

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université d'El OUED

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés



Mémoire

Pour l'Obtention du diplôme de Master en Génie Chimique

Présenté par : KIR Iman

THEME

**Étude de l'influence du traitement thermique sur la
dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu
aqueux**

Soutenu le 22/06/2014

Devant le jury composé de:

M. A. BOUGHEZAL

Président

M.A. AUniv. 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

Année universitaire:2013/2014

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation et technologies des ressources sahariennes "VTRS" Université d'El-oued.

Je remercie vivement *Mr. Touhami LANEZ*, professeur à l'université d'EL OUED et directeur du laboratoire VTRS pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour ses conseils, et merci pour l'encadrement.

Mes vifs remerciements *Halem Noura* pour coopérer avec nous dans la réalisation de ce travail parfaitement.

Je remercie aussi *Mr. Nacer CHAABIA* Maitre assistant à l'université d'El Oued pour coopérer avec nous afin de compléter ce travail et pour ses observations et conseils.

Ma gratitude et profonde considération s'adressent à *M. A. BOUGHÉZAL* Maitre assistant à l'université d'El Oued. Pour l'honneur qu'il me faire en acceptant d'examiner ce travail.

Je tenais également à remercier *Mr Ali Tliba*, responsable de laboratoire VTRS, qui a toujours répondu présent pour intervenir dans mon travail.

Pour finir, je tiens a remercier du fond du cœur ma famille qui n'ont cesse de m'encourager tout au long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour moi.

الملخص

موضوع العمل في هذا المشروع يتعلق بدراسة تأثير المعالجة الحرارية على الانحلال الأيوني للكربون الصلب في الوسط المائي .

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحديد، من وجهة نظر المقارنة، سلوك التآكل في الفولاذ XC70 في وسط حمضي قبل وبعد المعالجة الحرارية في درجات حرارة تتراوح بين 200، 300، 400، 500 درجة مئوية لمدة 30، 60، 90 و 120 دقيقة.

الكلمات المفتاحية : المعالجة الحرارية؛ التآكل؛ العوامل المعدنية؛ الفولاذ.

RESUME

Le thème entrepris dans ce projet consiste en une étude de l'effet du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux.

L'objectif principal de ce projet est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion dans un milieu aqueux d'un acier au carbone après et avant traitement thermique à température allant de 200, 300, 400, 500° C pendant un temps de 30, 60, 90 et 120 min.

MOTS CLES: Traitement thermique; corrosion; facteurs métallurgiques; acier ou carbone.

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion des métaux est, dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement. Le matériau dont est fait le métal n'est pas le seul facteur conditionnant la vitesse du processus de la corrosion, puisque la forme du métal et les traitements subis (mise en forme, soudure vissage) jouent un rôle primordial. 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 uniforme; par piqûres; galvanique; inter granulaire ; par érosion; sélective.....).

Notre travail a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier XC70 utilisés pour l'injection d'eau dans le gisement dans les champs pétroliers du sud Algérien. La technique utilisée est le revenu à des températures inférieures à 500C° afin d'éviter la déformation de la structure de métal. L'influence de revenu sur l'acier est évaluée en se basant sur la mesure de l'énergie d'activation du processus de corrosion et/ou courant de corrosion.

Suivant ce qui précède, ce mémoire est composé de deux chapitres:

- ✚ Un premier chapitre qui est consacré aux définitions et notions de bases, qui sont présentées sous forme des généralités.
- ✚ Un deuxième chapitre, qui sera le cœur de notre travail, où les techniques électrochimiques seront appliquées pour étudier le phénomène de corrosion.
- ✚ Ensuite une conclusion clôture notre travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
 Chapitre –I- Etude bibliographique	
I.1. Introduction	2
I.2. Définition de la corrosion	2
I.2.1. Réaction de corrosion	3
I.2.2. Facteurs de la corrosion	3
I.2.4. Différents types de corrosion	3
I.2.4.1. Corrosion uniforme et corrosion localisée	4
I.2.4.2. Corrosion galvanique	4
I.2.4.3. Corrosion par piqûres	5
I.2.4.4. Corrosion caverneuse	6
I.2.4.5. Corrosion inter granulaire	6
I.2.4.6. Corrosion sélective	6
I.2.4.7. Corrosion érosion	7
I.2.4.8. Corrosion sous contrainte	7
I.3. Traitement thermique	7
I.4. Cinétique de la corrosion électrochimique	8
I.4.1. Droites de Tafel	8
I.5. Mesure de la corrosion	10
I.5.1. Méthode par immersion	10
I.5.1.1. Méthode pondérale (perte de poids)	10
I.5.1.2. Méthode analytique	11
I.5.1.2.1. Dosage volumétrique	11
I.5.1.2.2. Méthode ionométrique	12
I.5.2. Méthode électrochimique	12
I.5.2.1. Extrapolation des droites de Tafel	12
I.5.2.2. Résistance électrique de polarisation	13

I.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	14
I.6.1. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	14
I.6.2. Définition de l'impédance	15
I.6.3. Représentation graphique de l'impédance	17
I.6.4. Résistance de la solution	17
I.6.5. La capacité de double couche	17
I.6.6. Résistance de transfert de charges	18

Chapitre –II- Résultats et discussion

II.1. Introduction	19
II.2. Matériel et méthodes	19
II.2.1. Traitement thermique de l'échantillon	19
II.2.2. Préparation de la solution d'acide sulfurique	19
II.2.3. Préparation de l'échantillon de l'acier	19
II.2.4. Polissage	20
II.2.5. Montage électrochimique	20
II.2.6. Mesure de potentiel libre	23
II.2.7. Courbe de polarisation	23
II.2.8. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique	23
II.3. Résultats et discussion	24
II.3.1. Influence de la température de revenu	24
II.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation	26
II.3.1.2. Détermination de l'enthalpie	27
II.3.1.3. Détermination de taux de recouvrement	29
II.3.2. Influence du temps de revenu	30
II.3.3. Calcul de l'impédance électrochimique pour des différents temps de revenu	33
II.3.3.1. Estimation de l'épaisseur du précipité	34
II.3.3.2. Interface Métal solution	34
II.3.3.3. Double couche électrochimique	34
II.3.3.4. Analogie électrique de l'interface métal/solution	35
II.3.3.5. Circuit équivalent	35
II.3.3.6. Mesure de l'épaisseur	37

II.3.4. Calcul de l'épaisseur pour des différentes températures de revenu	38
II.4. Conclusion	42
Conclusion générale	44

Liste des Figures et des Tableaux

Liste de figures

Chapitre –I- Etude bibliographique

Figure I.1: <i>Etapas réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide</i>	2
Figure I.2 : <i>Corrosion uniforme et corrosion localisée</i>	4
Figure I.3: <i>Corrosion galvanique</i>	5
Figure I.4: <i>Corrosion par piqûres</i>	5
Figure I.5: <i>Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint</i>	6
Figure I.6: <i>Types de corrosion sélective</i>	6
Figure I.7: <i>Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau</i>	7
Figure I.8: <i>Courbe Log i en fonction de potentiel E et droite de Tafel (Échelle semi-Log)</i>	9
Figure I.9 : <i>Schéma d'une fonction de transfert</i>	14
Figure I.10: <i>Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une Perturbation sinusoïdale</i>	15
Figure I.11: (1); <i>Diagramme d'impédance correspondant</i> (2); <i>Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge.</i>	15
Figure I.12: <i>Diagramme de l'impédance \bar{Z}</i>	16

Chapitre –II- Résultats et discussion

Figure II.1: <i>Photo de l'électrode d'acier XC70</i>	20
Figure II.2: <i>Dispositif d'un système électrochimique</i>	21

Figure II.3: <i>Cellule électrochimique à trois électrodes</i>	21
Figure II.4: <i>Electrode de travail</i>	22
Figure II.5: <i>Electrode de référence</i>	22
Figure II.6: <i>Electrode d'auxiliaire</i>	23
Figure II.7: <i>Courbe de polarisation $i=f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M</i>	24
Figure II.8 : <i>Courbe de Tafel de l'acier XC70 en fonction de température de revenu pour une période d'une heure</i>	25
Figure II.9: <i>Variation de courant de corrosion en fonction de température de revenu.</i>	26
Figure II.10: <i>Courbe de $(\log i_{cor})$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ pour une période d'une heure</i>	27
Figure II.11: <i>Variation de $\text{Log}(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M.</i>	28
Figure II.12: <i>Courbe les variations de $\frac{T}{\theta}$ en fonction de température de revenu.</i>	30
Figure II.13: <i>Courbe de polarisation $i=f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M</i>	31
Figure II.14: <i>Courbe de Tafel de l'acier XC70 en fonction de temps de revenu à 300°C</i>	31
Figure II.15: <i>Variation courant de corrosion (i_{corr}) en fonction de temps de revenu.</i>	32
Figure II.16: <i>Diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique par un temps de revenu à 300°C.</i>	33
Figure II.17: <i>Schématisation de l'interface métal/solution.</i>	34
Figure II.18: <i>Circuit de Randles de l'interface métal solution étudiée.</i>	35

-
- Figure II.19:** *Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).* 37
- Figure II.20:** *Courbe de variation de diamètre en fonction de temps de revenu.* 38
- Figure II.21:** *Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes température de revenu.* 39
- Figure II.22:** *Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).* 40
- Figure II.23:** *Courbe de variation de diamètre en fonction de température de revenu.* 41

Liste de tableau

Chapitre –I- Etude bibliographique

<i>Tableau I. 1 : Facteurs principaux de la corrosion</i>	3
---	---

Chapitre –II- Résultats et discussion

<i>Tableau II.1: Composition chimique d'acier au carbone XC70</i>	19
<i>Tableau II.2 : Calcul de Tafel pour les variations de température de traitement thermique</i>	25
<i>Tableau II.3: Valeur de l'enthalpie calculée à partir de la relation (II.4)</i>	28
<i>Tableau II.4: Calcul de Tafel pour la variation de temps de traitement thermique</i>	32
<i>Tableau II.5: Paramètres électrochimique de la SIE</i>	34
<i>Tableau II.6: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$</i>	38
<i>Tableau II.7 : Paramètres électrochimique de la SIE</i>	40
<i>Tableau II.8 : Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{im} = f(\log f)$</i>	41

Chapitre -I-

**Etude
bibliographique**

Etude bibliographique

I.1. Introduction:

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène de la réaction électrochimique de corrosion et aux méthodes classiques et modernes de mesure de la vitesse de corrosion.

I.2. Définition de la corrosion:

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement (le milieu). Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [1].

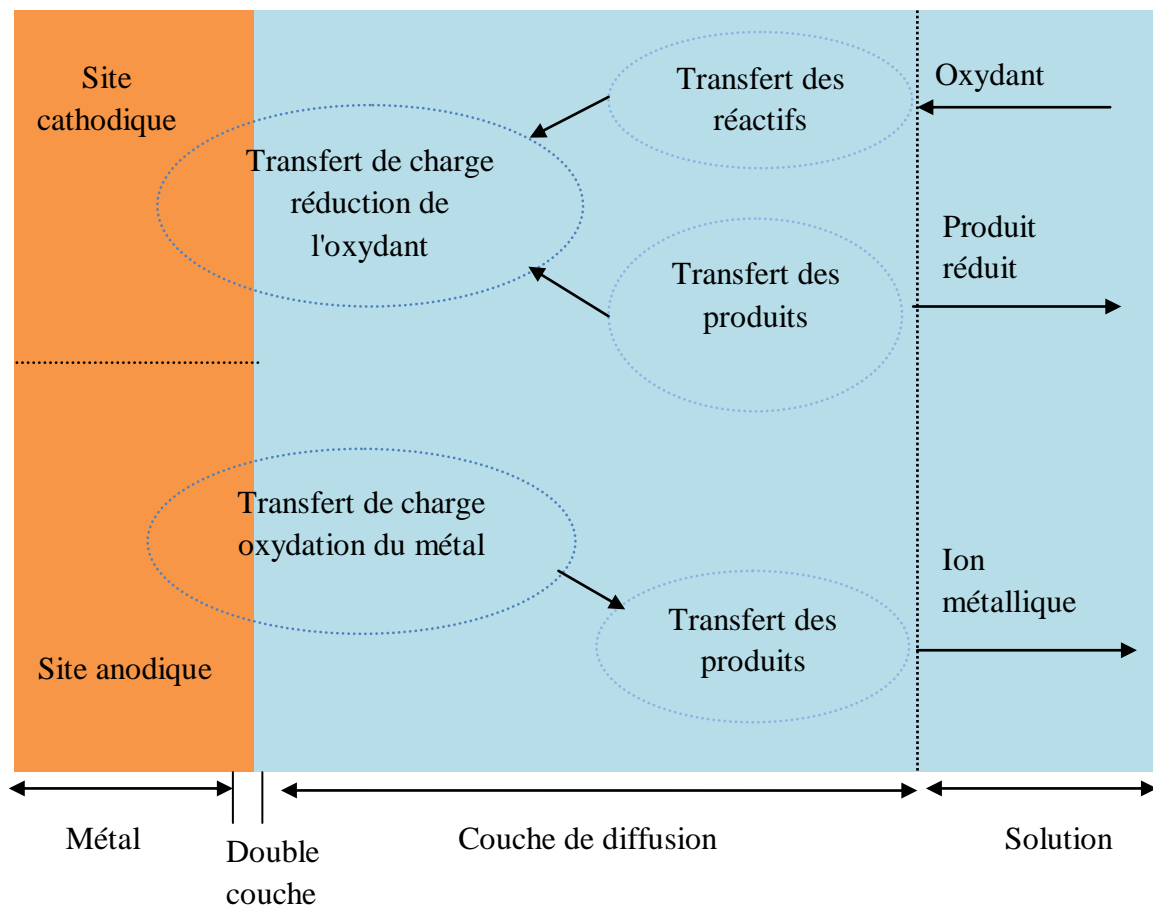
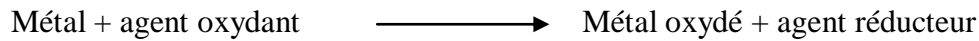


Figure I. 1: Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [2].

I.2.1. Réaction de corrosion:

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réaction d'agent oxydant.



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille, FeOOH [1].

I.2.2. Facteurs de la corrosion:

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I. 1 : Facteurs principaux de la corrosion [3].

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif. ▪ Teneur en oxygène. ▪ pH du milieu. ▪ Température. ▪ Pression. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage. ▪ Procédés d'élaboration. ▪ Impuretés. ▪ Traitement thermique. ▪ Traitement mécanique. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etat de surface. ▪ Forme des pièces. ▪ Emploi d'inhibiteur. ▪ Procédés d'assemblage. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillessement. ▪ Tensions mécaniques. ▪ Modification des revêtements protecteurs.

I.2.4. Différents types de corrosion:

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 :

I.2.4.1. Corrosion uniforme et corrosion localisée:

La figure I.2 représente une réaction relativement uniforme sur toute la surface du métal. On ne distingue pas, les lieux cathodiques et des lieux anodiques. Toute la surface du métal est simultanément cathode et anode, ce type, est appelé corrosion uniforme.

La corrosion localisée est une corrosion qui se déroule dans un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

Pratiquement, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [1].

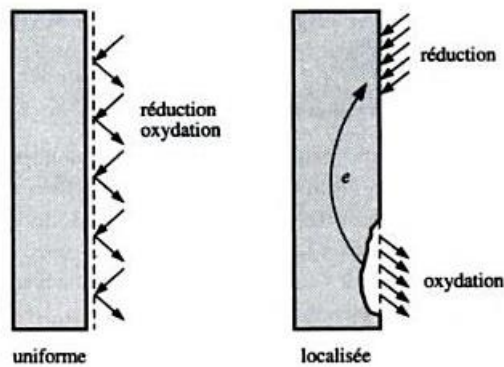


Figure I. 2 : Corrosion uniforme et corrosion localisée [1].

I.2.4.2. Corrosion galvanique:

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte, c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier- laiton, assemblage soudés de différentes natures...).

La figure (I.3) montre un schéma expliquant la corrosion galvanique [4].

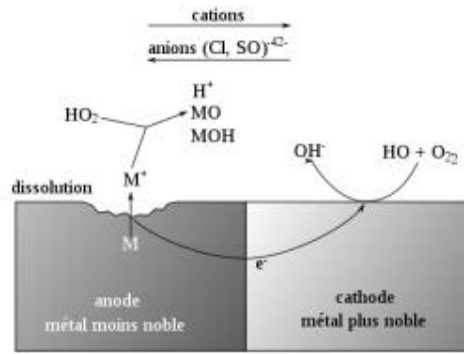


Figure I. 3: Corrosion galvanique [1].

I.2.4.3. Corrosion par piqûres:

La corrosion par piqûres peut se produire en tout point de la surface d'un acier inoxydable exposée à un milieu chloruré. Elle se caractérise par une dissolution très localisée et très rapide de zones de petites dimensions dépassant rarement 1 à 2 mm. La piqûre peut se produire à température ambiante, mais les risques sont très nettement accrus par une augmentation de température. Ils sont aussi accrus par une augmentation de la teneur en ions Cl⁻, par un mauvais état de surface (rayure, amorce d'arc lors du soudage,...etc.). La présence d'oxygène accroît également les risques de piqûres. La figure (I.4) suivante représente un schéma expliquant la corrosion par piqûres [5].

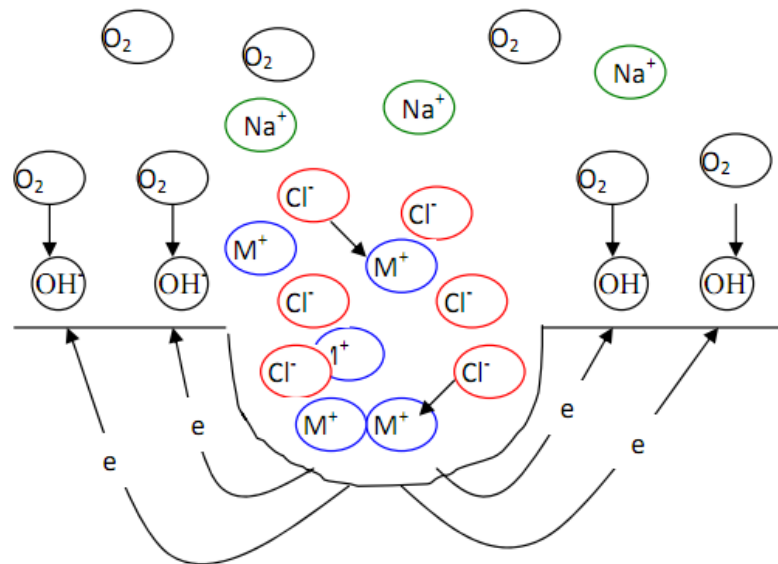


Figure I. 4: Corrosion par piqûres [6]

I.2.4.4. Corrosion caverneuse:

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [1].



Figure I. 5: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [7].

I.2.4.5. Corrosion inter granulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [1].

I.2.4.6. Corrosion sélective:

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [1].

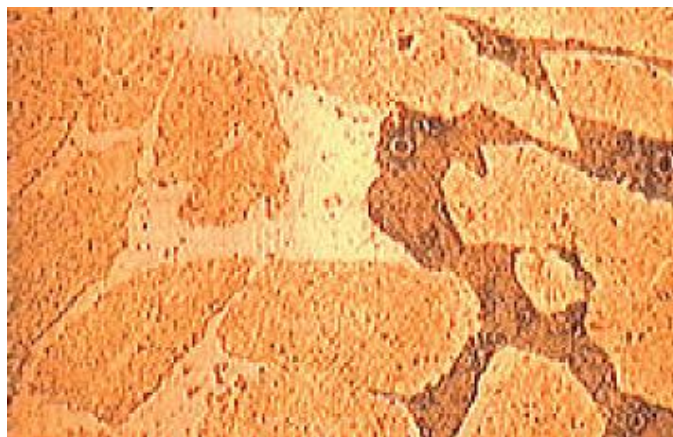


Figure I. 6: Types de corrosion sélective [7].

I.2.4.7. Corrosion érosion:

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [1].



Figure I. 7: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [7].

I.2.4.8. Corrosion sous contrainte:

Par définition, la corrosion sous contrainte est une fissuration du métal, que résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [1].

I.3. Traitement thermique :

Le traitement thermique peut être défini comme étant une conjonction d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux métaux et alliages en état solide, pour obtenir des conditions ou propriétés souhaitées [8].

Pour les métaux, le traitement thermique implique l'augmentation de la température d'un acier ou d'un alliage, très souvent via un profil thermique établi selon un seuil de température défini. Le matériau est ensuite maintenu à température pendant un certain laps de temps, avant d'être généralement refroidi à une vitesse soigneusement contrôlée ou bien par procédé de trempe à une température fixée ou à température ambiante [8].

Aussi, les traitements thermiques peuvent être appliqués pour homogénéiser les alliages en métal coulé ou pour améliorer leur ouvrabilité à chaud, pour assouplir les métaux avant et pendant les opérations de traitement à chaud et à froid, ou pour modifier leur microstructure en vue d'obtenir les propriétés mécaniques requises[8].

Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la chimie superficielle d'un matériau. Cela nécessite la diffusion de carbone, d'azote ou de toute autre substance gazeuse ou solide à travers la couche de la pièce [8].

Ces procédés sont utilisés pour durcir la couche superficielle de la pièce et pour améliorer la résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue.

Les traitements thermiques peuvent être classés en fonction de leur objectif: *Les traitements thermiques qui modifient la microstructure du matériau ou qui modifient la structure de phase afin d'améliorer les propriétés mécaniques* pour des applications spécifiques ou des procédés supplémentaires [8].

I.4. Cinétique de la corrosion électrochimique:

La vitesse d'une réaction de corrosion électrochimique est définie par le nombre d'électrons échangés par unité de temps ou le nombre de coulombs de charges électriques qui circulent par unité de temps. Donc on peut dire que cette vitesse est égale à l'intensité du courant électrique qui circule dans le circuit d'électrolyse et qui est le même à tout instant en tous points du circuit [9].

C'est donc une grandeur mesurable, le nombre d'électrons échangés étant proportionnel à la place de l'intensité ; la densité de courant électrique i par rapport à l'intensité I à la surface S d'électrode ($I= i/S$) [9].

On est ainsi amené à caractériser les réactions de corrosion électrochimiques pouvant se produire avec un système donné par la relation entre l'intensité du courant électrique (ou la densité du courant) et le potentiel par une courbe dite courbe intensité-potentielle $I=f(E)$. Au laboratoire, on peut tracer des courbes «potentiel-densité du courant » à l'aide d'un appareillage approprié (potentiostat). La courbe potentiel-densité du courant, appelée courbe globale, intègre les phénomènes cathodique et anodique et représente l'effet global qui est la somme algébrique des courbes élémentaires [9].

I.4.1. Droites de Tafel:

La détermination du courant électrique de corrosion est possible moyennant un certain nombre d'hypothèses dites hypothèse de Tafel, dans le cas de corrosion uniforme:

- ✓ La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode.

- ✓ Les micro-anodes sont le siège d'une seule surface d'électrode (cm²).
- ✓ Les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation, c'est à dire que les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions d'exponentielles [10].

La cinétique de ces réactions obéit alors à la loi de Tafel :

$$\eta = a + b \log i \quad (I.1)$$

Avec:

η : la surtension.

a et b: constantes dépendantes du système métal/électrolyte.

i: la densité du courant.

En prenant les résultats obtenus dans le paragraphe précédent mais en adoptant un système de coordonnées semi-logarithmiques pour représentation graphique des courbes:

- ✓ Ordonnées algébriques pour les potentiels.
- ✓ Abscisses logarithmiques pour les densités de courant.

La figure(I.8) représente la polarisation logarithmique du métal dans une solution acide [10].

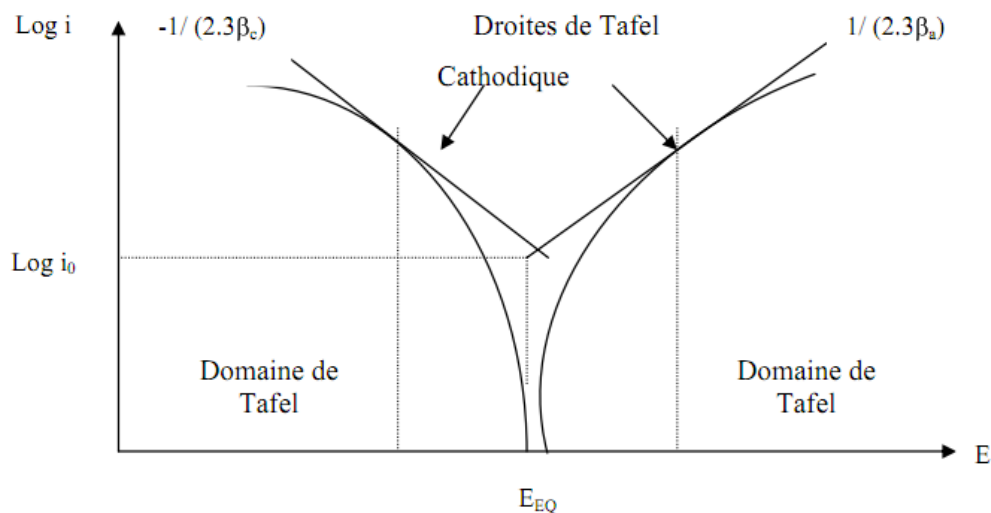


Figure I. 8: Courbe $\text{Log } i$ en fonction de potentiel E et droite de Tafel

(Échelle semi-Log) [7].

I.5. Mesure de la corrosion:

Pour toutes les réactions électrochimiques, la cinétique d'une réaction de corrosion peut être contrôlée, voire limitée par la vitesse d'une des étapes réactionnelles.

- ❖ Corrosion contrôlée par le transfert de charge (électrons) à l'interface métal/solution. C'est le cas par exemple l'électrode du fer se corrodant dans un milieu acide.
- ❖ Corrosion limitée par le transfert de matière (l'oxydant). C'est le cas de l'acier se corrodant dans un milieu aqueux neutre et aéré [7].

Pour déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide, Il existe deux types de méthode expérimentale [7] :

- Méthode par immersion.
- Méthode électrochimique.

I.5.1. Méthode par immersion:

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée, l'analyse de la solution; mesure de volume d'oxygène consommé ou le volume d'hydrogène produit [11].

I.5.1.1. Méthode pondérale (perte de poids):

L'échantillon placé sur un support non métallique, pesé au préalable (P_1), puis plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante. Après une certaine période d'exposition bien définie, l'échantillon est retiré puis nettoyé afin d'éliminer les produits de corrosion. Une fois l'échantillon est bien nettoyé et pesé (P_2), on procède à la mesure de la perte du poids (m) de l'échantillon qui est égale à : $m = P_1 - P_2$ [11].

Le taux de corrosion (vitesse de corrosion) se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps. Ce taux s'exprime par la relation suivante [11]:

$$V_{corr} = 534 * \frac{m}{D.t.A} \quad (I.2)$$

Avec :

V_{corr} : la vitesse de corrosion en [cm^2/Y].

m : les pertes de masse en [mg].

A : la surface de l'électrode en [cm²].

D : la densité de l'acier en [g/cm³].

t : le temps d'exposition en heure [11].

Parmi les avantages de la méthode pondérale, on cite:

- ◆ Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- ◆ Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- ◆ Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers L'analyse de ses produits de corrosion [5].

Pour ses inconvénients, on trouve:

- ◆ Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- ◆ Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- ◆ Elle ne peu pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation [5].

I.5.1.2. Méthode analytique:

La méthode analytique est basée sur la détermination de la concentration du métal dans le milieu corrosif selon un processus analytique, cette concentration est déterminée soit par un dosage volumétrique ou ionométrique [5].

I.5.1.2.1. Dosage volumétrique:

La méthode de dosage volumétrique est basée sur la détermination de la masse de métal dissoute dans le milieu corrosif par dosage avec une solution donnée, les avantages de cette méthode sont:

- ✓ Elle donne des résultats précis.
- ✓ Elle utilise un seul récipient pour le milieu corrosif et un seul échantillon métallique [5].

Tandis que, leurs inconvénients sont :

- Elle exige aussi un temps considérable long pour avoir une différent de concentration entre deux prélèvements successifs de milieu corrosif.
- Risque d'interface lorsque le milieu corrosif contient beaucoup des ions (cas d'eau salée) [5].

I.5.1.2.2. Méthode ionométrique:

De même que la méthode de dosage volumétrique, la concentration du métal qui passe dans le milieu corrosif est déterminée selon la méthode ionométrique par l'analyse d'un échantillon prélevé du milieu corrosif par ionométrique. Les désavantages de la méthode ionométrique:

- Elle exige un temps considérable pour que la concentration des espèces qui passent qui en solution être mesurable.
- Elle utilise pour deux ou trois ions une seul électrode; il ya toujours le risque d'interface.
- Les électrodes utilisées pour cette méthode sont couteuses [12].

I.5.2. Méthode électrochimique:

Les méthodes précédentes, par fois dite "méthodes classiques" ne donnent aucune indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent extrêmement long dans des milieux peu corrosifs. Contrairement, les méthodes électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Dans le cas des réactions qui sont contrôlées par des réactions de transfert de charges, on distingue deux méthodes expérimentales:

- ✓ L'extrapolation des droites de Tafel.
- ✓ Mesure de la résistance de polarisation [7].

I.5.2.1. Extrapolation des droits de Tafel:

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [11].

L'équation de Butler-Volmer pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit :

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{\alpha}}\right) - i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I.3)$$

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel, fournit alors la valeur de la densité de courant de corrosion i_{corr} . Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive [11].

Par exemple: la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler-Volmer correspond à l'équation suivant [11]:

$$i = -i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I.4)$$

Au potentiel de corrosion (η), le courant de corrosion vaut $i=i_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nFA} \quad (I.5)$$

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (I.6)$$

A : la surface de l'électrode de travail [cm^2].

F : nombre de Faraday=96500 coulombs.

n : nombre d'électrons mise en jeux [11].

I.5.2.2. Résistance électrique de polarisation :

Cette technique de résistance électrique de polarisation évite certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

La méthode de la résistance électrique de polarisation est utilisée dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I.3) par leurs développements limités au premier ordre ($e^x = 1 + x$ et $e^{-x} = 1 - x$ [7]).

I.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, caractérisation des couches minces, cinétique d'électrode et les batteries [13].

La SIE est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge ...etc.) [13].

La SIE repose 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 « la boîte » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure I.10). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [14].



Figure I. 9: Schéma d'une fonction de transfert [14].

I.6.1. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique:

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modalisation de potentiel électrique sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel (figure I.10).

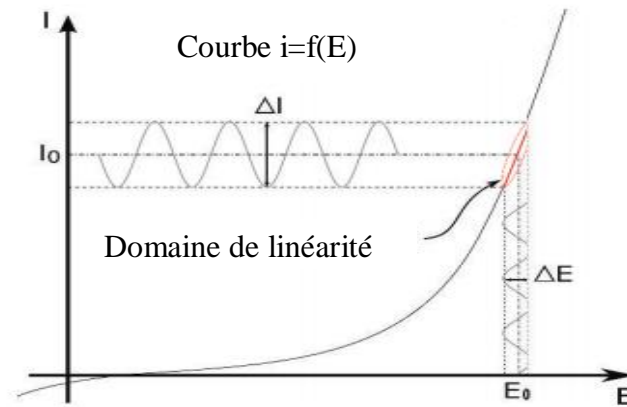


Figure I.10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14].

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (I.7),

$$E(t) = E_s + \sin(\omega t + \varphi) \quad (I.7)$$

Avec:

$\omega = 2\pi f$: La pulsation en rad/sec

f : La fréquence de perturbation en Hz [13].

I.6.2. Définition de l'impédance:

L'impédance d'un circuit est constituée de résistances électriques, capacités, inductances et définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse.

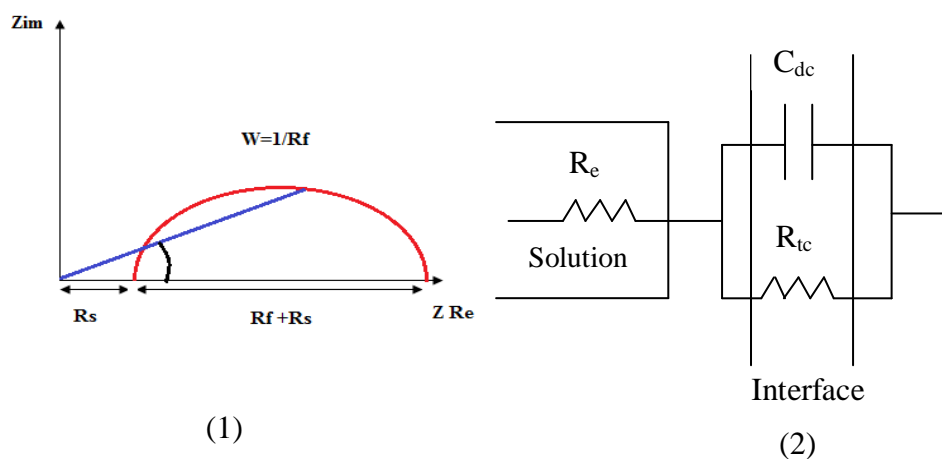


Figure I.11: (1); Diagramme d'impédance correspondant.

(2); Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge.

L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, en calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [13]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{-j\varphi} \quad (\text{I.8})$$

Dans l'équation (I.8) $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$,

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

Et φ : l'angle de déphasage, entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle (figure I.12) d'une partie réelle et d'une partie imaginaire [15]:

$$\bar{Z} = R + j(X_L - X_C) \quad (\text{I.9})$$

Où :

$Z_{Re} = R$: est la partie réelle de l'impédance.

$Z_{im} = (X_L - X_C)$: est la partie imaginaire de l'impédance.

$X_L = \omega L$: est la réactance inductive dans le cas où le circuit contient une inductance L .

$X_C = -\frac{1}{\omega C}$: est la réactance capacitive dans le cas où le circuit contient une capacité C .

Par exemple dans le cas d'un circuit capacitif RC en série (capacité + résistance):

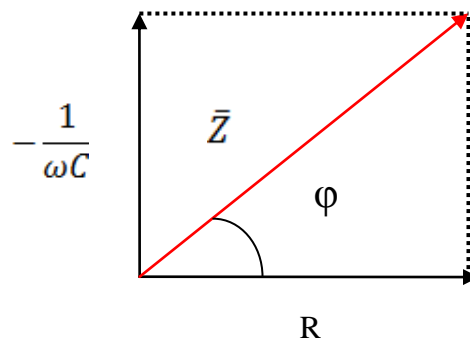


Figure I.12: Diagramme vectorielle de l'impédance \bar{Z} [15].

I.6.3. Représentation graphique de l'impédance:

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique:

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance (Z_{im}) en fonction de la partie réelle d'impédance Z_{Re} pour les différentes fréquences.
2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et le déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique [13].

I.6.4. Résistance de la solution:

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique [14].

La conséquence est la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e , l'impédance de la chute ohmique est [14]:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{I.11})$$

I.6.5. La capacité de double couche:

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme

un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation [14]:

$$Z_c(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \quad (I.12)$$

Où :

C : est la capacité de double couche.

ω : La pulsation en $[\text{rad.s}^{-1}]$ (avec $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

j : Facteur de la partie imaginaire avec $j^2 = (-1)$.

I.6.6. Résistance de transfert de charges :

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique I_F au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance R_{tc} est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique I_F par rapport au potentiel (E) [14].

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \quad (I.13)$$

Chapitre -II-

Résultats et discussion

Résultats et discussion

II.1. Introduction:

Ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude et les discussions des résultats. Premièrement, la méthode électrochimique (droite de Tafel) sera appliquée dans le but de mesurer la vitesse de corrosion. En plus la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique sera aussi utilisée pour mesurer et calculer l'épaisseur du précipité de sulfate de fer.

II.2. Matériel et méthodes:

Ce paragraphe est consacré à la représentation du matériel utilisé ainsi que les conditions opératoires pour les différentes expériences.

II.2.1. Traitement thermique de l'échantillon:

À cet étape les échantillons de l'acier sont étudiés, où chaque échantillon est soumis dans un four à une température de revenu 200, 300, 400 et 500°C pour une période d'une heure.

II.2.2. Préparation de la solution d'acide sulfurique:

Le milieu corrosif utilisé est constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à la concentration 0.1 mol/l, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (1.84 densité et 96 - 98 % pureté).

II.2.3. Préparation de l'échantillon de l'acier :

Les échantillons destinés pour les tests de la résistivité vis-à-vis la corrosion sont des cylindres préparés de l'acier XC70, du fournisseur japonais Sumitomo Métal.

Tableau II.1: Composition chimique d'acier au carbone XC70.

<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Al</i>
0.065	0.245	1.685	0.002	0 .001	0.042	0 .005	0.026	0.042
<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>				
0.010	0.067	0.019	0.014	97.77				

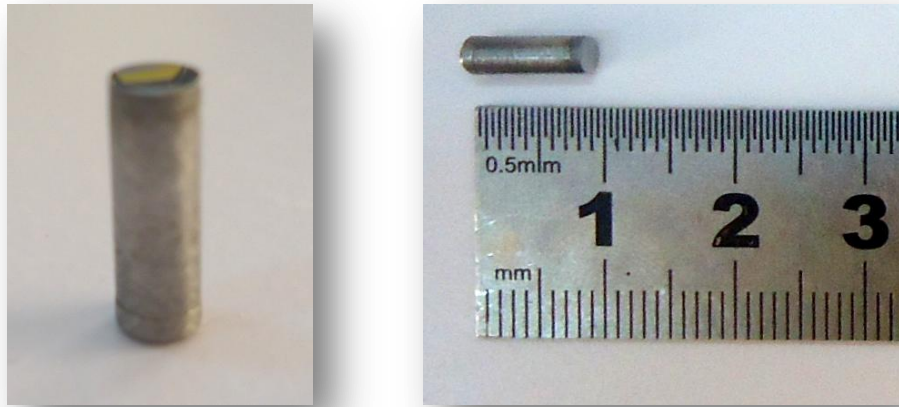


Figure II.1: Photo de l'électrode d'acier XC70.

II.2.4. Polissage:

Un prétraitement indispensable de la surface de l'électrode de travail doit être fait avant chaque expérience électrochimique. L'électrode de travail doit être polie par un papier abrasif. Le papier abrasif utilisé à une finesse de 400, 600, 800 et 1000 en fin 4000 μm . En même temps un jet d'eau assure le refroidissement de l'acier pour éviter de gâcher la surface de l'électrode. Après le lavage à l'eau, l'échantillon d'acier est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air.

II.2.5. Montage électrochimique:

L'étude électrochimique du comportement d'acier au milieu corrosif est basé sur les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ et le droite de Tafel. le dispositif expérimental utilisé constitué est d'un potentiostat-galvanostat de type PGZ 301 (marque Radiomètre) et un microordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER, et d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes (Electrode de travail; Electrode de référence; Electrode auxiliaire).



Figure II.2: Dispositif d'un système électrochimique.

- ❖ **Cellule électrochimique :** La figure II.3 montre la cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 30 ml, possède un 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.

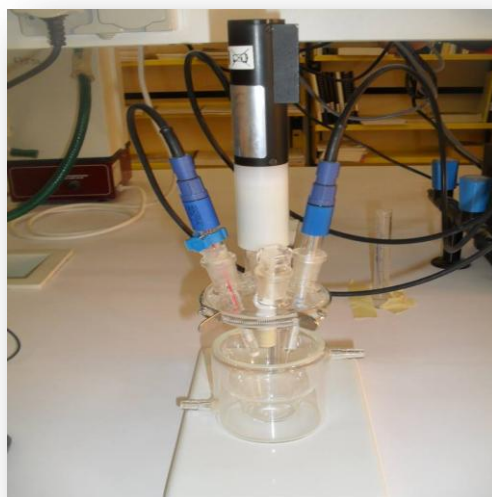


Figure II.3: Cellule électrochimique à trois électrodes.

- ❖ **Electrode de travail** : C'est une électrode fabriquée de l'acier XC70 sous forme cylindrique de 1 cm d hauteur et d'un diamètre de 3 mm (surface active 0.7065 cm²).



Figure II.4: Electrode de travail.

- ❖ **Electrode de référence** : C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241 mV par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène ENH.



Figure II.5: Electrode de référence.

- ❖ **Electrode auxiliaire ou contre électrode :** L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine (surface active 31.4 mm^2), dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.



Figure II.6: Electrode d'auxiliaire.

II.2.6. Mesure de potentiel libre :

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

II.2.7. Courbe de polarisation :

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à $[-700 \text{ mV} \text{ à } -200 \text{ mV}]$, et nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 30 mV/ min . Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

II.2.8. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

D'après plusieurs essais, nous avons opté à un intervalle de fréquence de $[10^5 \text{ Hz}, 10^{-1} \text{ Hz}]$. Cette dernière nous permet d'acquérir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier. On a opté également à : L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV et la précision de balayage est de 5 par décade, pour obtenir des bons résultats de tracé de diagramme.

II.3. Résultats et discussion:

Les résultats obtenus expérimentalement, ainsi que leurs interprétations sont présentés dans ce paragraphe, notons toujours que notre étude est faite pour deux variantes: le temps et la température de revenu.

II.3.1. Influence de la température de revenu :

Les courbes $i = f(E)$ sont obtenues après un temps d'immersion égal à 30 min dans la solution d'acide sulfurique (0.1M). Avant chaque manipulation l'électrode de travail est polie avec un papier abrasif de différentes granulométries.

Après traitement thermique , la résistance à la corrosion de chaque échantillon est évaluée en mesurant le courant de corrosion en utilisant des techniques voltampérométriques linéaire qui consiste à imposer entre l'électrode de travail et le électrode de référence, une variation de potentiel $E(t)$ linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. La polarisation anodique peut être suivie d'un balayage retour, ce qui permet d'obtenir une information sur la réduction des composés formés lors de l'oxydation. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (II.7).

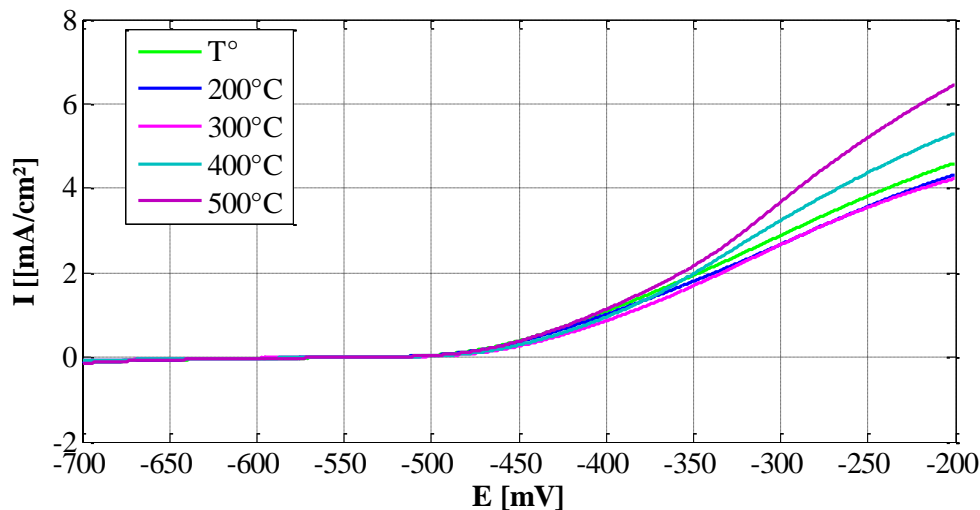


Figure II.7: Courbe de polarisation $i = f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M.

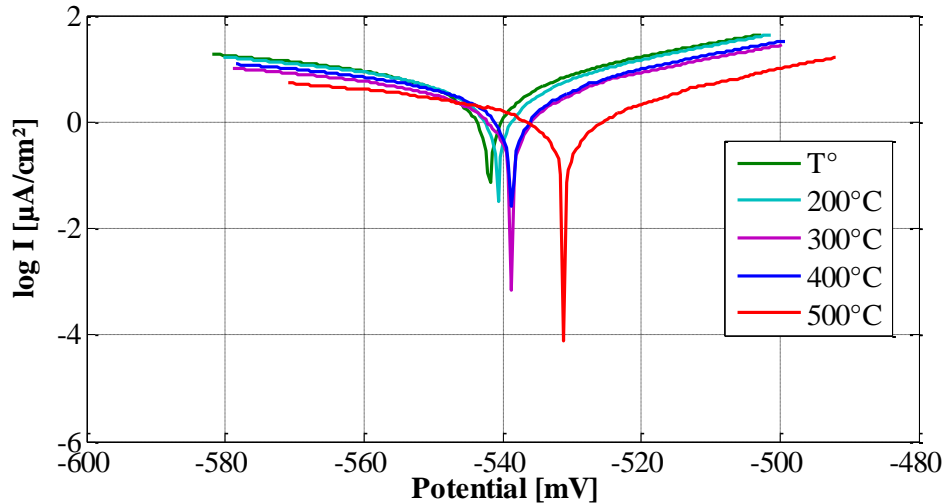


Figure II.8 : Courbe de Tafel de l'acier XC70 en fonction de température de revenu pour une période d'une heure.

La figure II.8 présente les courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC70,. La densité de courant de passivation, le potentiel et le courant de corrosion,...etc) sont déterminés à partir de ces courbes.

Seulement le domaine de linéarité des branches cathodique et anodique sera pris en considération dans le tracé de la courbe de polarisation de Tafel. La vitesse de corrosion est calculée par le logiciel VOLTA MASTER, en utilisant les droites de Tafel.

Le tableau II.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}).

Tableau II.2 : Calcul de Tafel pour les variations de température de traitement thermique.

$T [K]$	$E (i=0)$ [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
T°	-541.9	1.90	5.2266	42.3	-72.4	61.13
473	-540.6	1.97	4.3610	38.9	-68.8	51
573	-538.7	3.24	3.9587	61	-88.6	46.30
673	-538.6	2.47	3.7247	44.8	-65.6	43.56
773	-531	1.96	3.4149	35.5	-49.7	39.94

T° : est la température du métal sans traitement thermique.

La courbe $i_{\text{corr}} = f(T)$ est tracée pour suivre la variation du courant de corrosion en fonction de la température de traitement thermique.

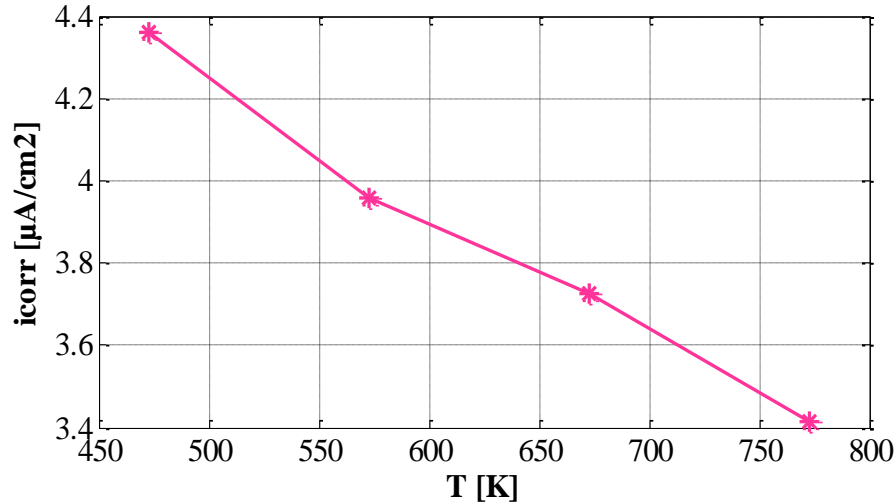


Figure II.9: Variation de courant de corrosion en fonction de température de revenu.

On remarque que le potentiel de corrosion est convergé vers des valeurs moins négatives, tandis que les valeurs de (i_{corr}) diminuent avec l'augmentation de la température de traitement. Donc, on peut constater que le métal non traité donne un courant de corrosion (i_{corr}) plus élevée. Les résultats obtenus montrent que la résistivité à la corrosion de l'acier XC70 peut être augmentée lorsque le métal est subit à un traitement thermique pendant une heure à température allant de 200°C à 500°C.

II.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation :

La dépendance de type Arrhenius entre le courant de corrosion et la température, nous permet de calculer la valeur d'énergie d'activation du processus de corrosion (Ea), à différentes températures.

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{II.1})$$

$$\log i_{\text{corr}} = \log A \left(\frac{-Ea}{RT}\right) = \log A - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

E_a : est l'énergie d'activation de la réaction.

A : est le facteur pré exponentiel.

R : est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$).

T : la température en Kelvin.

Le tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion à différentes températures de revenu, en fonction de l'inverse de la température absolue de l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1 M, nous donne l'énergie d'activation.

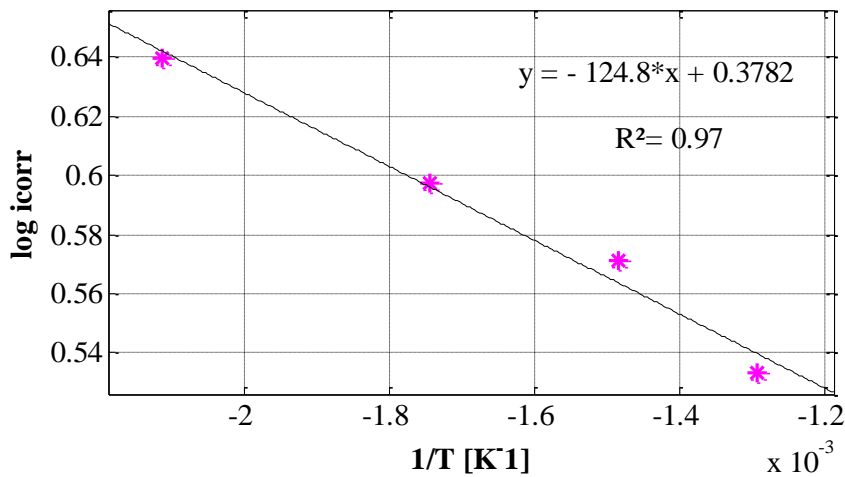


Figure II.10: Courbe de $(\log i_{\text{corr}})$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ pour une période d'une heure.

La valeur d'énergie d'activation obtenue à partir de la pente de la droite de la figure II.10 est:

$$E_a = -1037.58 \text{ j. mol}^{-1} .\text{K}^{-1}.$$

II.3.1.2. Détermination de l'enthalpie :

D'après la courbe précédente dans la figure II.10, on peut observer clairement que la variation $\text{Log}(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$ est sensiblement linéaire suivant la loi d'Arrhénius, aussi bien en différentes température de revenu (R^2 le coefficient de corrélation est de 0,97). Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation, du facteur pré-exponentiel mais également celle de l'enthalpie de dissolution ΔH à partir de la formule :

$$\Delta H = E_a - RT \quad (\text{II.3})$$

Tableau II.3: Valeur de l'enthalpie calculée à partir de la relation (II.3).

T [K]	473	573	673	773
ΔH [joule /mol .K]	- 4970.10	- 5801.50	- 6632.90	- 7464.30

La valeur moyenne de l'enthalpie est égale à $\Delta H = -6217.2 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, c'est une valeur négative ce qui implique que la réaction est exothermique.

Dans l'objectif de faire une comparaison, l'enthalpie d'activation ΔH est également obtenue en se basant sur la relation suivante :

$$\log\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = \frac{-\Delta H}{RT} + B \quad (\text{II.4})$$

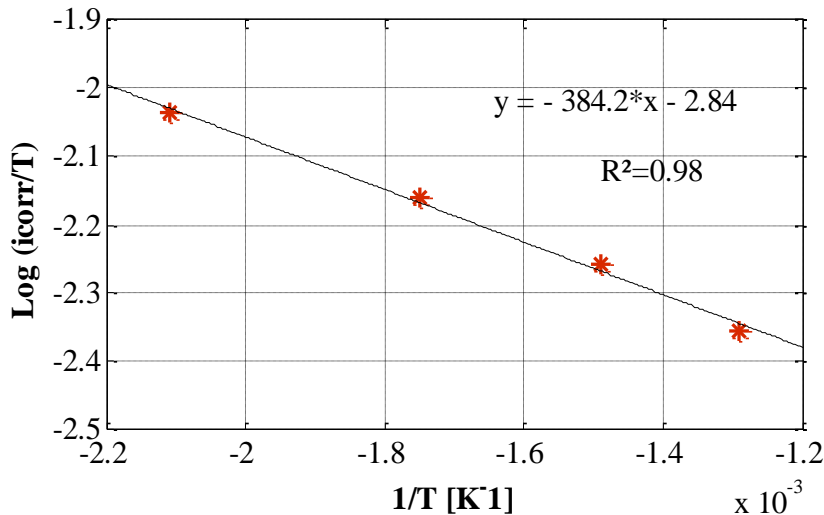


Figure II.11: Variation de $\text{Log}(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M.

La valeur expérimentale de l'enthalpie d'activation est obtenue à partir de la pente de la droite obtenue égale $\Delta H = -3184.17 \text{ J. mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$.

II.3.1.3. Détermination de taux de recouvrement :

Le taux de recouvrement de la surface du métal par le sulfate de fer peut se calculer comme suite:

$$\theta = \frac{i_{o,corr} - i_{corr}}{i_{o,corr}} * 100 \quad (II.5)$$

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus connu, dû à Langmuir, sert généralement de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion, son utilisation suppose que la surface de solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement; l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la température de revenue par la relation :

$$\frac{\theta}{\theta - 1} = KT \quad (II.6)$$

Avec :

K: désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

T : La température de revenu.

θ : Le taux de recouvrement.

Le réaménagement de cette relation donne : $\frac{T}{\theta} = \frac{1}{K} + T$ (II.7)

La visualisation de la courbe présentée par la figure II.12 montre que les variations de $\frac{T}{\theta}$ en fonction de la température de revenu, sont linéaires dans l'intervalle des températures explorées.

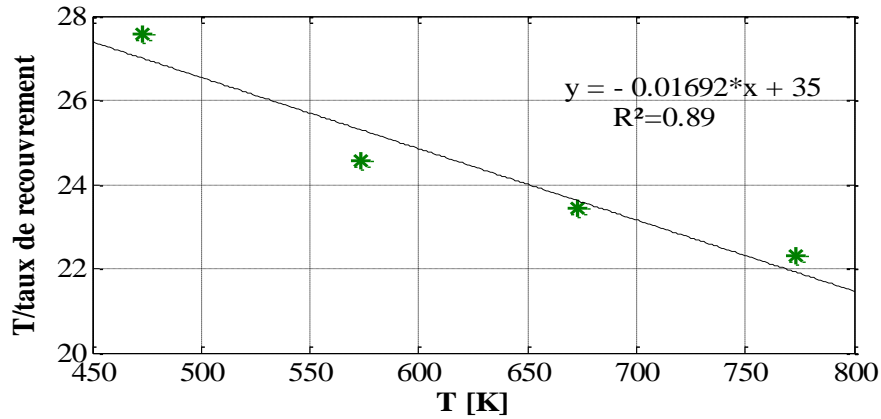


Figure II.12: Courbe des variations de $\frac{T}{\theta}$ en fonction de température de revenu.

On remarque que le trace de $\left(\frac{T}{\theta}\right)$ en fonction de la température de revenu (T) est une droite, ce là indique que l'adsorption du sulfate de fer suit les isotherme de Langmuir.

D'après la courbe de $\frac{T}{\theta} = f(T)$ on peut calculer l'enthalpie libre d'adsorption par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln 55.5K \quad (\text{II. 8})$$

$$\Delta G^{\circ} = -1975.25J. mol^{-1}K^{-1}$$

L'énergie libre standard d'adsorption peut se calculer et sa variation en fonction de la température permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) ainsi que l'entropie standard d'adsorption ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) par la formule bien connue de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (\text{II. 9})$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = -4.056 J. mol^{-1}K^{-1}$$

II.3.2. Influence du temps de revenu:

Dans ce paragraphe, les mêmes étapes sont refait mais cette fois la période de soumission est 30, 60 ; 90 ; puis 120 min à 300°C puis on trace les courbe de polarisation $i=f(E)$ de chaque échantillon.

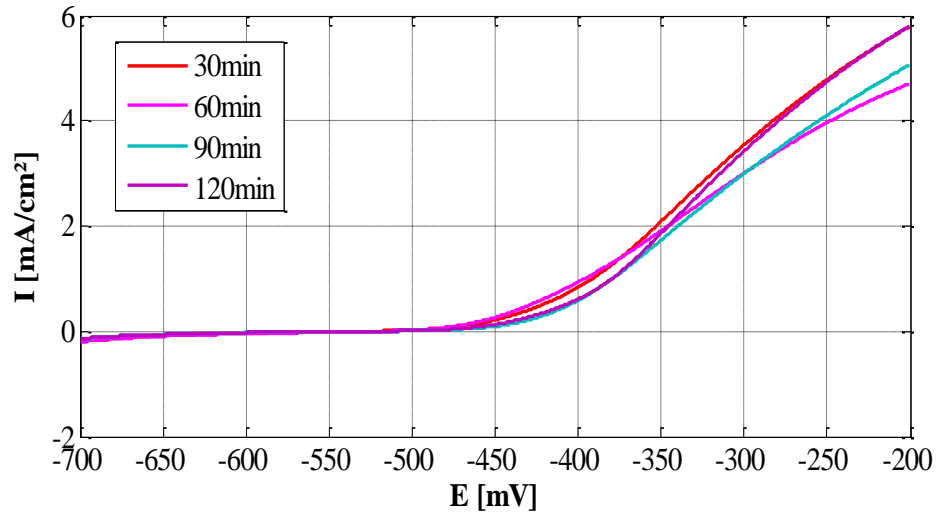


Figure II.13: Courbe de polarisation $i=f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M.

En utilisant le logiciel MATLAB, pour tracer les droites de Tafel de la courbe de polarisation précédente :

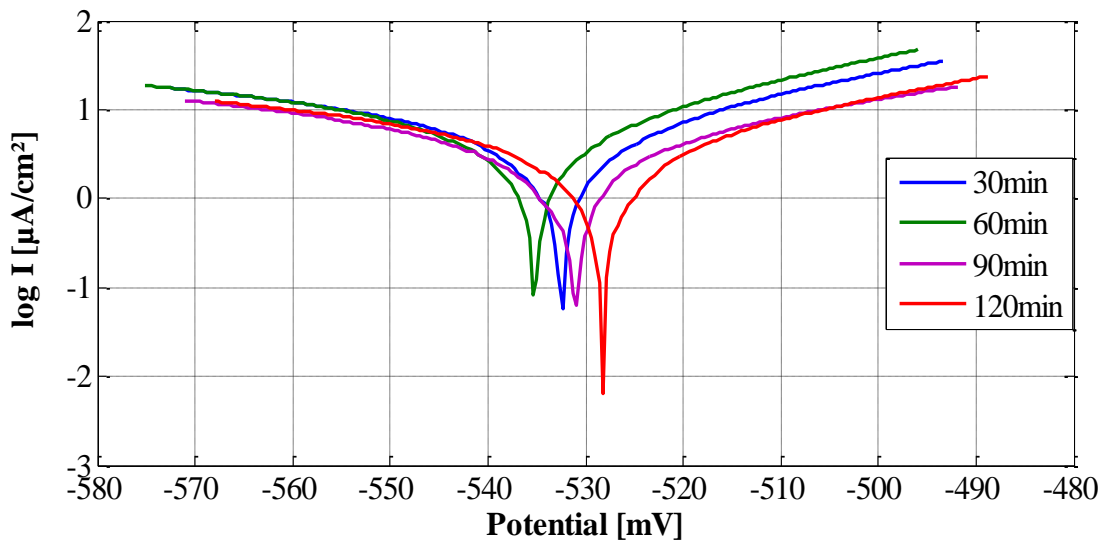


Figure II.14: Courbe de Tafel de l'acier XC70 en fonction de temps de revenu à 300°C.

Le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs les moins négatives, est on observe également que les valeurs de (i_{corr}) diminuent lorsque le temps de revenu est augmenté ce qui implique que la résistance de métal à la corrosion est augmentée.

Les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau II.4, sont calculés à l'aide de la courbe précédente de Tafel (figure II.14) :

Tableau II.4: Calcul de Tafel pour la variation de temps de traitement thermique.

t [min]	$E (i=0)$ [mV]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mV]	B_c [mV]	Vitesse de corrosion [μm /an]
30	-532.5	2.11	5.5720	48.8	-82.4	65.17
60	-535.2	1.46	5.2796	34.9	-60.7	61.75
90	-531.1	3.16	4.0462	60.5	-80.7	47.32
120	-528.2	3.06	3.5017	47.4	-72.6	40.95

Pour chaque échantillon, on à tracé la courbe de courant de corrosion en fonction de temps de revenu $i_{corr}=f(t)$

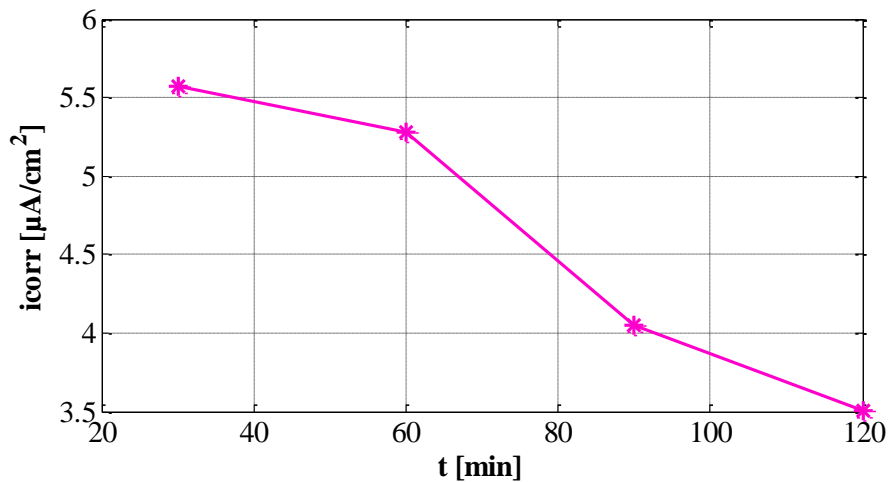


Figure II.15: Variation courant de corrosion (i_{corr}) en fonction de temps de revenu.

La figure II.15 montre qu'une période plongée de traitement thermique du métal augmente son résistivité à la corrosion. La vitesse de corrosion la plus élevée est celle à 30 min de traitement 300C°, tandis que la vitesse de corrosion la plus basse est obtenue après exposition pendant 120 min à 300C°. D'après ces constatations on peut conclure que le temps de traitement de métal varie inversement avec la vitesse de corrosion.

II.3.3. Calcul de l'impédance électrochimique pour des différents temps de revenu :

La courbe de la spectroscopie d'impédance électrochimique figure (II.16), nous permet de déterminer :

- ✓ La capacité de la double couche électrique;
- ✓ La résistance de transfert de charge R_{tc} ;
- ✓ La résistance électrolytes (la solution) R_s .

Les diagrammes de Nyquist obtenus à des différents temps de revenu de traitement thermique sont présentés dans la figure ci-dessous :

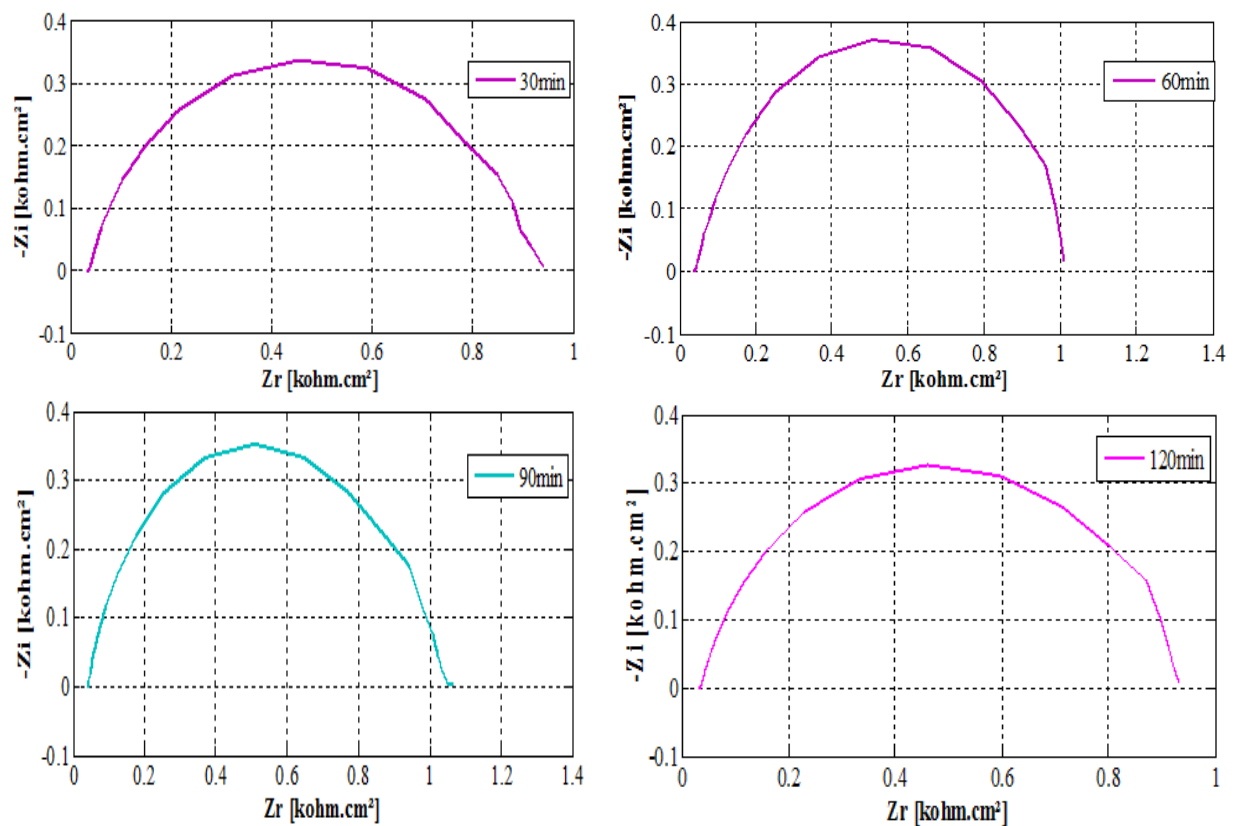


Figure II.16: Diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique par un temps de revenu à 300°C.

Tous les diagrammes de Nyquist montrent la présence d'un demi-cercle capacitif, la première intersection de ce demi-cercle avec l'axe de Z réel nous donne la résistance de la solution R_s , et la deuxième intersection avec le même axe nous donne la résistance de transfert de charge R_{tc} .

Le tableau (II.5) représente quelques paramètres électrochimiques calculés à partir de spectres d'impédance électrochimique :

Tableau II.5: Paramètres électrochimique de la SIE.

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc} [\mu F.cm^{-2}]$
573	30	-532	43.76	894.6	7.115
573	60	-535	43.73	976.3	6.520
573	90	-531	37.50	100.3	6.346
573	120	-528	33.68	904.3	7.039

II.3.3.1. Estimation de l'épaisseur du précipité :

Le temps d'immersion du métal dans la solution a été choisi d'une façon à obtenir une formation d'une couche plus au moins détectable par impédancemétrie électrochimique, après un certain nombre d'essais, la capacité électrique totale a été mesuré pour chaque l'échantillon traité à 300C° pour une période de soumission égale à 30, 60; 90; puis 120 min.

II.3.3.2. 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 outre:

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

II.3.3.3. Double couche électrochimique :

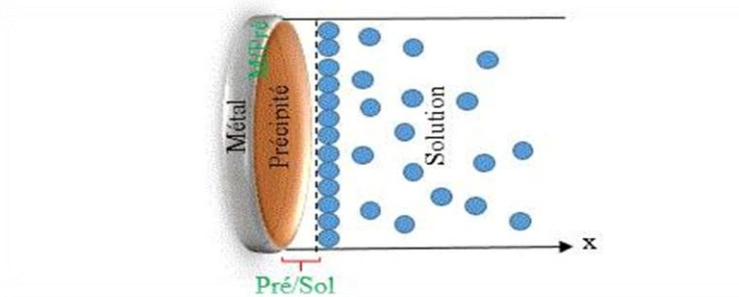


Figure II.17: Schématisation de l'interface métal/solution.

II.3.3.4. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Par analogie, le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est composé de l'association de trois capacités électriques en série à savoir : la capacité de l'interface métal/précipité, l'interface précipité/précipité et l'interface précipité/solution. Ces trois capacités sont couplées en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , le tout étant en série avec la résistance de solution R_s . La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

II.3.3.5. Circuit équivalent :

La figure (II.18) représente le schéma électrique équivalent, la capacité de double couche C_{dc} est couplée en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , la résistance de solution R_s est couplée en série avec les deux éléments précédents.

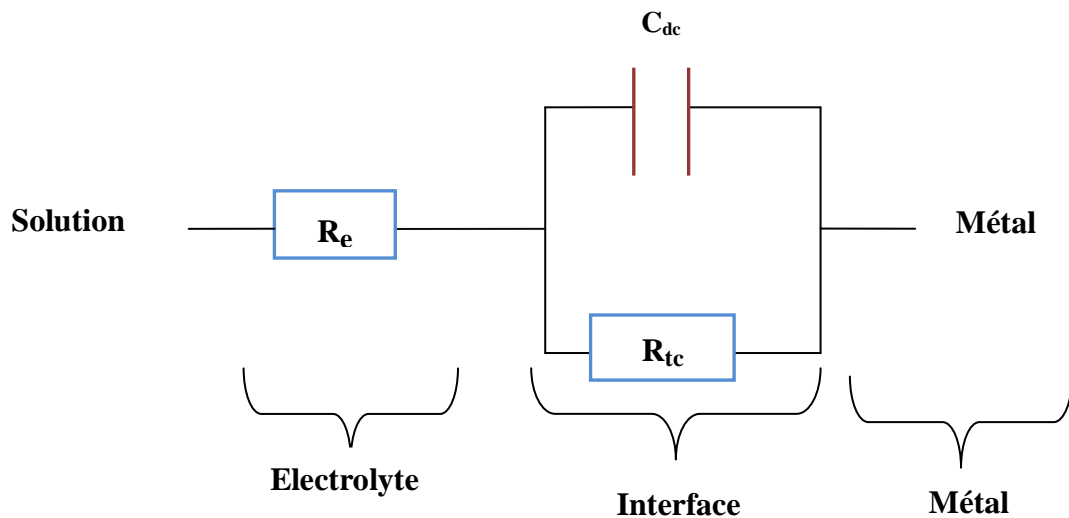


Figure II.18: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion.

La capacité totale mesurée par l'impédancemétrie électrochimique peut être considéré comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (II.10) suivant :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$C_{M/pré}$: La capacité de l'interface métal/précipitées généralement négligeable.

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

C_{dc} : La capacité de l'interface précipité/solution, appelée double couche diélectrique.

D'après la littérature scientifique et d'après les résultats obtenus dans le tableau (II.5), les valeurs de la capacité de la double couche diélectrique C_{dc} , sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité ce qui permet d'écrire :

$$C_{pré} \ll C_{dc} \quad (II.11)$$

D'où cette capacité de la double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (II.10) et on obtient :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (II.12)$$

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous donne l'impédance équivalente du précipité:

$$Z_{im} = R_s + \frac{1}{C\omega} \quad (II.13)$$

Où R_s est la résistance en série avec la capacité, sa valeur d'après le tableau II.5 est très faible, on peut la considérée négligeable.

$$Z_{im} = \frac{1}{C\omega} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (II.14)$$

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi f \quad (II.15)$$

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

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (II.16)$$

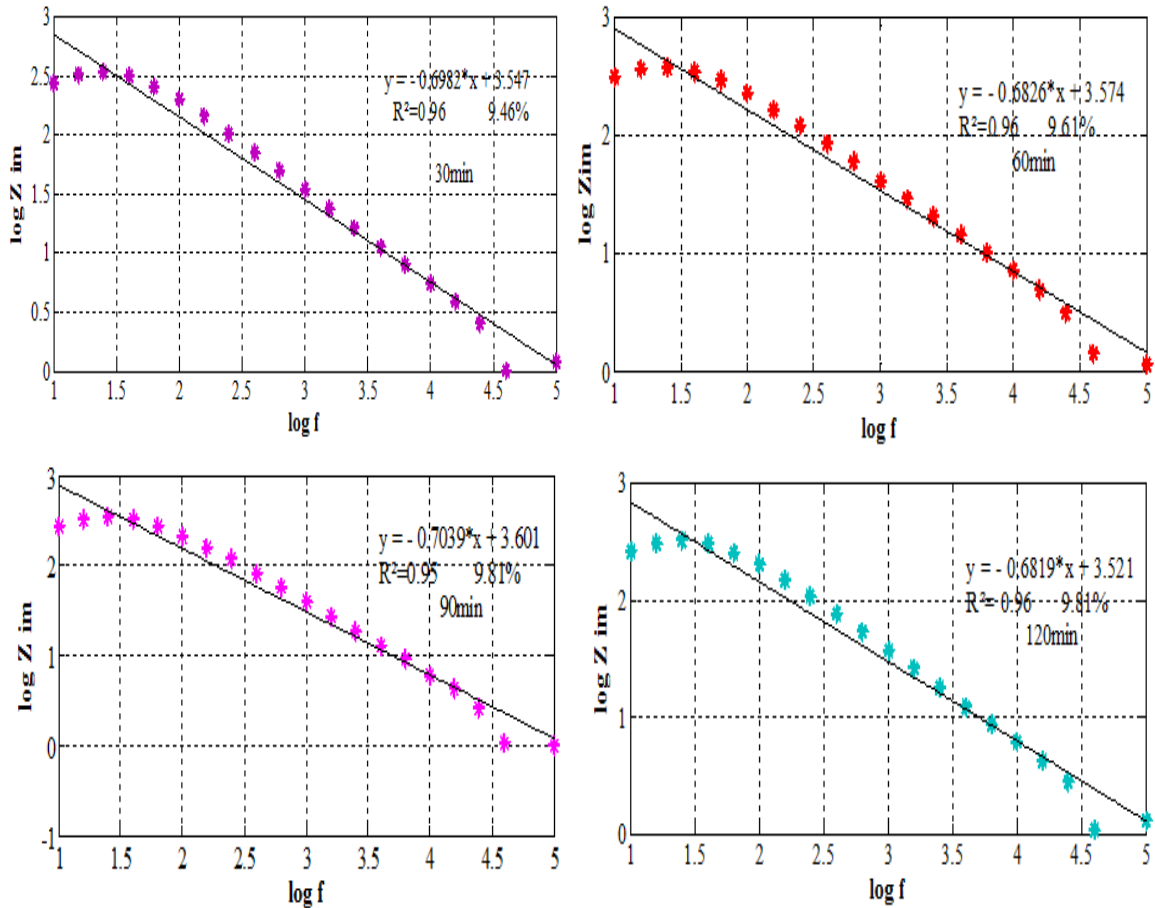


Figure II.19: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Pour un temps d’immersion égale à 30 min, le fitting des courbes du logarithme de l’impédance imaginaire ($\log Z_{im}$) en fonction du logarithme la fréquence ($\log f$) donne une ligne droite comme il est indiqué dans la figure (II.19).

II.3.3.6. Mesure de l'épaisseur:

On peut estimer l'épaisseur de la couche du précipité formée à partir de la relation qui relie l'épaisseur et la capacité. L'épaisseur de la couche de sulfate formé est calculée par la formule suivante :

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \tag{II.17}$$

Avec :

d : L'épaisseur de la couche du précipité.

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

ϵ : Le constant diélectrique du sulfate de fer (32.4).

S: La surface de l'électrode exposée à la solution (0.706 cm²).

Tableau II.6: Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{im} = f(\log f)$.

<i>t [min]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [nm]</i>
30	$y = - 0.6982x + 3.547$	0.96	$3.194 \cdot 10^{-6}$	9.46%	0.0634
60	$y = - 0.6826x + 3.574$	0.96	$3.001 \cdot 10^{-6}$	9.16%	0.0675
90	$y = - 0.7039x + 3.601$	0.95	$2.820 \cdot 10^{-6}$	9.81%	0.0518
120	$y = - 0.6819x + 3.521$	0.96	$3.391 \cdot 10^{-6}$	9.81%	0.0597

E % : représente l'erreur absolue.

Le tableau (II.6) représente l'épaisseur calculée pour les différents temps de revenu. La courbe d'épaisseur est tracée en fonction de la variation du temps de revenu pour évaluer la formation de dépôt de sulfate de fer sur l'électrode de travail :

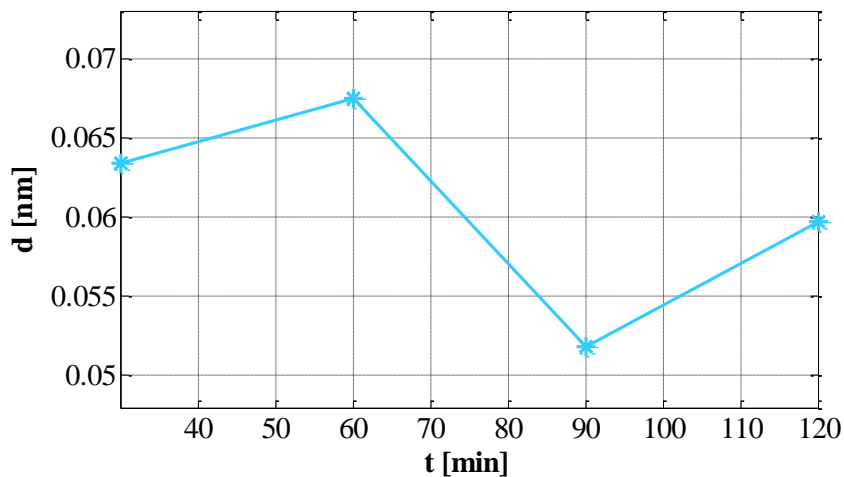


Figure II.20 : Courbe de variation de diamètre en fonction de temps de revenu.

On remarque que l'épaisseur de la couche de sulfate de fer est relativement invariable.

II.3.4. Calcul de l'épaisseur pour les différentes températures de revenu:

Dans ce paragraphe notre but est de calculer l'épaisseur de la couche de précipité du sulfate de fer à travers l'impédance électrochimique on suivant les mêmes étapes du

paragraphe précédent, mais cette fois le calcul sera fait pour des différentes températures de revenu.

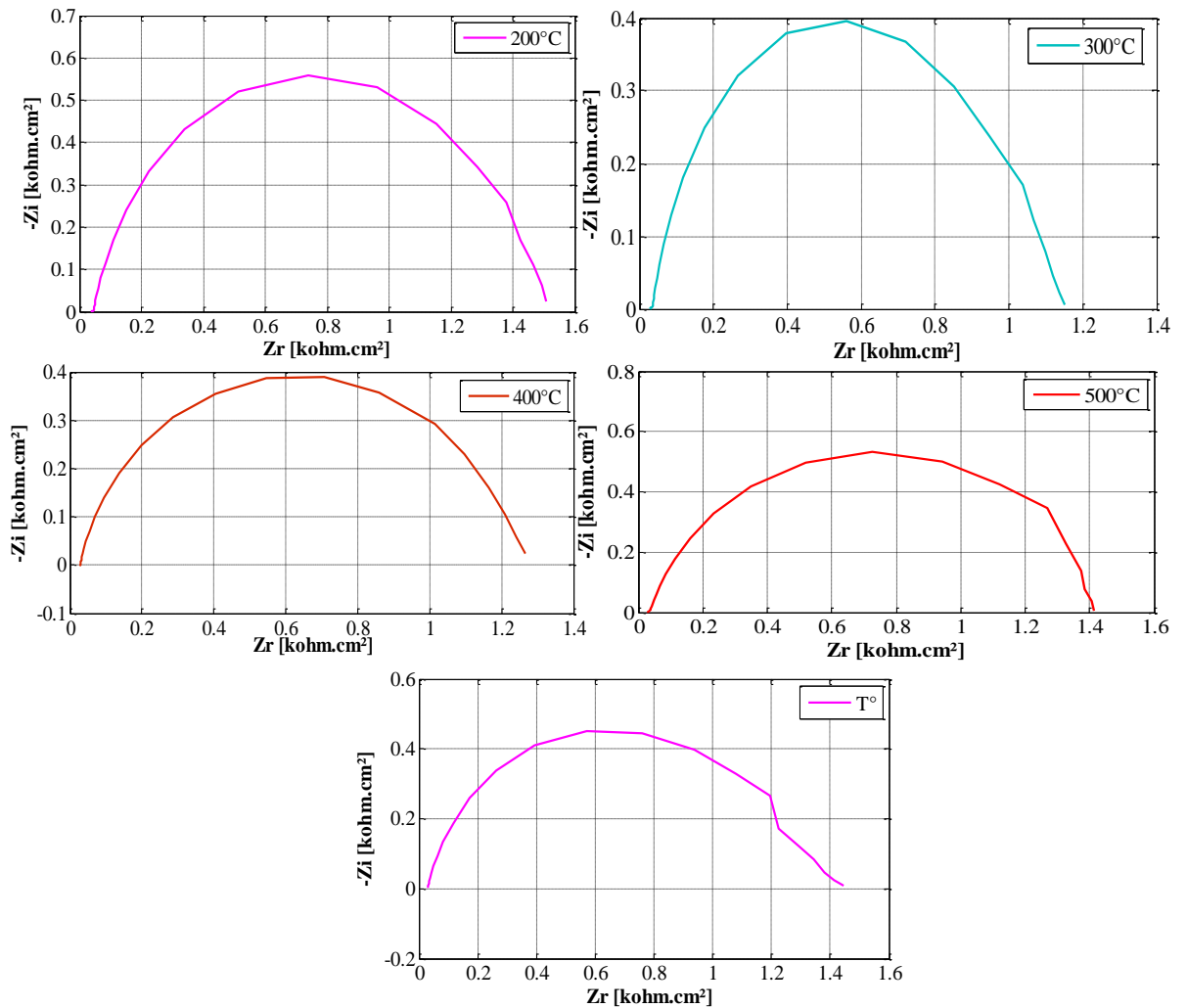


Figure II.21: Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes température de revenu.

Les figures II.21 présente les diagrammes de Nyquist obtenus après un temps d'immersion 30 min pour chaque échantillon traité à différent temps de revenu. Quel que soit le système testé, les diagrammes d'impédance se composent d'un seul demi-cercle.

Le tableau (II.7) représente les paramètres électrochimiques de spectres d'impédance électrochimique :

Tableau II.7 : Paramètres électrochimique de la SIE.

$T[k]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
T°	-528	22.15	135.4	7.427
473	-535.6	42.12	146.1	4.355
573	-532.3	28.31	111.3	5.719
673	-528	22.02	125.5	12.67
773	-526.4	35.41	139.0	7.23

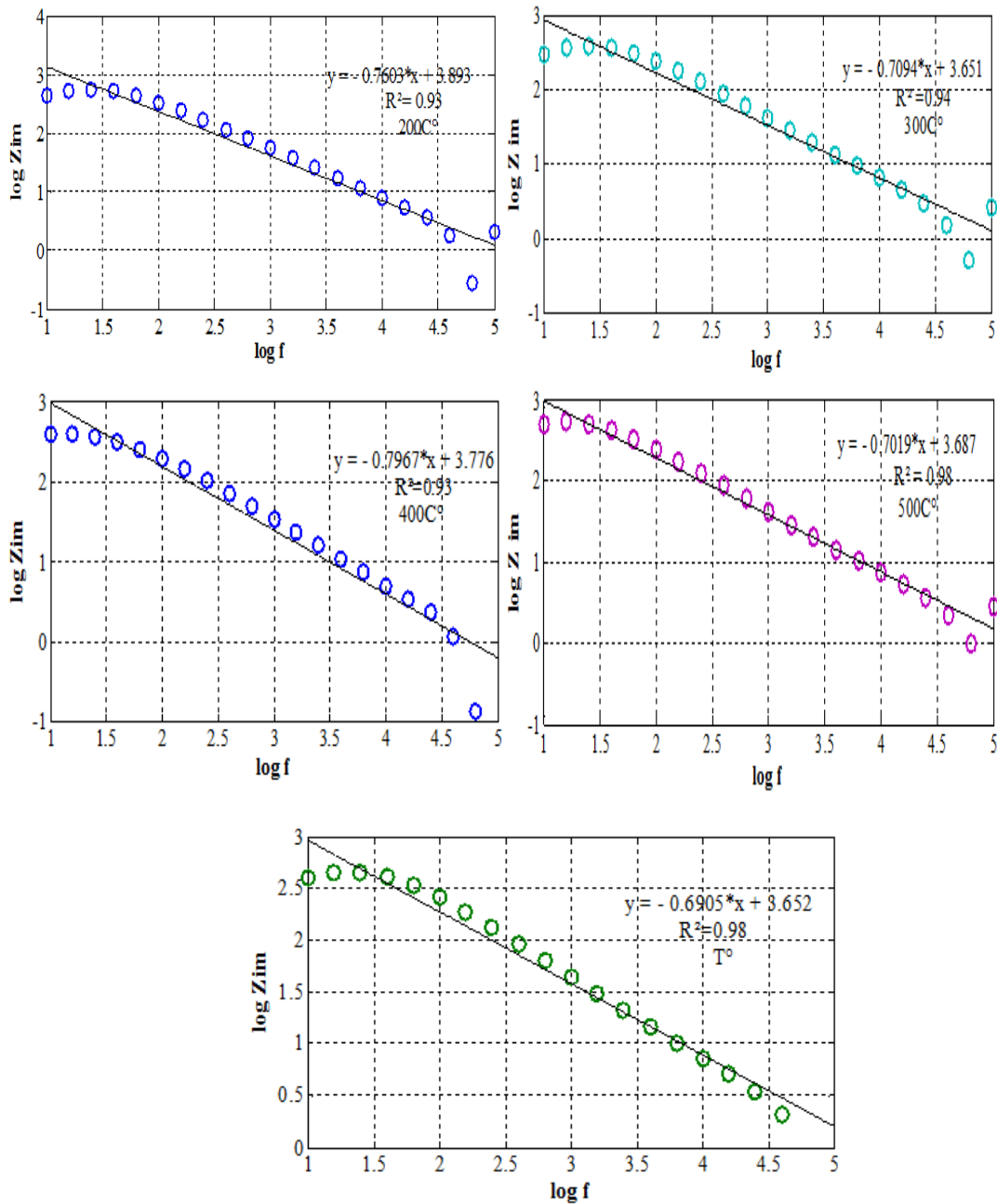


Figure II.22: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique).

Le tableau (II.8) présente l'épaisseur de la couche du précipité de sulfate de fer formée pour chaque échantillon aux différentes températures de revenu.

Tableau II.8 : Paramètres extraits du fitting des courbes $\log Z_{im} = f(\log f)$.

T [K]	L'équation	R^2	C [F]	E%	d [nm]
T°	$y = - 0.7019 x + 3.652$	0.98	$2.50 \cdot 10^{-6}$	9.80	0.080
473	$y = - 0.7603 x + 3.893$	0.93	$1.44 \cdot 10^{-6}$	14.61	0.140
573	$y = - 0.7094 x + 3.651$	0.94	$2.51 \cdot 10^{-6}$	11.81	0.080
673	$y = - 0.7967 x + 3.776$	0.93	$1.88 \cdot 10^{-6}$	14.91	0.107
773	$y = - 0.7019 x + 3.687$	0.98	$2.31 \cdot 10^{-6}$	7.51	0.087

E % : représente l'erreur absolue.

Pour visualiser la formation de dépôt de sulfate sur la surface de l'électrode de travail, Les valeurs de l'épaisseur sont représentées en fonction de température de revenu sur la figure II.23.

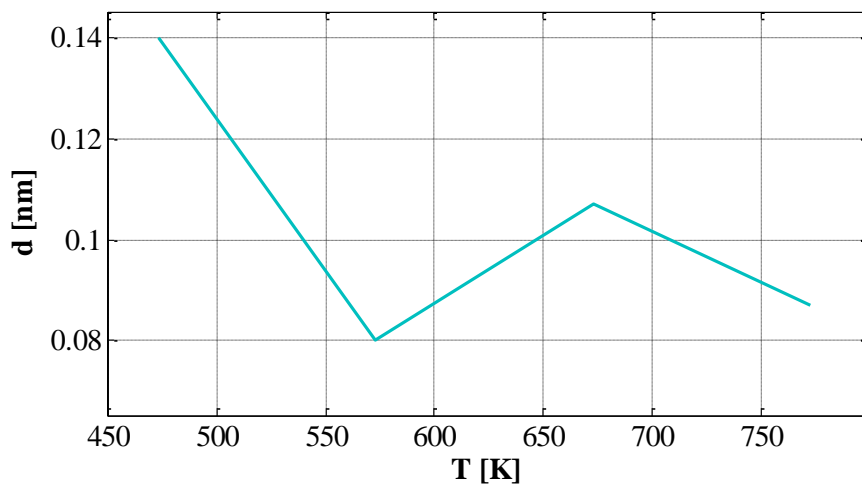


Figure II.23 : Courbe de variation de diamètre en fonction de température de revenu.

II.4. Conclusion :

D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, on peut constater que la résistance à corrosion de l'acier XC70 augmente lorsque la température de revenu s'élève. Donc on peut dire que c'est l'influence du traitement thermique appliqué sur l'acier qui modifie la microstructure du matériau afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier.

En plus au cours de traitement des résultats obtenus, on a bien remarqué que la durée du traitement thermique influe sur la vitesse de corrosion, la diminution de la durée de traitement conduit à une diminution de la corrosion.

Dans le cadre de ce travail, on a aussi utilisé la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour calculer l'épaisseur de la couche de précipité du sulfate de fer.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire est axé sur l'application de deux méthodes électrochimiques pour étudier l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux.

La première méthode, appelée "droite de Tafel" concerne la mesure de la vitesse de corrosion. La deuxième est destinée à l'application de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique pour mesurer l'épaisseur de la couche de précipité. Dans ce contexte l'étude comporte deux parties.

Dans la première partie, on a abordé les différents types de corrosion qui peuvent être apparus dans les métaux et les méthodes d'analyse les plus fréquemment utilisées. L'accent a été mis plus particulièrement sur la méthode de droite de Tafel. Puis, une présentation de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est incluse dans ce chapitre.

La deuxième partie a été consacrée à l'application de méthodes électrochimiques dédiées à l'étude de phénomène de corrosion. La méthode de droite de Tafel nous a permis de mettre en évidence la variation de la résistance de la corrosion de l'acier XC70 avec la variation de la température de revenu. Puis, la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche de précipité du sulfate de fer.

Les résultats des essais électrochimiques montrent qu'en général la vitesse de corrosion V_{corr} décroît lorsque la température de revenu augmente. Le traitement thermique de revenu a un effet très positif sur la tenue à la corrosion de l'acier XC70 puisqu'il a permis de diminuer de manière considérable la vitesse de corrosion surtout aux températures les plus élevées.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps de revenu à température de revenu 300°C, a permis de montrer que la résistance à la corrosion est démunie lorsque le temps de traitement de revenu augmente.

Dans ce mémoire, et à l'aide de la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'épaisseur de la couche de précipité du sulfate du fer qui se forme sur la surface de l'électrode de travail est calculée. D'après les résultats obtenus des courbes de la variation du diamètre en fonction de température de revenu et temps de revenu on remarque l'épaisseur de la couche de sulfate de fer est relativement invariable.

Bibliographie

Bibliographie

- [1]: D. LANDOLT, "*Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*", pages 3;9;10;11,1993.
- [2]: I. 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*", mémoire de Magister, université de Tlemcen, 2011.page 4.
- [3]: "*Corrosion et inhibition des puits et collectes*", Technip 1981, Paris, page 1.
- [4]: A:\Esirem Modèle de première année Ma 10 Electrochimie, corrosion, protection et cinétique chimique.htm.
- [5]: B. LAZHAR , "*Influence des inhibiteurs organiques et inorganique sur la corrosion électrochimique d'acier en milieu acide*", Mémoire de fin d'étude, universitaire d'Ouargla, 1998.
- [6] : T. LANEZ, "*Cours de corrosion*" université d'Ouargla, 2010, pages 51-52.
- [7]: M. KHALED, "*L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés*", Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009, pages 12-13.
- [8]: HA029264U001FRA Version 1 Fiche Technique Glossaire appliqué au Traitement thermique
- [9] : G. MILAZZO, "*Electrochimie*", Tome 1, 1996.
- [10]: M.Gonikbfrg, "*L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pression, édition mir*", 1974.
- [11]: N. ARBAOUI, "*Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien*", mémoire de Magister, université de Ouargla, 2004, pages 40 -42.

- [12]: F.Haji "*montage et validation d'un banc d'essais expérimental pour la mesure de la vitesse de corrosion d'acier en milieu aqueux*" Mémoire de fin d'étude, université de OUARGLA 2001.
- [13] : AIT ALI YAHIA SORAYA,"*Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO_2* ", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.
- [14] : JEAN-BAPTISTE JORCIN, "*spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu* ", le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse; 2007, pages 10-12.
- [15]: T.WILDI, "*Electrotechnique*", De Boeck Université Troisième édition 1999.

