLI et Hisasi TAKENOUTI, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, Techniques stationnaires, COR 810.
- [11] : Imane ICHCHOU, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Université Abou Bakr Belkaid, page 27.
- [12] : Mendibide (2003). Caractérisation de revêtements PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, page 43.
- [13] : Ben Ali Ahmed, Synthèse et caractérisation électrochimique du poly-pyrrole, Université M'hamed bougara Boumerdes, 2009, page 32-33-34-35-36-37.
- [14]: Philip A. Schweitzer, Fundamentals of CORROSION Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010, page 120.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ الكربوني من النوع XC70 في محلول حمض الكبريت مع التغيير في تركيز الوسط الحمضي و درجة حرارة الوسط من خلال هذه الدراسة تمكنا من حساب عدة قياسات مثل كمون التآكل و شدة التيار... وذلك باستعمال استكمال مستقيمات تافل تم حساب سرعة تآكل الفولاذ في وسط حمضي.

طريقة قياس السماكة تتمثل في قياس استجابة المعدن التي تتم بتعديل السعة الجيبية و فقا لقدرة فرق الكمون المنخفضة بدلالة التردد. هذه التقنية تسمح بتقدير سمك راسب كبريتات الحديد المتشكل على سطح المعدن XC70.

الكلمات المفتاحية : تآكل، الفولاذ الكربوني، حمض الكبريت، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، تأثير درجة الحرارة.

RESUME:

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique de l'acier au carbone XC70 sous l'effet de la température et la concentration dans l'acide sulfurique à des concentrations prédéfinies. À partir de cette étude un certain nombre des paramètres peuvent être obtenus.

La méthode de mesure de la loi de Tafel consiste à mesurer la vitesse de corrosion de métal en milieu acide.

La méthode de mesure de l'épaisseur de la couche du sulfate de fer formée au cours de la déposition de sels, consiste à mesurer la réponse de métal, sur lequel la déposition aura lieu, face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

MOTS- CLES: corrosion, acier au carbone, acide sulfurique, l'effet de température et spectroscopie d'impédance électrochimique.