

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



**ECOLE DOCTORALE: PHYSIQUE CHIMIE SCIENCE DE LA TERRE, DE
L'UNIVERS ET DE L'INGÉNIEUR (PCSTUI)**

Faculté des Sciences et Techniques

Année : 2016 N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electrochimie

Présentée par :

Diadioly GASSAMA

TITRE

**ETUDE DE LA CORROSION D'ACIERS DE CONSTRUCTION MÉTALLIQUE ET VALORISATION
D'ARGILES SÉNÉGALAISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION**

Soutenue le 26 Mars 2016 devant le jury composé de :

Président : M. Grégoire SISSOKO Professeur, Université C.A.D. de Dakar.
Rapporteurs : M. Nouredine RAOUAFI, Professeur de Tunis El-Manar.
M. Mahy DIAW, Maître de Conférences, Université C.A.D. de Dakar.
Examineurs : M. Mamadou SARR, Professeur, Université de Thiès.
M. Mouhamadou Bassir DIOP, Professeur, Université C.A.D. de Dakar.
Directeur de thèse : M. Modou FALL Professeur, Université C.A.D. de Dakar.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyses Environnementales, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal sous la direction du Professeur Titulaire des Universités, Monsieur **Modou FALL**.*

*Tout d'abord, je souhaite remercier le directeur de ma thèse Monsieur le Professeur **Modou FALL** pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de ce projet. Il m'a encadré et soutenu pour l'avancée de cette thèse et mener à bien ce travail de recherche. Qu'il me soit permis de lui exprimer également, ma très vive reconnaissance pour sa bienveillance, l'encadrement sérieux, sa compétence, sa grande disponibilité, son implication exceptionnelle et sa grande chaleur humaine qu'il m'a toujours réservé. Veuillez recevoir mes remerciements les plus sincères.*

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury de ce présent travail :

*Monsieur **Grégoire SISSOKO** qui a accepté de présider le jury de ma thèse. Je l'en remercie vivement.*

*Je tiens à remercier Messieurs **Nouredine RAOUAFI** et **Mahy DIAW** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse.*

*C'est un honneur pour moi de compter Messieurs **Mamadou SARR** et **Mouhamadou Bassir DIOP** parmi les membres de mon jury. Je leur suis reconnaissant d'avoir accepté spontanément d'en faire partie.*

Je tiens à remercier le PDI (Pôle de Développement Industriel) qui nous a fourni les échantillons d'aciers.

Mes remerciements vont également au Professeur **Mouhamadou Bassir DIOP**, ancien Directeur, et au Docteur **Mababa DIAGNE**, Directeur de l'Institut des Sciences de la Terre (IST) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'U.C.A.D., pour avoir fourni les échantillons d'argiles et leur composition et pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur le travail.

Je voudrais aussi exprimer tous mes remerciements à l'ensemble des doctorants du Laboratoire avec qui j'ai partagé ces trois années. Merci pour l'ambiance studieuse, fraternelle et amicale, qui a été un grand réconfort et d'une aide précieuse.

Je remercie aussi l'ensemble des personnels technique et administratif de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar et l'Université de Thiès, qui ont participé à la finalité de ce document.

Je tiens à remercier ma femme et mes enfants, car si j'en suis arrivé là, c'est grâce à leur patience, à leur aide précieuse et à leur soutien toutes ces années de thèse.

J'adresse aussi des remerciements à mes frères et sœurs et toute ma famille.

Enfin, je ne peux que remercier ma mère et mon père, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, et qui m'ont éduqué, soutenu, encouragé et motivé depuis ma naissance.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

INTRODUCTION	14
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
1-1:Notions de base de la corrosion des métaux	18
1-1-1 : Définitions	18
1-1-2: Terminologie de la corrosion.....	20
1-1-2-1: Vitesse de corrosion	20
1-1-2-2: Electrolyte	20
1-1-2-3: Phénomènes d'oxydation et de réduction	21
1-1-2-4: Electrode et électrolyte.....	21
1-1-2-5: Electrode de référence	22
1-1-2-6: Le potentiel d'électrode	22
1-2 : Types de corrosion électrochimique	24
1-2-1 : Corrosion uniforme.....	24
1-2-2 : corrosion galvanique.....	25
1-2-3 : Corrosion caverneuse (ou par crevasse)	26
1-2-4 : Corrosion sélective dans un alliage	26
1-2-5 : Corrosion par piquûres	27
1-2-6 : Corrosion intergranulaire.....	28
1-2-7 : Corrosion sous-contrainte.....	29
1-2-8 : Corrosion par cavitation	30
1-2-9 : Corrosion-frottement	31
1-2-10 : Fatigue-corrosion.....	32
1-2-11 : Corrosion et fragilisation par l'hydrogène.....	33
1-3 : Autres types de corrosion.....	33
1-3-1 : Corrosion chimique	33
1-3-2 : Corrosion biochimique	36
1-3-3 : Corrosion accompagnée d'usure.....	36
1-4 : Facteurs de la corrosion	36
1-4-1 : Facteurs liés au milieu	37
1-4-1-1 : Influence de l'oxygène.....	37
1-4-1-2 : Influence du pH.....	37
1-4-1-3 : Salinité.....	37
1-4-1-4 : Température	38
1-4-2 : Facteurs métallurgiques	38
1-5 : Protection contre la corrosion	39
1-5-1 : Protection cathodique	39

1-5-1-1 : Protection par anode sacrificielle	40
1-5-1-2 : Protection par courant imposé	40
1-5- 2 : Protection anodique	40
1-5-3 : Inhibition	40
1-5-3-1 : Généralités.....	40
1-5-3-2 : Mécanismes électrochimiques.....	41
1-5-3-3 : Nature de l'inhibiteur	43
1-5-3-4 : Mécanismes réactionnels.....	46
1-5-4 : Revêtements métalliques	47
1-5-4-1 : Revêtements anodiques	47
1-5-4-2 : Revêtements cathodiques	48
1-5-5 : Revêtements organiques	48
1-5-5-1 : Les revêtements polymériques	48
1-5-5-2 : Les bitumes	49
1-5-5-3 : Les peintures	49
1-6 : Techniques électrochimiques d'étude de la corrosion	49
1-6-1 : Evolution du potentiel de libre corrosion en fonction du temps.....	49
1-6-2: Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	51
1-6-2-1: Principe de la méthode	51
1-6-2-2: Circuit équivalent	54
1-6-3 : Polarisation potentiodynamique	58
1-6-3-1 : Polarisation.....	58
1-6-3-2 : Courant de corrosion	59
1-6-3-3 : Résistance à la corrosion	62
1-6-3-4 : Taux de corrosion.....	62
1-6-3-5 : Courbes de polarisation	64
1-6-4 : Corrosion atmosphérique.....	67
1-6-4-1 : Généralités.....	67
1-6-4-2 : Approche du mécanisme de la corrosion atmosphérique	69
1-7 : Conclusion	70
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	73
2-1 : Milieux corrosifs utilisés.....	73
2-2 : Inhibiteurs de corrosion	73
2-3 : Préparation des électrodes de travail.....	74
2-4 : Techniques de mesures	75
2-4-1 : Observation des échantillons	75
2-4-2 : Mesures électrochimiques	76
2-4-2-1 : Appareillage	76

2-4-2-2 : Réactions mises en jeu	77
2-4-2-3: Polarisation potentiodynamique	78
2-4-2-4: Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	80
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	83
3-1 : Taux de corrosion en milieu atmosphérique simulé	84
3-1-1: Exposition à une atmosphère d'air saturée en humidité	84
3-1-2: Exposition à atmosphère d'air saturée en NaCl.....	87
3-1-3: Étude cinétique	88
3-2 : Etude par voie électrochimique de la corrosion des aciers	91
3-2-1: Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps	91
3-2-2: Courbes de polarisation	94
3-2-3: Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	99
3-3: Valorisation d'argile comme inhibiteur de corrosion du fer à béton E400	105
3-3-1: Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps	105
3-3-2: Courbes de polarisation	108
3-3-3: Etude par la spectroscopie d'impédance électrochimique	113
3-4 : Conclusion	117
CONCLUSION GENERALE	120
REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	124
RÉSUMÉ	129
ABSTRACT	130

Liste des figures

Figure 1-1: Représentation schématisque d'une pile de corrosion	25
Figure 1-2 : Représentation schématisque de la corrosion par crevasse	26
Figure 1-3: Représentation schématisque de l'amorçage et de la propagation d'une piquûre.	28
Figure 1-4: Représentation schématisque de la corrosion par cavitation	31
Figure 1-5: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.....	42
Figure 1-6: Schéma du suivi du potentiel de libre corrosion en fonction du temps	50
Figure 1-7: Schéma de la réponse d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale en point de fonctionnement P (E_0, I_0)	53
Figure 1-8: diagramme de Nyquist.....	54
Figure 1-9: Circuit électrique équivalent d'une interface électrochimique (selon Randles).	55
Figure 1-10: Impédance du circuit équivalent de Randles modifié : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie	57
Figure 1-11: Diagramme intensité-potentiel	60
Figure 1-12: Schéma d'une pile.....	63
Figure 1-13: Diagramme d'Evans	63
Figure 1-14: Courbe de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide.....	64
Figure 1-15: Courbe de polarisation schématisque d'un acier inoxydable d'une corrosion localisée.	66
Figure 2-1: Chambre de mesure de la corrosion atmosphérique	75
Figure 2-2: Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.....	77
Figure 3-1: Photos de l'échantillon des aciers E400, S235, S555 et S275 avant introduction dans l'enceinte (A, B, C et D) puis après 30 jours d'exposition à une atmosphère saturée en humidité (A', B', C' et D'). Les parties rouillées sont en marron.	85
Figure 3-2: Taux de corrosion des différents matériaux en fonction du temps lors d'une exposition à l'eau distillée	86
Figure 3-3: Taux de corrosion des différents matériaux en fonction du temps lors d'une exposition à une solution aqueuse NaCl.....	87
Figure 3-4: Variation de la surface corrodée (mm^2) avec le temps (jours) pour les différents matériaux de construction en atmosphère humide.....	89
Figure 3-5: Variation de la surface corrodée (mm^2) avec le temps (jours) pour les différents matériaux de construction en atmosphère saline.....	89
Figure 3-6 : Suivi du potentiel de corrosion des aciers S235, S275 et S335 en solutions aqueuses à 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) and NaOH (C).....	94

Figure 3-7: Courbes de polarisation des aciers S235, S275 et S 335 en solutions aqueuses 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) et NaOH (C), vitesse de balayage 0,5 mV/s et temps d'équilibre 1800 s.	96
Figure 3-8: Courbes d'impédance des aciers S235, S335 et S275 en solutions aqueuses à 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) and NaOH (C).	101
Figure 3-9 : Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance. R_s = Résistance de l'électrolyte; R_{tc} = Résistance de transfert de charge; CPE = Élément à phase constante.	103
Figure 3-10: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.	106
Figure 3-11: Courbes de polarisation stationnaire de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs A : tufs de Bafoundou ; B : montmorillonite.	109
Figure 3-12: Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite, pour un temps d'immersion 2 h.	114
Figure 3-13: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance. R_s et R_{tc} désignent les résistances de la solution et de transfert de charge et C_{dc} est la capacité de double couche, simulée ici en tant qu'élément de phase constante.....	116
Figure 3-14: Variation de l'efficacité inhibitrice avec la teneur en inhibiteur; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite	116

Liste des Tableaux

Tableau 1-1: Comportement de l'élément de phase en fonction de la valeur de n	57
Tableau 2-1: Composition chimique des argiles (m %)	73
Tableau 2-2: Composition chimique des aciers, en pourcentage des éléments autres que le fer	75
Tableau 3-1: Paramètres de courbes de la surface corrodée en fonction du temps des aciers	90
Tableau 3-2: Potentiel de corrosion E_{corr} (V / Ag / AgCl) des aciers mesuré dans les différentes solutions à la température ambiante	92
Tableau 3-3: Résultats de la polarisation Tafel des matériaux en solution aqueuse à 0,5 M de HCl, NaCl et NaOH.	96
Tableau 3-4: Les valeurs des paramètres à partir des diagrammes d'impédance à différentes solutions corrosives des aciers S275, S355 et S235 aqueuse à 0,5 M de HCl, NaCl et NaOH.	103
Tableau 3-5: Potentiel de corrosion E_{corr} (V / Ag / AgCl) mesuré de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs.....	107
Tableau 3-6 : Densité de courant (en $\mu\text{A cm}^{-2}$) pour un potentiel de -0,850 V/Ag/AgCl (domaine cathodique) et de -0,450 V/Ag/AgCl (domaine anodique) pour les différentes teneurs en inhibiteur ; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.....	110
Tableau 3-7 : Paramètres électrochimiques issues des courbes intensité-potentiel de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl); (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.....	112
Tableau 3-8 : Résultats de mesures de SIE au potentiel d'abandon de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.....	115

Glossaire

a_a, a_c :	Constantes de Tafel anodique, cathodique
AFNOR :	Association Française de Normalisation
ANDRA :	Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs
b_a, b_c :	Constantes de Tafel anodique, cathodique
C :	Capacité pure
C_{dc} :	Capacité de double couche
CE :	Electrode auxiliaire
CPE :	Elément à phase constante
E :	Potentiel
E400 :	Acier pour béton armé de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 400 N/mm ²
E_{corr} :	Potentiel de libre corrosion
ECS :	Electrode au calomel saturé
E_d :	Potentiel de désorption
ENH :	Electrode normale à hydrogène
FRA :	Frequency response analyzer
GPES :	General purpose for electrochemical system
HDG :	Galvanisation à chaud
HR :	Humidité relative
HRc :	Humidité relative critique
I_{corr} :	Intensité du courant de libre corrosion
IE :	Efficacité inhibitrice
n :	Exposant caractéristique, coefficient de déphasage
NF ISO :	Norme Française de l'International organization for standardization
PAF :	Pertes au feu

PDI :	Pôle de Développement Industriel
R :	Résistance
RE :	Electrode de référence
R_e, R_s:	Résistance de l'électrolyte
R_p :	Résistance de polarisation
R_{tc} :	Résistance de transfert de charge
S :	Surface
S235 :	Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 235 N/mm ²
S275 :	Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 275 N/mm ²
S355 :	Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 355 N/mm ²
SIE :	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SNIMA :	Service de Normalisation Industrielle Marocaine
t :	Temps
V_{corr} :	Vitesse de corrosion
WE :	Electrode de travail
Z_{CPE} :	Impédance de l'élément à phase constante
α :	Coefficient de transfert coté anodique
τ :	Constante de temps
ω :	Pulsation

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'acier est un alliage utilisé dans la construction et l'ingénierie mécanique. Les aciers sont nécessaires dans presque tous les domaines qui nécessitent une application technique. Si la plupart de ces aciers ne constituent plus tellement une source d'inquiétude majeure pour les industries quant à leur résistance à la corrosion générale, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne leur résistance aux corrosions localisées.

La corrosion d'un métal dans des environnements aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement du fait de l'oxygène dissous dans l'eau [1]. L'oxydation peut également se produire lorsque d'autres espèces chimiques, notamment des ions particulièrement agressifs sont présentes. La corrosion est un phénomène électrochimique et toute étude de la corrosion ne peut être menée que dans le cadre d'une représentation électrochimique des processus impliqués [2]. Bien que les lois de l'électrochimie sont les mêmes pour tous les matériaux, leur comportement pratique est néanmoins différent et dépend très souvent de leur composition chimique et de l'environnement dans lequel ils se trouvent.

La corrosion humide (aqueuse) est étudiée par voie électrochimique tandis que la corrosion atmosphérique est souvent analysée à l'aide de mesures physiques effectuées périodiquement sur des échantillons exposés pendant de longues périodes de temps [3-7]. Certains travaux portant sur des investigations cinétiques dans la phase initiale de la corrosion atmosphérique sont toutefois disponibles dans la littérature [8].

Le présent travail prend en compte ces différents aspects et examine la corrodabilité des métaux de construction de type E400, S235, S275 et S355, fournis par le Pôle de Développement Industriel (PDI) de Dakar (Sénégal).

Le comportement à la corrosion de ces aciers a été étudié en utilisant deux méthodes : analyse de surface pour l'étude en milieux atmosphériques simulés et tests électrochimiques (mode potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) pour des échantillons immergés dans des milieux aqueux. Les aciers utilisés sont destinés à des usages de construction, et seront donc testés dans des conditions similaires à celles de leur utilisation.

Le présent travail vise aussi à valoriser deux types d'argile comme inhibiteurs de corrosion du fer à béton E400. L'emploi de cet acier en tant que matériau de construction dans le bâtiment, les ponts et les ouvrages d'art, présente de nos jours un intérêt majeur pour tous les utilisateurs. Il est donc important de le protéger de la corrosion. De nombreuses études révèlent l'existence d'une grande variété d'oxydes, comme par exemple les chromates, nitrites, etc., identifiés comme inhibiteurs de corrosion des aciers dans des environnements aqueux [9]. En milieu neutre, les risques d'une attaque diminuent considérablement si on empêche l'oxygène d'accéder à la surface du métal sous l'action d'un inhibiteur cathodique. Alternativement, on peut diminuer la vitesse de réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique) [10,11]. En raison de la toxicité de la plupart des oxydes traditionnellement employés, la nécessité de trouver des composés plus respectueux de l'environnement s'est imposée aux chercheurs. C'est ainsi que des inhibiteurs organiques, à base de benzoate de sodium et d'autres sels d'acides aromatiques substitués et d'acides gras ont été proposés par Kuznetsov et al. [12-15]. La plupart de ces inhibiteurs se sont avérés efficaces à partir d'une certaine "concentration minimale critique" [16]. Plus récemment, certains minéraux sont de plus en plus utilisés comme inhibiteurs de la corrosion d'aciers. Il s'agit de différentes classes d'argiles utilisées sous forme de nanocomposites incorporés dans des revêtements [17,18]. D'autres études ont porté sur la corrosion du fer en milieu aqueux saturé de briques d'argiles [19], de pipelines en acier dans des sols argileux [20] ou encore sur l'inhibition de la corrosion du zinc par un minéral argileux échangeur de calcium [21]. Pour notre part, nous examinerons le comportement électrochimique

de l'acier E400 en milieu aqueux à une concentration en NaCl voisine de celle de l'eau de mer, en présence de deux types d'argile: les tufs, produit volcanique argileux prélevé à Bafoundou au Sénégal Oriental et la montmorillonite, argile sédimentaire de la région de Dakar au Sénégal. L'objectif visé consiste à établir la capacité des argiles sélectionnées à assurer une inhibition efficace de la corrosion du matériau de construction E400.

Ce travail de thèse est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous y recenserons les notions de base de la corrosion des métaux : définitions, typologie et mécanismes de la corrosion électrochimique. Il s'agira ensuite de décrire les deux techniques électrochimiques habituellement employées pour le suivi de la corrosion humide, à savoir : le mode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le chapitre sera ponctué par une revue des différents moyens de protection contre la corrosion, et l'état de l'art sur le recours aux argiles dans cette optique sera fait.

Le second chapitre, consacré à la partie expérimentale, présente les paramètres expérimentaux choisis pour mettre en évidence la corrosion des aciers d'usage général de construction métallique au Sénégal et la mise en œuvre d'argiles dans l'inhibition de la corrosion du fer à béton E400. Les solutions électrolytiques et l'appareillage utilisé dans cette étude seront présentés. La corrosion sera appréciée par des mesures de la surface corrodée des échantillons placés dans une chambre de mesure de la corrosion et par les méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes de polarisation de Tafel et des diagrammes d'impédance.

Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre, subdivisé en trois parties. Nous exposerons successivement les résultats de l'étude du taux de corrosion des 4 aciers en milieu atmosphérique simulé, de la corrosion aqueuse des aciers d'usage général de construction métallique au Sénégal, et enfin de la valorisation des argiles comme inhibiteurs de corrosion du fer à béton E400.

En fin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachèvera l'étude.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La corrosion est la dégradation des matériaux par une interaction physico-chimique avec le milieu environnant, entraînant ainsi des transformations des propriétés du métal. Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion, qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce chapitre, nous allons rappeler la définition de certains concepts et paramètres qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont mis en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

1-1:Notions de base de la corrosion des métaux

1-1-1 : Définitions

La corrosion est l'attaque destructrice des métaux et alliages due à des réactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement. Les matériaux de construction comme tels que les aciers tendent à se dégrader superficiellement lorsqu'ils sont en contact avec un milieu corrosif liquide ou gazeux comme le sol, l'air et le milieu marin. C'est le retour des métaux à leur état d'origine, de composés thermodynamiquement plus stables : oxydes, sulfures,

sulfates, carbonates, etc. Ils subissent ainsi, une modification de leurs propriétés. Cependant la détérioration par des moyens physiques n'est pas appelée corrosion, mais suivant le cas, on parle d'érosion, d'usure, de grippage, etc.

La dégradation chimique des métaux en solution est appelée corrosion humide. C'est la forme de corrosion la plus fréquente en construction métallique. En milieu gazeux, à haute température, la corrosion est dite sèche.

Dans l'eau, avec ou sans oxygène, ces altérations chimiques sont regroupées sous l'expression de corrosion aqueuse. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux. La corrosion est un phénomène complexe, synergie et interactions de plusieurs facteurs :

- matériau : nature, état métallurgique, impuretés, état de surface, etc. ;
- réactif : composition, pH, pression, température, dioxygène dissous, etc. ;
- processus : nature, stabilité et solubilité du produit de corrosion, agitation, mouvement du réactif, etc. ;
- conditions : état de surface, forme des pièces, sollicitations mécaniques, etc.

La corrosion des métaux consiste essentiellement en leur oxydation. Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène. De manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons. Par exemple, le fer peut s'oxyder en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3). On obtient une corrosion généralisée. D'autres gaz, tels que Cl_2 , CO_2 , H_2S , etc. peuvent être impliqués dans la corrosion des métaux. L'oxydation peut également se

produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des anions comme les ions halogénures et tout particulièrement les chlorures et les fluorures [22].

1-1-2: Terminologie de la corrosion

La corrosion est une discipline scientifique. Elle possède en conséquence son propre langage. Nous rappellerons ainsi quelques termes et expressions couramment utilisés [23].

1-1-2-1: Vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction électrochimique correspond au courant électrique débité par une pile ou plus généralement un système électrochimique métal/solution. Cette vitesse pourra être déterminée à partir de trois paramètres, évalués pendant une durée donnée :

- le nombre de moles d'ions métalliques émis ;
- le nombre de moles de gaz dégagé (ou de solide formé) à la cathode et/ou à l'anode ;
- le nombre d'électrons échangés entre la cathode et l'anode.

L'unité est donc l'ampère. On utilise aussi la densité de courant qui représente l'intensité de courant débitée par la pièce, rapportée à l'unité de surface en contact avec le milieu.

Dans le cas des réactions de corrosion, la vitesse est souvent traduite par l'épaisseur de couche attaquée par unité de temps.

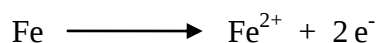
1-1-2-2: Electrolyte

C'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous, tels que le dioxygène. Il est donc conducteur de courant. On appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être oxydés ou réduits par action du courant électrique.

1-1-2-3: Phénomènes d'oxydation et de réduction

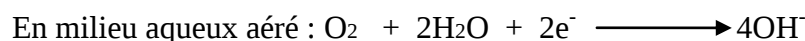
Le processus de corrosion est lié à une réaction d'oxydoréduction : une demi-réaction d'oxydation au cours de laquelle le métal perd un ou plusieurs électrons avec la formation d'ions de charge positive, associée à une demi-réaction de réduction (gain d'électrons).

Dans le cas de l'oxydation du fer, on a par exemple la demi-équation :



Un **oxydant** est un composé qui peut capter des électrons.

Exemple du proton :



Un **réducteur** est un composé qui peut libérer des électrons.

Exemple du sodium : $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$

1-1-2-4: Electrode et électrolyte

Par abus de langage, l'**électrode** représente simplement le métal qui est immergé dans un électrolyte. Plus exactement, c'est le système représenté par un métal en contact avec un électrolyte.

Exemple : une tige de métal plongée dans l'eau pure:

L'**électrolyte** idéal est l'eau pure parfaitement désaérée, contenant des ions.

Des atomes de métal perdent des électrons et entrent en solution. L'équilibre est rompu à la surface du métal qui contient un excès d'électrons et est devenu négatif, tandis qu'il se forme dans la solution au voisinage de la surface métallique un nuage d'ions positifs.

1-1-2-5: Electrode de référence

C'est un système électrochimique métal/solution dont le potentiel d'équilibre reste stable. On l'utilise pour mesurer le potentiel d'un autre système dans des conditions données. Une électrode de référence est le siège de réactions électrochimiques dont le potentiel d'équilibre peut être pris comme origine dans la définition et la mesure des potentiels des couples redox.

Exemples :

- Electrode normale à hydrogène (ENH) : Elle consiste en un couple H^+/H_2 , où la concentration des protons est égale à 1 M et la pression de l'hydrogène gazeux à 1 bar (les coefficients d'activité de H^+ et de fugacité de H_2 sont voisins de l'unité). Le potentiel d'une ENH est pris par convention égal à 0.

A la surface du platine : $1/2H_2 \longrightarrow H^+ + 1e^-$

L'emploi de cette électrode est très délicat. Son utilisation est réservée aux laboratoires spécialisés. On peut utiliser d'autres électrodes plus pratiques.

Si U est le potentiel mesuré entre le métal et l'électrolyte, on a les correspondances à 25°C :

- Electrode au calomel saturé : La chaîne électrolytique est la suivante :
 $Hg/Hg_2Cl_2(s)/KCl(s)$: $U/ECS = 0,244 \text{ V/ ENH}$
- Electrode au sulfate de cuivre : $Cu/CuSO_4 (s)$: $U/Cu_2SO_4 = 0,316 \text{ V/ENH}$.
- Electrode au chlorure d'argent : $Ag/AgCl/KCl (s)$: $U/AgCl = 0,197 \text{ V/ENH}$.
- Electrode au sulfate mercurieux : $Hg/Hg_2SO_4(s)/K_2SO_4(s)$: $U/Hg_2SO_4 = 0,64 \text{ V/ENH}$.

1-1-2-6: Le potentiel d'électrode

Les forces d'attraction électrostatiques maintiennent les ions positifs et les électrons au voisinage immédiat de la surface métallique. Il s'établit une couche double et un champ

électrique constant. On a une différence de potentiel entre le métal et la solution, au voisinage immédiat du métal : c'est le potentiel d'électrode.

Le potentiel est la différence de tension électrique entre deux électrodes, typiquement une électrode de référence et le métal.

- **Potentiel normal:** c'est le potentiel que prend le métal par rapport à une solution aqueuse contenant l'un de ses sels, l'activité des ions métalliques étant égale à 1 M (potentiel désigné par E_0).
- **Potentiel d'équilibre:** c'est le potentiel que prend le métal par rapport à une solution quelconque de l'un de ses sels (à une activité donnée du cation).
- **Potentiel en circuit ouvert:** c'est le potentiel d'équilibre qu'acquiert un métal lorsqu'il est immergé dans une solution, en l'absence de courant.
- **Potentiel de dissolution (ou de corrosion) E_d :** si le métal est plongé dans un électrolyte quelconque, la réaction électrochimique qui peut être prévue n'est pas réversible puisque l'interface métal-solution change avec le temps. Le potentiel que prend le métal ne peut plus être calculé par la loi de Nernst.

D'après Nernst, pour une réaction du type : $M + n e^- \leftrightarrow M^{n+}$, le potentiel E_T est donnée en fonction du potentiel standard E_{0T} par :

$$E_T = E_{0T} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E_T = E_{0T} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma [M^{n+}]$$

Avec : $a_{M^{n+}}$ = activité des ions M^{n+} dans la solution ;

γ = coefficient d'activité ;

$[M^{n+}]$ = concentration des ions M^{n+} dans cette solution ;

R : constante des gaz parfaits ;

n : nombre d'électrons échangés (correspondant ici à la valence du métal) ;

F = Nombre de Faraday (96485 coulombs par mol) ;

T : température absolue ;

Sachant que :

$$E_{0T} = -\frac{\Delta G_{0T}}{nF} \quad \text{et} \quad E_T = -\frac{\Delta G_T}{nF}$$

On a :

$$E_T = -\frac{\Delta G_T}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

ΔG_T : Enthalpie libre de formation à T.

Pour le fer, oxydé en ions ferreux :

$$E_T = -0,4553 + 0,5092 \cdot 10^{-5}T + 9,920 \cdot 10^{-5}T \times \log [Fe^{2+}] \quad [23].$$

E_T est fonction de la température et de la concentration des ions ferreux (Fe^{2+}).

Le potentiel de corrosion est un paramètre complexe, caractéristique du matériau et qui dépend de plusieurs facteurs:

- liés au métal : nature, état métallurgique, état de surface.
- liés au milieu : concentration, gaz dissous, température, agitation, substances dissoutes, renouvellement de la solution.
- le temps.

La connaissance de ce potentiel permet de connaître le comportement des métaux et alliages dans les milieux corrosifs, et donnera accès aux courants de corrosion.

1-2 : Types de corrosion électrochimique

Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à différentes formes de corrosion [24-34].

1-2-1 : Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. C'est la forme la plus commune caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides, sur les aciers ordinaires en présence d'air humide ou sur les aciers ordinaires en eau de mer. C'est une forme de corrosion prévisible et souvent pas très dangereuse.

1-2-2 : corrosion galvanique

Egalement appelée corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif jouant le rôle d'anode subit une corrosion accélérée par l'autre métal. La corrosion d'origine galvanique se situe toujours au voisinage de la jonction des deux métaux.

La corrosion galvanique sur un même métal est possible dans les cas où il y a :

- existence d'impuretés anodiques ou cathodiques ;
- des zones déformées à côté de zones saines (écrouissage) ;
- des zones chaudes à côté de zones froides.

La corrosion galvanique résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque (figure 1-1)

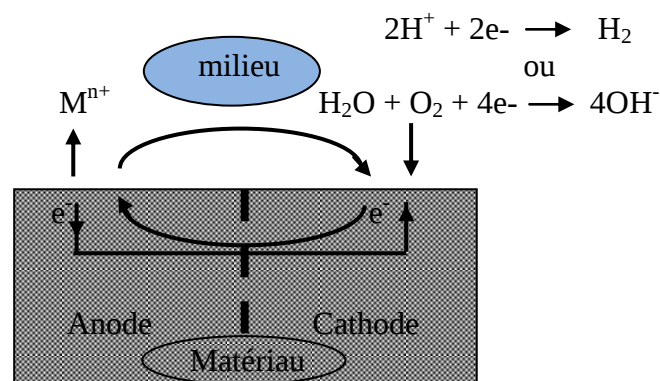


Figure 1-1 : Représentation schématique d'une pile de corrosion [33]

1-2-3 : Corrosion caverneuse (ou par crevasse)

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnant dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires.

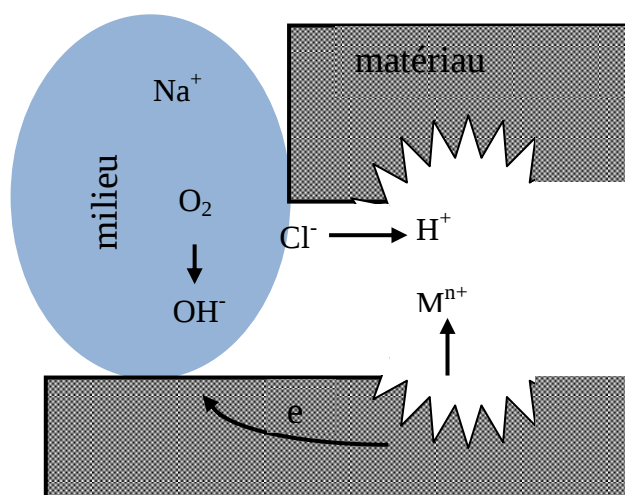


Figure 1-2: Représentation schématique de la corrosion par crevasse [34]

1-2-4 : Corrosion sélective dans un alliage

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. C'est une forme de corrosion très dangereuse car on ne peut pas la soupçonner. Le matériau corrodé est pratiquement intact alors que sa résistance diminue considérablement. Le dézingage (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (70%Cu -30%Zn) en est l'exemple le plus connu.

1-2-5 : Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. L'attaque se limite à des trous, très localisés, pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Le métal peut être perforé en quelques heures avec une perte en poids négligeable. C'est la forme de corrosion la plus insidieuse.

Le mécanisme est assez semblable à celui de la corrosion par crevasse et comporte deux étapes : l'initiation et propagation.

- **Initiation** : En cas d'hétérogénéités dans le métal ou le réactif, les anodes sont attaquées. Si les surfaces anodiques sont très petites devant les surfaces cathodiques, l'attaque est localisée.

Les anodes peuvent être :

- les impuretés,
 - les joints de grains,
 - les rugosités,
 - les piles de concentration,
 - les défauts dans les revêtements ou les couches de passivation.
- **Propagation** : Les piqûres formées se comportent comme des crevasses, l'attaque est profonde et les piqûres se propagent en profondeur avec une densité de courant élevée.

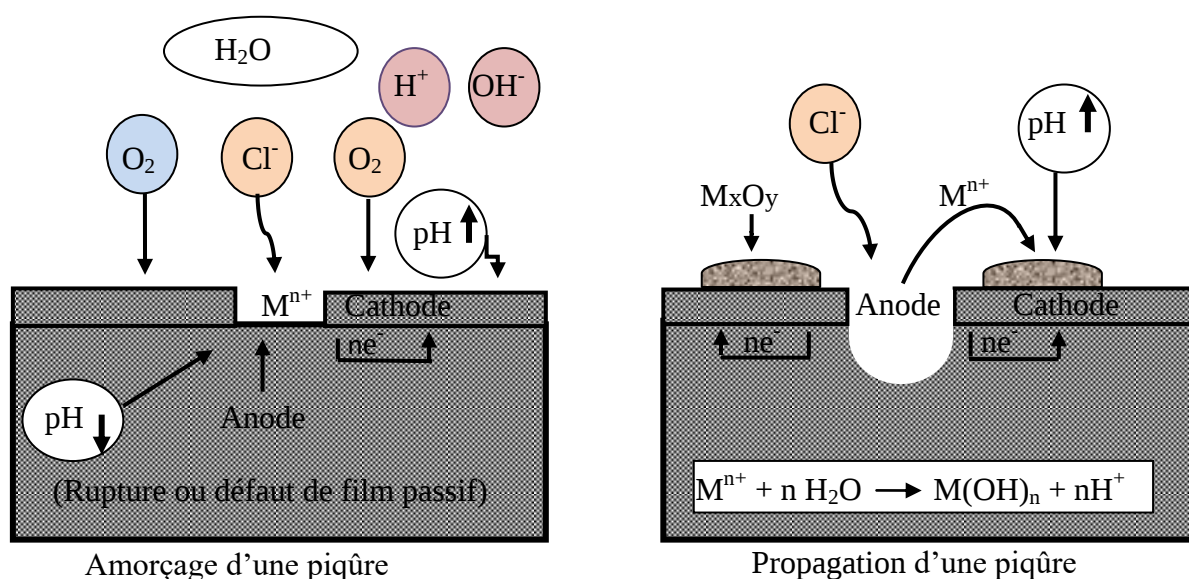


Figure 1-3: Représentation schématique [33] de l'amorçage et de la propagation d'une piqûre.

1-2-6 : Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile. Le métal en fusion versé dans une lingotière forme en se refroidissant des cristaux composés d'atomes qui se rangent suivant des dendrites. Entre les cristaux viennent s'interposer des atomes non rangés accompagnés d'atomes d'impuretés qui vont constituer les joints de grain. Ces derniers sont chimiquement plus actifs et par conséquent sont attaqués plus rapidement que les faces des grains lorsqu'ils sont exposés dans un milieu corrosif. Dans certaines conditions les joints de grain sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué.

L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (la charge à la rupture et l'allongement décroissent sensiblement). La corrosion intergranulaire est due à la présence d'impuretés dans le joint et à l'enrichissement ou l'épuisement local de l'un des constituants dans la zone proche du joint. C'est donc une forme de corrosion due à une attaque privilégiée au

niveau des joints de grains et elle est un processus microscopique, invisible dans les étapes initiales.

1-2-7 : Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. C'est l'action combinée des contraintes et d'un milieu corrosif. C'est une corrosion localisée qui donne des fissures intergranulaires ou transgranulaires. Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

- **Effets de contraintes:** les contraintes ont diverses origines : thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Dans certains cas il ne faut pas dépasser 10 % de la limite élastique. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.
- **Effet du temps :** la vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section.

Le mécanisme de la corrosion sous-contrainte n'est pas très bien connu mais on peut toutefois dire que :

- ❖ La corrosion joue un rôle important dans le démarrage des fissures (piqûres ou autres discontinuités qui augmentent les contraintes).
- ❖ La propagation d'une fissure exige l'action conjointe de la corrosion et des contraintes.
- ❖ Les contraintes de tension brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent ainsi le démarrage de la corrosion en divers points.

- ❖ La propagation de la fissure se fait soit par entrée en solution d'ions métalliques, soit par entrée à l'intérieur du métal d'atomes d'hydrogène.
- **Contrainte** : les contraintes peuvent être externes ou internes.
 - **Contraintes externes**: charges appliquées (mécaniques, thermiques) ; elles sont en général faciles à calculer.
 - **Contraintes internes**: elles proviennent d'opérations particulières: mise en forme (laminage, étirage, forgeage, etc.), soudage, traitements thermiques, etc.
- **Nature du milieu corrosif**: pour chaque matériau, nous avons des milieux spécifiques pour la corrosion sous-contrainte. Il est à noter que même des traces d'éléments spécifiques peuvent être dangereuses.
- **Temps**: On observe quatre périodes :
 - incubation;
 - formation de film passif ;
 - amorçage et propagation des fissures ;
 - rupture.
- **Etat de surface**: la résistance à la corrosion sous-contrainte est augmentée en présence de contraintes de compression en surface : ce sont les cas que l'on observe après sablage, grenaillage, galetage etc.
- **Température**: en général, la résistance à la corrosion sous-contrainte diminue quand la température augmente.

1-2-8 : Corrosion par cavitation

C'est un phénomène qui se produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important, le frottement et l'usure pouvant par exemple intervenir. Si l'électrolyte liquide est en mouvement (cas des pompes, des tuyauteries, des canalisations, etc.), des bulles se forment (air et gaz dissous, turbulence).

L'éclatement ou la forte dépression au niveau de ces bulles entraîne la rupture de la couche protectrice et la corrosion continue. On a apparition de sillons, surfaces ondulées, trous, etc., ayant un aspect directionnel caractéristique.

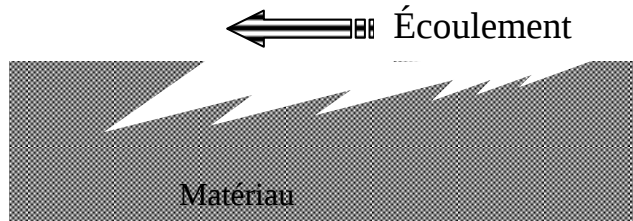


Figure 1-4: Représentation schématique de la corrosion par cavitation [34]

Les phénomènes de turbulence, collision, couplage galvanique, peuvent contribuer à détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux par ailleurs très résistants à l'état statique.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

1-2-9 : Corrosion-frottement

La corrosion-frottement se produit lorsque, en présence d'une solution corrosive, l'interface des deux alliages en contact est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible ("petits débattements", de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion. Les moyens de réduire cette corrosion sont :

- ❖ lubrification par des huiles ou graisses : le frottement est réduit, l'oxygène est exclu de l'interface ;

- ❖ augmentation de la dureté de deux alliages en contact. Certains couples ont de meilleures aptitudes au frottement que d'autres ; les traitements de durcissement superficiel sont parfois favorables ;
- ❖ emploi de joints permettant d'absorber les vibrations et d'exclure l'oxygène et/ou l'humidité ;
- ❖ diminution des charges de frottement dans certains cas. Dans d'autres, au contraire, augmentation de ces charges afin d'atténuer les vibrations ;
- ❖ modification de l'amplitude du mouvement relatif entre les deux surfaces en contact.

1-2-10 : Fatigue-corrosion

La fatigue-corrosion se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La fissuration apparaît normalement au-dessous de la limite élastique. La corrosion sous fatigue est une réduction de la résistance à la fatigue due à la présence d'un milieu corrosif.

Les fissures sont généralement transgranulaires ; elles prennent naissance à cause des piqûres. La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité et sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion. Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles.

La fatigue-corrosion peut être éliminée ou réduite en diminuant les contraintes, soit par un recuit de détente, soit en modifiant la conception de l'appareil, soit enfin par des traitements mécaniques comme le grenaillage (ou sablage) qui introduisent des contraintes superficielles de compression.

1-2-11 : Corrosion et fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Les atomes d'hydrogène ont pour origine l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

- **précipitation** sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène.
- **recombinaison** sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouflures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements.
- **fragilisation**: par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique.

1-3 : Autres types de corrosion

1-3-1 : Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un liquide non électrolytique ou un gaz.

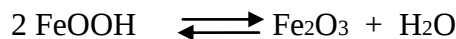
Exemples :

❖ Oxydation d'un acier ordinaire avec l'oxygène de l'air ;

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante:



Le composé FeOOH, qui peut être considéré comme de l'hématite Fe₂O₃ hydratée, selon l'équation suivante :



Cette hématite désigne globalement la rouille, est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stœchiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale FeOOH. Les trois composants principaux de la rouille sont respectivement la lépidocrocite (γ -FeOOH), la goethite (α -FeOOH) et la magnétite (Fe₃O₄).

La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition. Elle varie de plus entre l'intérieur et l'extérieur de la couche :

- La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de goethite et de lépidocrocite.
- La partie intérieure, adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de FeOOH.

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion

❖ **Corrosion par les dérivés soufrés en phase anhydre :**

La teneur en soufre des bruts varie de 1,8 à 2,6 % et a tendance à augmenter compte tenu de la conjoncture actuelle du marché. Ce soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les thiophènes, mercaptans, disulfures, etc. La corrosivité est variable selon la composition.

❖ **Corrosion par hydrogène sulfure froid en présence d'humidité :**

L'hydrogène sulfuré en milieu humide produit une corrosion généralisée assez importante pour des pH compris entre 6 et 8. En effet les films de sulfures sont peu

protecteurs ; ils sont dissous par les variations de pH et surtout par l'érosion (des vitesses d'écoulement élevées supérieures à 1,5 m/s activent considérablement la corrosion).

❖ **Corrosion par les gaz de combustion dans les fours et chaudières :**

L'encrassement et la corrosion des faisceaux tubulaires perturbent la marche des fours et chaudières et entraînent des arrêts fréquents. Par ailleurs l'environnement est dégradé par les émissions corrosives qui se font à la sortie des cheminées. L'administration règlemente la conception d'une installation (qualité du combustible, hauteur de cheminée, etc.). Les combustibles utilisés contiennent des produits indésirables tels que le soufre, le sodium, le vanadium, etc., qui jouent un rôle important dans la formation des dépôts et dans la corrosion.

❖ **Corrosion par les acides naphténiques :**

Cette corrosion est provoquée par les acides organiques présents dans certains bruts. Ces acides ont un poids moléculaire variable ; leur radical est du type cyclique saturé contenant des groupes acides.

❖ **Corrosion dans les unités de distillation :**

La cause principale de la corrosion des unités de distillation du "brut" est la présence de chlorures hydrolysables à chaud et pouvant donner de l'acide chlorhydrique. Les chlorures proviennent des eaux de forage et de la pollution par l'eau de mer lors des opérations de ballastage et déballastage des pétroliers

❖ **Corrosion par les acides polythioniques :**

Les acides polythioniques ne sont pas présents naturellement dans les produits pétroliers. De formule générale $H_2S_xO_6$ ils prennent naissance par oxydation et hydrolyse des sulfures en présence d'eau. Ce type de corrosion peut être considéré comme une conséquence secondaire de la corrosion sulfhydrique. Il s'agit d'un

phénomène de corrosion intergranulaire des aciers austénitiques intervenant à froid sur des structures sous tension recouvertes de dépôts de sulfures en présence d'oxygène et d'eau (par exemple lors de l'ouverture des récipients).

1-3-2 : Corrosion biochimique

Ce n'est pas à proprement parler un type de corrosion, mais un procédé de détérioration résultant de l'activité d'organismes vivants. Ces organismes comprennent des microorganismes du type bactéries et des macroorganismes du type ; moules, algues, etc. Ces organismes vivants peuvent vivre et se reproduire dans des milieux où le pH varierait de 0 à 11, des températures de - 10°C à + 50°C et sous des pressions pouvant atteindre plusieurs centaines de bars.

Ces organismes vivants participent à la destruction des matériaux par :

- dépolarisations anodiques et cathodiques, consistant en des réactions anodiques et cathodiques ;
- production de dépôts et corrosion par aération différentielle ;
- Production d'agents corrosifs (H_2SO_4 par exemple).

1-3-3 : Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface d'un métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains endroits par usure abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

1-4 : Facteurs de la corrosion

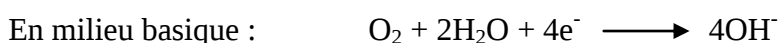
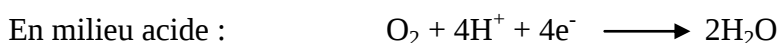
La corrosion est un problème d'interface métal/milieu. La corrosion d'un alliage métallique par un réactif dépend de nombreux facteurs qui eux-mêmes évoluent en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants peuvent être liés:

- au réactif : modes d'attaque ;
- à l'alliage : facteurs métallurgiques ;
- aux conditions d'emploi ;
- au temps.

1-4-1 : Facteurs liés au milieu

1-4-1-1 : Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau, l'oxygène joue le rôle de dépolarisant :



La corrosion des aciers dans l'eau est favorisée par l'oxygène dissous.

Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

1-4-1-2 : Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité d'un film passif, l'augmentation de l'acidité et donc de la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé.

1-4-1-3 : Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse rend le film passif en surface du métal moins efficace car plus

instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (environ 0,5 M en NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion.

1-4-1-4 : Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif.

Dans l'eau la température favorise la corrosion car elle fait augmenter :

- la vitesse des réactions électrochimiques,
- la diffusion dans l'eau,
- la porosité des dépôts.

1-4-2 : Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. L'état de surface du métal ou de l'alliage, en contact avec le produit corrosif, joue un rôle important dans le phénomène de corrosion. Les caractéristiques de la surface qui interviennent sont :

- ❖ **Les caractéristiques cristallographiques** : Leur importance se traduit par l'influence des dimensions des grains et de leur orientation sur le comportement à la corrosion.
- ❖ **Les caractéristiques chimiques** : Un métal pur se corrode moins qu'un métal contenant des impuretés ou des atomes étrangers.

- ❖ **Les caractéristiques physico-chimiques** : en général, sauf pour des métaux tels que l'or et le platine, le réactif est en contact avec le film naturel formé à la surface du métal (épaisseur de quelques centaines d'angströms). La corrosion sera donc fonction d'abord du comportement du film dans le réactif.
- ❖ **Les caractéristiques micro-géométriques** : leur importance se traduit par l'influence du profil micro-géométrique de la surface sur la corrosion:
 - les pointes sont plus réactives que les régions planes ;
 - les surfaces en contact avec le réactif sont plus grandes au niveau des irrégularités;
 - les creux peuvent être le siège de corrosion par piles de concentration ;
 - les zones contaminées au niveau de la surface peuvent constituer des points d'amorce de la corrosion.

1-5 : Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion peut être envisagée de trois manières :

- Etablissement d'une barrière entre le réactif et le matériau métallique grâce à un revêtement organique ou métallique ;
- Protection électrochimique ;
- Etablissement d'une barrière entre le métal et l'électrolyte en ajoutant un inhibiteur à la solution agressive.

1-5-1 : Protection cathodique

Cette méthode fait appel aux caractéristiques électrochimiques du métal en le portant à un potentiel pour lequel la réaction anodique est impossible. La corrosion ne peut dans ce cas avoir lieu. Ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E_M = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

Deux méthodes différentes peuvent ainsi être utilisées :

1-5-1-1 : Protection par anode sacrificielle

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment faible. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [35-37]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

1-5-1-2 : Protection par courant imposé

A l'aide d'une source extérieure, on applique un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé. On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du métal.

1-5- 2 : Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très faible valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [35-37].

1-5-3 : Inhibition

1-5-3-1 : Généralités

Les protections cathodique et anodique impliquent l'utilisation de mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il

existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface substrat métallique/électrolyte. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire en agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux), soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [38]. On peut donc classer les inhibiteurs selon soit leur domaine d'application, soit par leur réaction partielle ou par leur mécanisme réactionnel. Les inhibiteurs doivent :

- être actifs à faibles concentrations ;
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution ;
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux ;
- le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [35,36].

La protection d'un matériau par un inhibiteur de corrosion peut être permanente ou temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [39].

1-5-3-2 : Mécanismes électrochimiques

La corrosion étant un processus électrochimique, l'action de l'inhibiteur se fait au niveau de l'une des étapes élémentaires du mécanisme de cette corrosion, et plus particulièrement au voisinage immédiat de la surface : transport des espèces réactives, formation d'intermédiaires, adsorption, etc. Le mode d'action d'un inhibiteur peut être divers. L'inhibiteur recouvre (par adsorption) la surface du métal et réduit les surfaces de réactions élémentaires. Il peut former

également des composés avec le métal ou avec le liquide environnant et modifier les réactions d'interface. Dans les deux cas, la corrosion peut être ralentie, voire annulée.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon leur mode d'action :

- ❖ **Les inhibiteurs anodiques** : ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément inhibiteur actif vis-à-vis de l'acier.
- ❖ **Les inhibiteurs cathodiques** : ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes.
- ❖ **Les inhibiteurs mixtes** : ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles et donc le courant de corrosion, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.

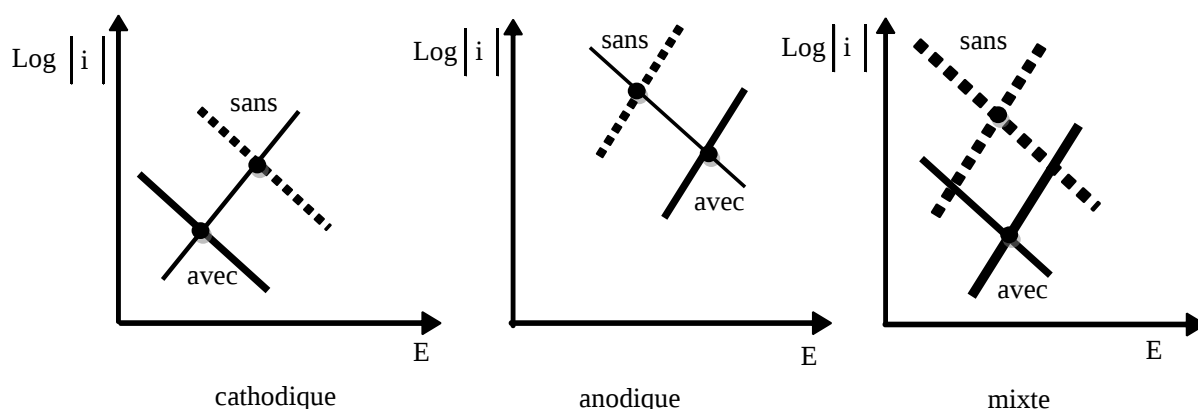


Figure 1-5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.

1-5-3-3 : Nature de l'inhibiteur

❖ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs minéraux pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [36]. Ils s'agit notamment de molécules aromatiques et de macromolécules à chaînes linéaires ou branchées, possèdent une partie apolaire hydrophobe relativement volumineuse constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène et au moins un atome servant de centre actif hydrophile (pour leur fixation) sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles, etc.), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles, etc.), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles, etc.) ou le phosphore (phosphonates) [40-47]. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

❖ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement des ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc.,

[48-49]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

❖ **Les inhibiteurs de corrosion écologiques**

Le nombre d'inhibiteurs organiques ou minéraux en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} , etc..) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [50].

❖ **Les inhibiteurs anodiques ou passivants.**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, etc. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [51].

L'argile est une terre naturelle. C'est plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. La plupart des argiles sont essentiellement constituées de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces constituants présents en quantités réduites sont des oxydes d'aluminium, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium.

Ce que nous appelons communément argile désigne dans les faits une vaste famille de différentes argiles. Comme nous l'avons vu, d'un point de vue chimique, les aluminosilicates hydratés sont associés à des éléments minéraux différents. Du fait de ces différentes teneurs en minéraux, on peut classer les argiles en 3 grandes familles :

- Argiles riches en alumine :
 - la kaolinite: appelée souvent "argile blanche" est une argile phylliteuse à deux couches contenant principalement de la silice et de l'alumine.

- la montmorillonite est souvent de couleur grise ou verte et est riche en silice. Elle contient aussi des phosphates, de la potasse, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde d'aluminium, de la soude et de la magnésie en grande quantité ;
- l'illite : cette argile est pauvre en magnésie, mais fortement calcique. C'est une argile à trois couches, elle est potassique et alumineuse. Sa couleur varie du gris blanc au brun clair selon la teneur en impuretés métalliques. Elle est composée essentiellement de silice, faiblement dosée en alumine, à tendance calcique et riche en fer.
- Argile riches en fer : glauconite et nontronite utilisées dans l'industrie pétrolière. On peut y retrouver l'argile rouge qui est donc reminéralisante.
- Argiles riches en magnésium : antigorite, saponite, talc, attapulgite ; cette dernière est verte, rouge ou blanche et a aussi un fort pouvoir.

Toutes ces argiles ont comme constituants majoritaires la silice (SiO_2) et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) [52]. Plusieurs travaux [53-56] ont montré en effet que les oxydes de silicium (SiO_2) et d'aluminium (Al_2O_3) sont des inhibiteurs de corrosion.

Depuis plus de dix ans, des expériences sont conduites pour évaluer la vitesse de corrosion uniforme d'un acier peu ou faiblement allié dans des conditions représentatives d'un stockage géologique profond des déchets nucléaires.

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier diminuait au cours du temps, en raison de la formation d'une couche d'épaisseur micrométrique de produits de corrosion, faits d'oxyde et de carbonate de fer.

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets radioactifs (ANDRA, France) [55] considère que la vitesse instantanée de corrosion de l'acier ne devrait pas dépasser $1 \mu\text{m}/\text{an}$ pour des durées pluriannuelles. Une expérience menée dans de l'argilite provenant du site de Bure (argilite du Callovo-Oxfordien) a montré que l'évolution de la vitesse de corrosion instantanée

de l'acier 1050 à 90 °C était semblable à celle mesurée dans l'argile MX80 compactée, à ceci près que dans cette argilite, l'acier 1050 se recouvre d'une gangue hétérogène de produits de corrosion, semblable à celle observée sur certains analogues archéologiques. La présence de cette gangue constituée de ferro-silicates et de sidérite est très certainement un facteur bénéfique pour la protection de l'acier contre la corrosion. Ce sont toutes ces raisons qui font que l'argile peut être considérée comme inhibiteur de corrosion écologique.

1-5-3-4 : Mécanismes réactionnels

Les différentes réactions matériau/électrolyte peuvent être inhibées suivant divers processus, dont les plus importants sont : l'absorption, la passivation, la précipitation, l'élimination de l'agent agressif, etc.

L'adsorption de molécules inhibitrices à la surface métallique peut ralentir la corrosion. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, c'est-à-dire entre les structures et la concentration de l'inhibiteur. Deux types de liaisons peuvent exister entre l'espèce adsorbée et la surface métallique : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types d'adsorption distincts: la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique est le mode d'action des inhibiteurs organiques. Elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal. On peut distinguer outre les liaisons de Van der Waals, toujours présentes, les liaisons polaires qui dépendent des charges de surface et de l'inhibiteur et les liaisons hydrogène s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur très électronégatif, uniquement N, O, F, porteurs de doublets libres [57].

Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface [58].

Certains inhibiteurs peuvent former un film intégrant les produits de dissolution du substrat provoquant une passivation spontanée du métal ce qui diminue la vitesse de corrosion.

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (métal/oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [59].

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu stables. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène mais aussi bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent agressif n'est applicable que dans les systèmes fermés.

1-5-4 : Revêtements métalliques

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements.

1-5-4-1 : Revêtements anodiques

Dans ce cas le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : acier galvanisé ; du zinc sur acier [35,36]. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base.

1-5-4-2 : Revêtements cathodiques

Le métal protecteur peut être plus noble que le métal à protéger. A titre d'exemple, on peut citer les cas du nickel ou du chrome sur l'acier. Le rapport aire anodique/aire cathodique qui est faible risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée). La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure, etc. Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [35,36]. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport de la petite surface anodique sur la grande surface cathodique. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

1-5-5 : Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se scindent en trois catégories : les revêtements polymériques, les bitumes, les peintures et vernis.

1-5-5-1 : Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la lutte contre la corrosion des métaux. Ce sont notamment les thermoplastiques, les caoutchoucs et les thermodurcissables. L'épaisseur des revêtements polymériques est en général de l'ordre de 100 à 500 μm mais elle varie selon le cas. L'efficacité de la protection de revêtements polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et l'absence de défauts [60].

1-5-5-2 : Les bitumes

Les bitumes sont utilisés pour protéger des aciers enfouis. L'épaisseur de revêtements au bitume est de l'ordre de 5 mm. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagement mécanique [60].

1-5-5-3 : Les peintures

Les peintures sont appliquées sur un large éventail de surfaces dans le monde entier et assurent la protection des matériaux métalliques. Les peintures sont d'une efficacité reconnue et elles sont peu onéreuses. Les peintures sont nombreuses et peuvent être utilisées dans des cas de corrosion spécifique. Sur l'ensemble des peintures, celles employées dans des solvants sont les plus fréquentes et constituent presque la moitié des utilisées en milieu industriel [60].

1-6 : Techniques électrochimiques d'étude de la corrosion

1-6-1 : Evolution du potentiel de libre corrosion en fonction du temps

Le potentiel de libre corrosion est parfois désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, ou encore potentiel de repos [61]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [62]. Elle est mesurée en l'absence de courant imposé, par rapport à un potentiel de référence, dans ce travail celui de l'électrode à Ag/AgCl.

Le suivi du potentiel de libre corrosion en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [63]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, etc. [64-65].

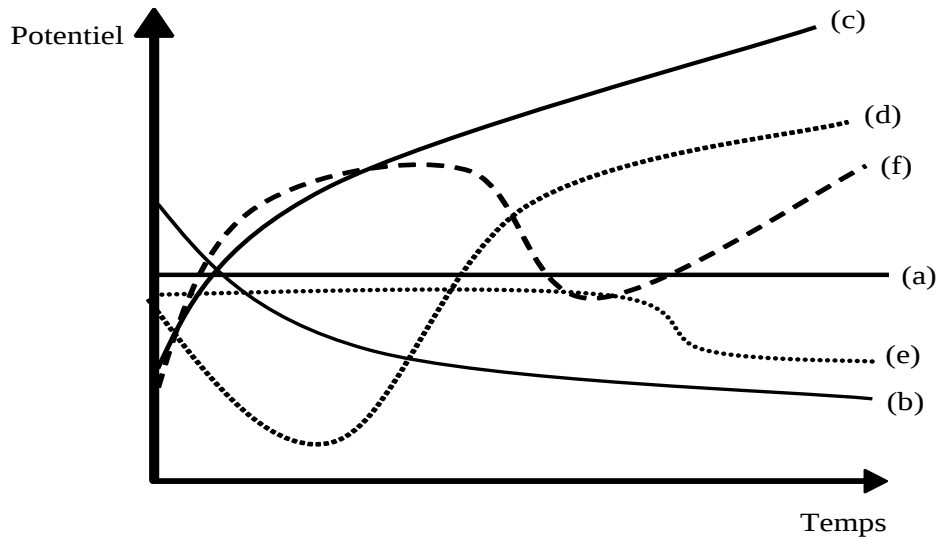


Figure 1-6 : Schéma du suivi du potentiel libre de corrosion en fonction du temps [66]

Plusieurs types de courbes sont habituellement rencontrés (Figure 1-9) où:

- (a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- (b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- (c) le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- (d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- (e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement ;
- (f) le métal se passive au départ, mais la couche protectrice se détruit après un certain temps.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [67]. La valeur du potentiel libre correspond à celle du potentiel de corrosion. Elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

1-6-2: Spectroscopie d'impédance électrochimique

Au départ les mesures d'impédance étaient effectuées soit à l'aide de ponts en courant alternatif (ponts de Kohlrausch), soit à l'aide d'un oscilloscope en enregistrant les ellipses de Lissajous qui donnent le module et la phase de l'impédance. Un enregistreur XY peut aussi être utilisé à condition que sa bande passante soit compatible avec la fréquence du signal. Pour des raisons de limitation en fréquence ($f < 10$ Hz pour les ponts et $f < 1$ Hz pour les oscilloscopes et les enregistreurs), ces méthodes sont de plus en plus abandonnées en faveur d'une nouvelle technique combinant une détection synchrone et un potentiostat. Le principe de la détection synchrone consiste à multiplier le signal à traiter par un signal de référence, puis à filtrer le signal obtenu. Deux types d'appareillage peuvent être utilisés pour ce genre de mesure :

- ❖ l'analyseur de fonction de transfert numérique qui consiste à corrélérer la réponse $\Delta I(t)$ et le signal perturbateur $\Delta V(t)$ avec deux signaux de référence, l'un en phase avec $x(t)$ et l'autre en quadrature de phase de façon à calculer les composantes réelle et imaginaire de l'impédance ;
- ❖ l'**amplificateur** à détection synchrone double phase type "Lock-out" où le signal perturbateur est appliqué simultanément à la cellule et à une chaîne de référence. La réponse est comparée à ΔV déphasé de $\Delta\Phi$ et de $\Delta\Phi+\pi/2$. Cette méthode de détection de phase permet de distinguer les générations I et II des amplificateurs "Lock-in".

1-6-2-1: Principe de la méthode

Le principe consiste à moduler le potentiel appliqué ou naturel de l'électrode de travail par un signal alternatif sinusoïdal de faible amplitude et fréquence variable. La réponse est comparée à ΔV déphasée de $\Delta\Phi$ et $\Delta\Phi+\pi/2$. Dans le domaine des basses fréquences, cette technique basée sur l'analyse harmonique, entraîne des temps de mesure relativement longs. Il est en effet indispensable de faire plusieurs mesures par afin d'éliminer par moyennes pondérées

l'effet du bruit. Ainsi la mesure par détection synchrone qui reste efficace à haute fréquence devient moins commode à base fréquence. Le problème de la rapidité de la mesure peut être résolu en faisant appel à la technique des transformées discrètes de Fourier fondée sur le principe de l'envoi d'un paquet d'ondes de même amplitude et de fréquences différentes de sorte que l'onde résultante puisse être considérée comme la somme des ondes injectées. Cette procédure s'apparente à la méthode classique qui consiste à assimiler une fonction arbitraire à la superposition de sinusoides c'est à dire à effectuer son développement en série de Fourier. La différence c'est que l'amplitude de toutes les harmoniques est identique tandis que les fréquences des harmoniques supérieures sont des multiples de la fréquence fondamentale. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir effectuer rapidement des mesures en basses fréquences, ce qui permet de considérer le système électrochimique comme stationnaire. La mesure de l'impédance électrochimique consiste aussi à analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques (fréquence, amplitude, etc.) du signal appliqué. Les différents types des réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires.

En général la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal imposé est sinusoïdal, de forme $x(t) = X_0 \sin(\omega t)$ et la réponse du système est de la forme $y(t) = Y_0 \sin(\omega t + \varphi)$, avec la pulsation ($\omega = 2\pi f$), la fréquence (f) et le déphasage (φ).

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$, où en mode potentiostatique $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure 1-7).

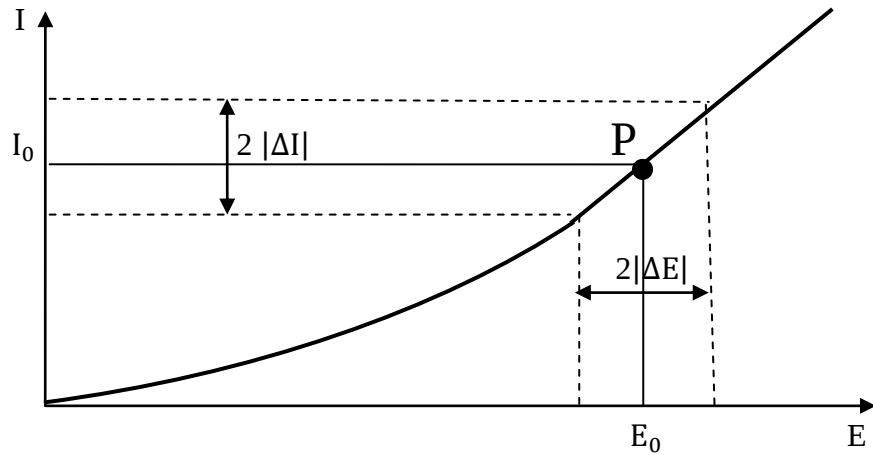


Figure1-7 : Schéma de la réponse d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale en point de fonctionnement $P (E_0, I_0)$

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 d'un terme sinusoïdal.

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E(t) = |E| \sin(\omega t)$$

E_0 : potentiel électrochimique libre ou imposé du métal ;

$|E|$: amplitude maximale de la perturbation sinusoïdale ;

ω : pulsation en rad.s^{-1} avec $\omega = 2\pi f$: la fréquence du signal en Hertz.

Si l'amplitude de la perturbation en tension est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire. La réponse du courant peut être ainsi exprimée sous la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{avec} \quad \Delta I(t) = |I| \sin(\omega t + \varphi)$$

φ : angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle est alors définie par un nombre complexe qui peut être écrit de deux formes équivalentes:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \exp(j\varphi) \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{et} \quad |Z| \text{ est le module de}$$

l'impédance, Z_r la partie réelle et Z_i la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre il suffit d'utiliser la relation suivante : $|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2$

avec $Z_r = |Z| \cos \varphi$ et $Z_i = |Z| \sin \varphi$ et $\tan \varphi = \frac{Z_i}{Z_r}$

$Z(\omega)$ peut aussi être représentée en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou bien en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (Z_r, Z_i) (diagramme de Nyquist. Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer des paramètres tels que R_e (résistance de la solution) et R_{tc} (résistance de transfert de charge) et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

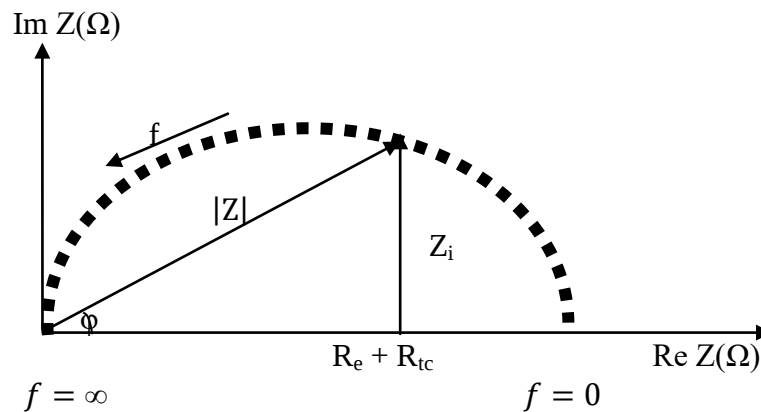


Figure 1-8 : diagramme de Nyquist

1-6-2-2: Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : des résistances, des capacités, des inductances, ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg qui sont liés aux processus de diffusion, et interviennent comme intermédiaires de

calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers processus élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique ou leur constante de temps.

- La résistance d'impédance uniquement modélisée par sa partie réelle indépendante de la pulsation : $Z = R$
- La capacité d'impédance: $Z = \frac{-j}{C\omega}$
- L'inductance d'impédance : $Z = jL\omega$

❖ **Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les processus électrochimiques :**

Le circuit de la figure 1-9 comprend les éléments qui permettent en général de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte, et leur mode d'association (en série ou en parallèle). Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte (R_e), de la capacité, de la double couche (C_{dc}) et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Ce circuit électrique équivalent est connu sous le nom de circuit de Randles.

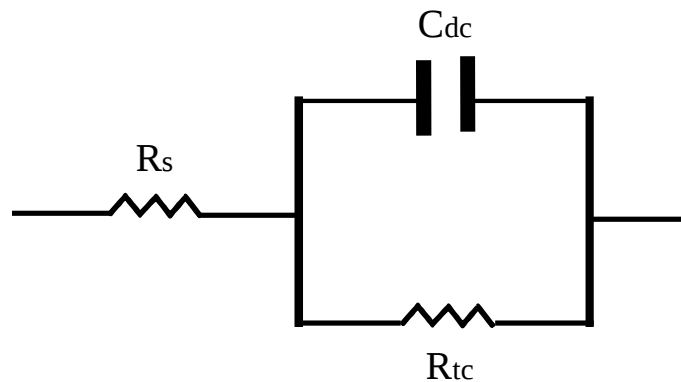


Figure 1-9 : Circuit électrique équivalent d'une interface électrochimique (selon Randles).

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [68]. Elle correspond toujours à une résistance au

transfert d'ions et d'électrons impliqué dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(\omega) = Z' - jZ''$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure 1-9 peut s'écrire sous la forme suivante [68] :

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2$$

C'est l'équation d'un cercle de rayon $R_{tc}/2$ et centré à $(R_e + R_t/2)$ sur l'axe réel.

❖ Adsorption à l'électrode :

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les processus d'adsorption peuvent être à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences.

❖ Diffusion :

La diffusion des espèces dans la solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une excitation sinusoïdale du potentiel, le processus de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z(\omega) = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-\frac{1}{2}}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. Il faut toutefois remarquer que l'impédance de Warburg reste l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses.

Le circuit équivalent de Randles modifié est représenté à la figure 1-10.

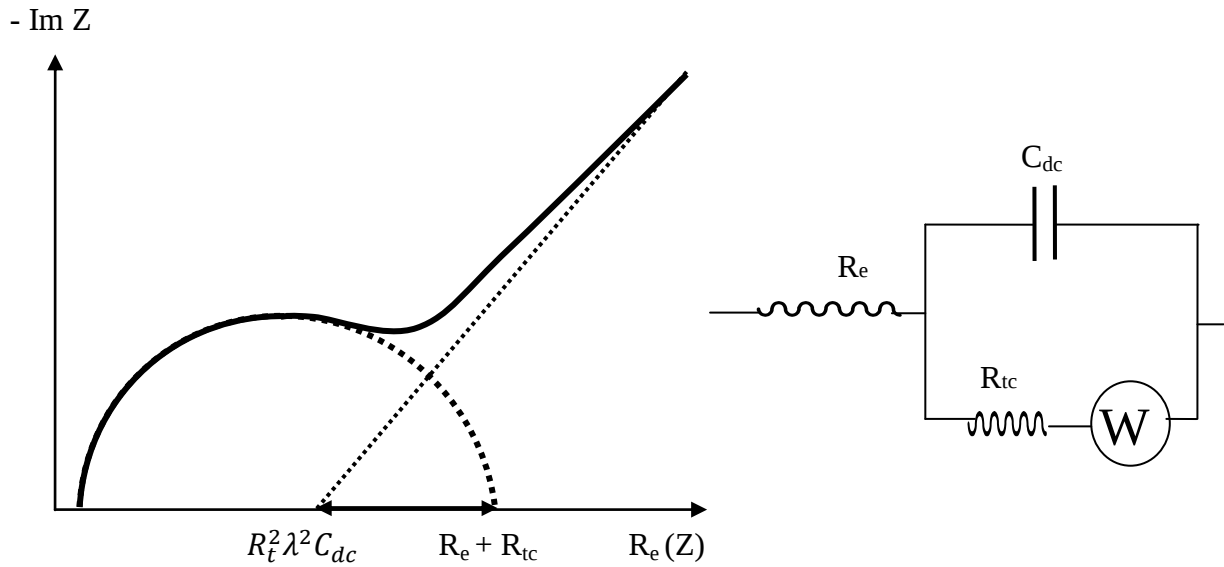


Figure 1-10 : Impédance du circuit équivalent de Randles modifié : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [69]

Les diagrammes d'impédances montrent souvent une dispersion en fréquence qui ne peut être ajustée à l'aide des éléments comme la résistance, la capacité ou l'inductance. Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité. Elle est exprimée en termes d'élément de phase constante (CPE) d'impédance :

$$Z = \frac{1}{Q(j2\pi f)^n}$$

En fonction de la valeur de l'exposant (n), le CPE présente un comportement analogue aux composants classiques décrits dans le tableau (1-1).

Tableau 1-1 : Comportement de l'élément de phase en fonction de la valeur de n [68]

n	-1	0	0,5	1
composant	Inductance	Résistance	Warburg	Capacité

Rappelons que la mesure d'impédance effectuée sur des systèmes électrochimiques nécessite l'application d'un signal d'excitation de faible amplitude. En analyse harmonique, le signal perturbateur est une onde sinusoïdale modulée en fréquence. Afin d'atteindre les

conditions aux limites haute et basse fréquence, il serait utile d'étendre le domaine d'étude jusqu'à :

- *100 kHz de façon à accéder à la résistance de la solution, en court-circuitant les capacités.
- * 10^{-3} Hz pour atteindre la résistance de polarisation qui est une caractéristique importante en corrosion.

1-6-3 : Polarisation potentiodynamique

1-6-3-1 : Polarisation

C'est le terme utilisé quand on impose un potentiel à un métal immergé dans une solution. On distingue en général trois types de polarisation:

- **Polarisation de résistance** : cette polarisation est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode. Le film protecteur peut être, soit solide (oxyde, hydroxyde, etc.), soit gazeux (H_2 ou O_2 adsorbés à la surface).
L'intensité du courant est plus faible puisque le film introduit une résistance supplémentaire au passage du courant.
- **Polarisation de concentration** : Cette polarisation intervient lorsque la faible vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. L'intensité du courant tend vers une valeur limite très sensible à l'agitation.
- **Polarisation d'activation** : Elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface métal-solution liées au passage des atomes du métal à l'état d'ions ou inversement. D'une manière générale, pour qu'une réaction se produise à une vitesse appréciable, une énergie d'activation Q est nécessaire. La vitesse de la réaction k est donnée la relation d'Arrhenius :

$$k = A \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

A est une constante appelé facteur de fréquence.

C'est ce type de polarisation qui intervient et domine souvent dans les phénomènes de corrosion. La vitesse de réaction sur l'électrode, par unité de surface, est donnée par i . Ainsi, quand i est exprimée en A/cm^2 , le potentiel de corrosion E s'exprime V et la résistance de polarisation, notée R_p en Ω .

Dans le cas d'une polarisation de transfert de charge, à partir de l'expression de la constante de vitesse, on démontre que l'expression du courant, lorsqu'un potentiel E est appliqué, est donnée par la relation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left(\exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right)$$

Le coefficient α est appelé coefficient de transfert de charge dans le processus anodique, η désigne la surtension d'activation et i_0 correspond à la densité de courant d'échange.

On vérifie que lorsque η tend vers 0, i tend vers zéro aussi. Toutefois, même si le courant global est nul, on considère que l'activité faradique est toujours en cours, le courant ayant à peu près la même valeur absolue côté oxydation et côté réduction. Ce courant est appelé courant d'échange et noté I_0 , et la densité de courant d'échange correspondante est i_0 .

1-6-3-2 : Courant de corrosion

- **Courant anodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions d'oxydation. Il est par convention de signe positif.
- **Courant cathodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions de réduction. Il est par convention de signe négatif.
- **Courant de corrosion :** Il correspond au courant d'échange. La détermination du courant de corrosion à partir des courbes expérimentales intensité/potentiel permet le calcul de la perte de masse d'un métal dans une solution donnée. Pour procéder aux

mesures du courant de corrosion, certaines hypothèses sont formulées (hypothèses de Tafel):

- la perte de masse est uniformément répartie (corrosion uniforme) ;
- les surfaces des microanodes et des microcathodes sont sensiblement égales ;
- les électrodes sont sièges d'une seule réaction d'oxydation ou de réduction ;
- les réactions chimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation (courbes anodiques et cathodiques assimilées à des portions d'exponentielles).

La figure 1-11 représente, à titre d'illustration, la variation du courant (I) en fonction du potentiel (E)

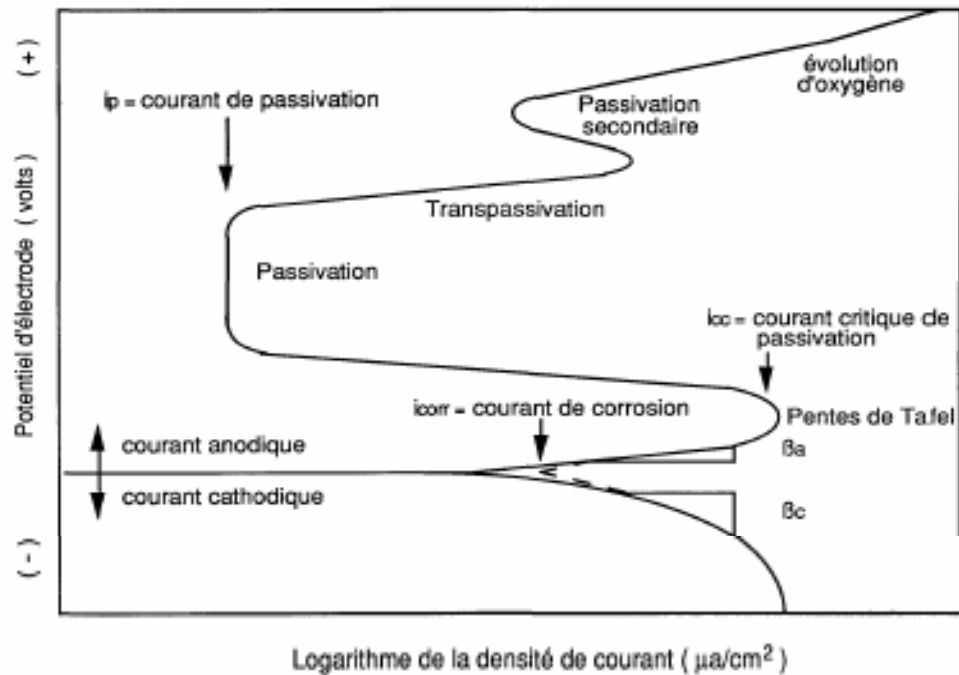


Figure 1-11 : Diagramme intensité-potentiel [24]

Pour les valeurs de $\eta \gg 0$, c'est le terme anodique qui est prépondérant ($i > 0$), et inversement pour $\eta \ll 0$, le terme cathodique prédomine ($i < 0$).

Deux cas importants peuvent être déduits de cette relation:

1 : Le processus réactionnel est cathodique : $\eta < -100$ mV

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

$$\eta = \frac{-RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i_c|$$

Posons $a_c = -\frac{2,3*RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0$ et $b_c = \frac{2,3*RT}{(1-\alpha)nF}$

On a alors : $\eta_c = a_c + b_c \log i_c$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique, que l'on peut écrire, à 298 K, sous la forme :

$$\eta_c = \frac{-2,3*RT}{(1-\alpha)nF} \log \frac{|i_c|}{i_0} = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad \text{avec} \quad b_c = \frac{-0,059}{(1-\alpha)n}$$

$$\eta_c = \frac{-0,059}{(1-\alpha)n} \log \frac{|i_c|}{i_0}$$

b_c est la constante de Tafel pour la réaction de réduction

2 : Le processus réactionnel est anodique : $\eta > 100\text{mV}$

$$i_a = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right]$$

$$\eta = \frac{-RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{n F} \ln i_a$$

Posons, à T 298 K : $b_a = \frac{2,3*RT}{\alpha n F}$; $a_a = \frac{-2,3*RT}{\alpha n F} * \ln i_0$

On a alors : $\eta_c = a_a + b_a \log i_a$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique, que l'on écrit également manière générale à 298 K ::

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_a}{i_0} = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{avec} \quad b_a = \frac{0,059}{\alpha n}$$

b_a est la constante de Tafel pour la réaction de la dissolution anodique.

En définitive, la cinétique des réactions obéit alors à la loi de Tafel :

$$\eta = a + b \cdot \log(i)$$

avec : η : Surtension imposée (V)

i : Densité de courant (A/cm^2) ;

a et **b** : Constantes dépendant du système métal- solution.

Dans une représentation $\log(i) = f(E)$, on obtient des droites appelées droites de Tafel. Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern - Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303 R_p} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

Les coefficients b_a et b_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$. Elles sont positive et négative, respectivement, et sont exprimées en V/décade. R_p représente la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

1-6-3-3 : Résistance à la corrosion

Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal au transfert de ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

1-6-3-4 : Taux de corrosion

La thermodynamique permet de déterminer la possibilité de corrosion mais ne renseigne pas sur le point essentiel, la vitesse de corrosion.

C'est le phénomène de polarisation des piles qui nous indiquera le taux de corrosion.

Considérons le schéma simplifié d'une pile.

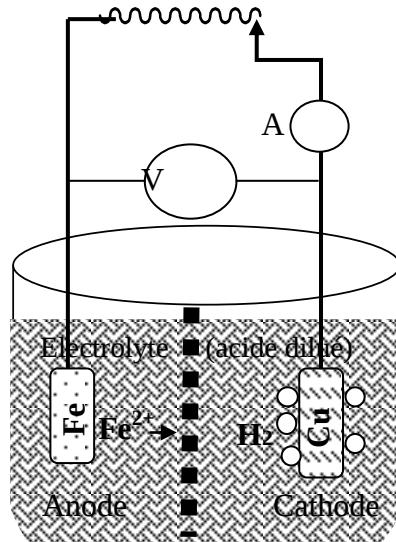


Figure 1-12 : Schéma d'une pile

Quand le courant circule entre la cathode et l'anode, les deux potentiels d'électrode changent. La tension entre les deux électrodes diminue : c'est la polarisation.

A l'équilibre on a le taux de corrosion I_{corr} et le potentiel E_{corr} qui correspondent à l'équilibre des réactions chimiques.

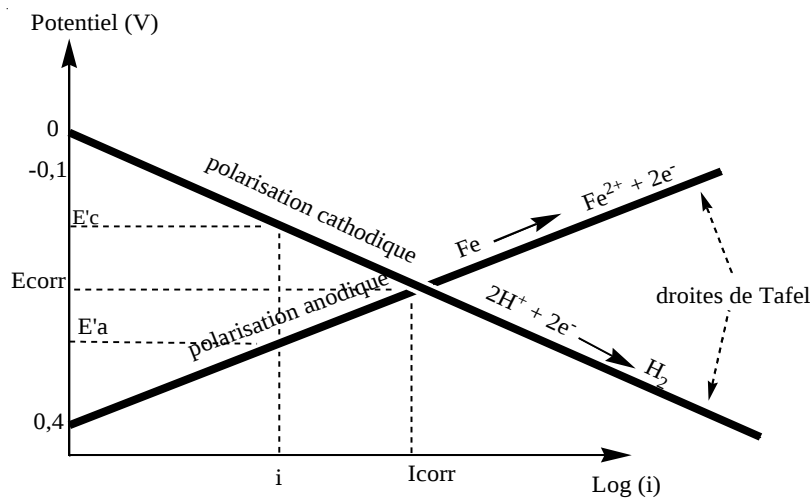


Figure 1-13 : Digramme d'Evans

Le taux de corrosion est donné par la relation :

$$\frac{m}{t} = \frac{A}{nF} I_{\text{corr}}$$

m : masse corrodée en gramme ;

t : temps en secondes ;

A : masse moléculaire ;

I_{corr} : courant en ampères ;

1-6-3-5 : Courbes de polarisation

La figure 1-14 montre l'allure générale des courbes de polarisation d'un acier inoxydable. La partie basse de la courbe correspond à la partie cathodique, le potentiel étant inférieur au potentiel de libre corrosion ($E_{\text{corr}} \approx -0,6 \text{ V}$ pour les aciers au carbone et $\approx -0,4 \text{ V}$ pour le fer pur). Au-delà de ce potentiel, on atteint la région anodique, caractérisée d'abord par une augmentation rapide du courant (partie quasi-horizontale). On assiste dans cette région à l'oxydation du métal. Lorsque le potentiel devient supérieur à environ $-0,25 \text{ V}$, le courant augmente beaucoup plus lentement que le potentiel, les phénomènes de corrosion étant atténués par le recouvrement du métal par une couche peu conductrice d'oxyde et/ou d'hydroxyde métallique, On parle alors de passivation. La figure 1-14 permet alors de distinguer trois cas :

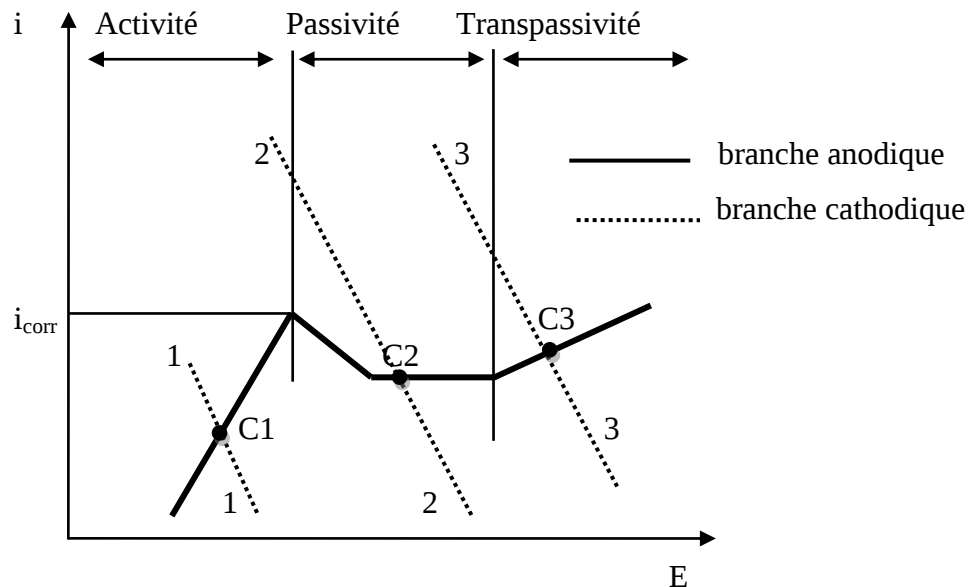


Figure 1-14 : Courbe de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide

Pour un faible pouvoir oxydant, le point de fonctionnement (C1) est situé dans le domaine actif et le métal se corrode rapidement. La corrosion est alors uniforme.

Pour un pouvoir oxydant suffisamment élevé la couche passive est stable c'est-à-dire auto réparatrice ; le métal ne se corrode pratiquement point (C2). En fait il y'a corrosion puisque la courant global n'est pas nul, mais cette corrosion est insignifiante dès lors que la densité de courant est faible. Pour un pouvoir oxydant extrêmement élevé le métal se corrode de nouveau. On dit qu'il est à l'état transpassif. Le pouvoir oxydant de la solution pour le problème posé correspond à la cinétique de la réaction cathodique sur l'électrode métallique. Il est matérialisé pour les courbes de polarisation en pointillés.

En tout état de cause, les couches de passivation d'un acier présentent un caractère essentiel : elles sont capables de se réparer spontanément après dépassivation accidentelle, dans un certain domaine d'utilisation ou d'essai. C'est précisément le domaine de passivation, où le métal conserve son état passif se dans des conditions d'emploi ou d'essai. Pour ce faire, on caractérisera les milieux oxydants par leurs paramètres électrochimiques : le pH et le pouvoir oxydant, auxquels on ajoutera l'action spécifique des ions en solution ; pour les aciers il s'agit en premier lieu des ions chlorures contenus dans les solutions chlorurées. De plus pour les aciers, il faut distinguer soigneusement les milieux acides des milieux neutres, ces termes étant entendus dans un sens très large et caractérisant bien plutôt un type de comportement des zones de pH bien séparées par une frontière.

Pour un faible pouvoir oxydant, le point de fonctionnement est situé dans le domaine actif et le métal se corrode rapidement. La corrosion est alors uniforme. Pour un pouvoir oxydant suffisamment élevé la couche passive est stable c'est-à-dire auto réparatrice ; le métal ne se corrode pratiquement point. En fait il y'a corrosion puisque la courant global n'est pas nul, mais cette corrosion est insignifiante dès lors que la densité de courant est faible. Pour un pouvoir oxydant extrêmement élevé le métal se corrode de nouveau. On dit qu'il est à l'état transpassif.

Compte tenu de ces précisions, on peut envisager l'établissement d'une échelle de qualité en définissant pour la transition [(1) $\longleftrightarrow$ (2)] ou Activité $\longleftrightarrow$ Passivité (figure 1-14), la

condition de non dommage comme suit : au potentiel de passivation, la densité de courant cathodique doit être supérieure à la densité de courant du pic d'activation (courant critique de passivation) ; le courant critique constitue donc le critère de qualité des aciers inoxydables en milieu acide ou basique. Plus ce courant sera faible, moins il faudra de pouvoir oxydant pour obtenir la passivité, toutes choses égales par ailleurs. En d'autres termes, plus l'intensité du courant critique sera faible, plus il sera facile de passer l'acier toutes choses égales par ailleurs. Le classement des nuances par leurs courants critiques de passivation constitue donc une échelle de qualité que l'on peut obtenir rapidement et commodément dans un ou plusieurs milieux acides. Ce critère étant applicable uniquement au cas de corrosion active, il sera déterminant pour la corrosion générale.

Dans le cas de corrosions localisées, il faut envisager d'autres critères en plus du critère de courant critique. C'est le cas lorsque le milieu contient des ions halogènes (surtout les chlorures) qui peuvent conduire à des ruptures localisées de la passivité : corrosion par piqûres, corrosion caverneuse, corrosion fissurante sous tension, etc. Par exemple pour la corrosion par piqûres, on notera que les piqûres sont des zones de corrosions localisées dont l'amorce est ponctuelle et ne semble pas être liée à une hétérogénéité évidente de la surface.

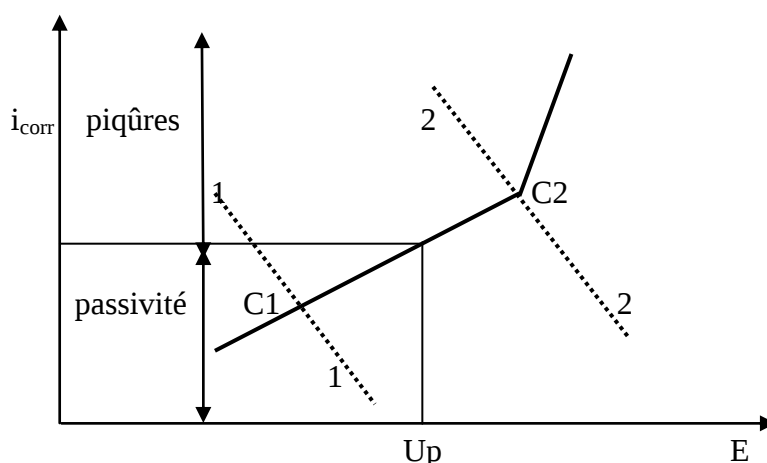


Figure 1-15 : Courbe de polarisation schématisant d'un acier inoxydable d'une corrosion localisée.

On constate par ailleurs que la piqûre se développe au-dessus d'un certain potentiel (métal-solution) critique U_p appelé potentiel de piqûres. Ce potentiel dépend de la concentration

des ions chlorures et du matériau. Il se traduit sur la courbe de polarisation anodique par une augmentation soudaine du courant anodique. La figure 1-15, conduit à distinguer deux cas :

Pour un pouvoir oxydant suffisamment faible, la courbe de polarisation cathodique coupe la courbe anodique en dessous du potentiel de piqûres, le point de fonctionnement (C1) du système se situe au-dessous du potentiel de piqûres et le métal reste intact.

Pour un pouvoir oxydant suffisamment élevé par contre, le point de fonctionnement (C2) du système se place au-dessus du potentiel de piqûres et bien entendu la corrosion est accrue. L'absence de piqûres s'énonce comme suit : Le potentiel métal-solution doit être inférieur au potentiel de piqûres. Ce potentiel de piqûres constitue donc un critère de qualité valable pour ce type de corrosion ; plus ce potentiel est élevé, plus nombreux et plus oxydants seront les milieux auxquels l'acier résistera, toutes choses égales par ailleurs.

1-6-4 : Corrosion atmosphérique

1-6-4-1 : Généralités

La corrosion en milieu aqueux correspond à un processus de dégradation du matériau qui s'effectue avec une certaine vitesse. La cinétique électrochimique étudie la vitesse avec laquelle se produit cette dégradation.

La corrosion atmosphérique quant à elle est l'attaque d'un matériau métallique exposé dans l'atmosphère en présence d'humidité et d'impuretés :

- atmosphère marine : % chlorures élevé ;
- atmosphère urbaine : % polluants élevé ;
- atmosphère industrielle : présence de S_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 ;
- atmosphère rurale : caractérisée par une faible agressivité.

Les paramètres de ce type de corrosion sont essentiellement le taux d'humidité et le pourcentage des impuretés.

La corrosion atmosphérique est une interaction électrochimique entre un matériau métallique et un gaz, généralement l'oxygène de l'air, en présence d'un électrolyte mince (eau) résultant d'une adsorption ou d'une condensation intermittente. La corrosion atmosphérique est donc une corrosion de type électrochimique où l'électrolyte est le film d'eau adsorbé ou condensé.

La formation du film d'électrolyte (et sa disparition) dépendent des variations de la température et de l'humidité relative. Celles-ci conduisent à des successions de périodes humides et de périodes sèches appelées "cycles d'humidification – séchage". Ces cycles sont une caractéristique essentielle de la corrosion atmosphérique et en changent profondément les mécanismes, par rapport à une corrosion en solution aqueuse.

Afin d'appréhender les caractéristiques de ces cycles, il est tout d'abord nécessaire et possible de décrire l'évolution de l'humidité relative en paroi du conteneur, à partir des données climatiques de l'entrepôt et des propriétés du conteneur (dimensions, masse volumique, conductivité thermique, etc.), à l'aide d'un modèle thermo-hydrodynamique associé à un modèle numérique thermo-hydrodynamique de calcul [70].

L'humidité relative est le rapport entre la pression de vapeur d'eau au point de rosée et la pression de vapeur d'eau à température ambiante :

$$\mathbf{HR} = \mathbf{P} \text{ (vapeur eau au point de rosée)} / \mathbf{P} \text{ (vapeur eau température ambiante)}$$

L'humidité relative critique (**HRc**) est la valeur de L'humidité relative au dessous de laquelle la corrosion atmosphérique est négligeable [70].

Connaissant ainsi l'humidité relative aux parois d'un conteneur en acier peu allié, plusieurs approches peuvent alors être utilisées, afin de déterminer l'épaisseur de métal corrodé.

La première approche est de type normatif, utilisant les normes NF ISO (9223 et 9224) qui définissent la corrosivité d'une atmosphère en fonction de trois paramètres : la durée pendant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80 %, la teneur en dioxyde de soufre (SO₂) dans l'air

est de 0,01% et la teneur en ions chlorure (Cl^-) à partir de 3 mmoles/litre. La corrosivité ainsi obtenue peut être alors reliée à une épaisseur de métal corrodé [70].

1-6-4-2 : Approche du mécanisme de la corrosion atmosphérique

Les précédentes approches décrites sont empiriques et reposent sur le retour d'expérience (résultats de vieillissement sur une vingtaine d'années, au maximum) et demandent à être confortées sur le long terme (séculaire), notamment pour tenir compte de l'influence de l'évolution au cours du temps, de la morphologie et de la structure de la couche de rouille formée, sur la vitesse de corrosion [71].

Dans ce but, a été développée une troisième approche de type physico-chimique, décrivant les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours d'un cycle d'humidification-séchage. Un cycle peut être divisé en trois étapes. La première correspond à la formation de l'électrolyte. Durant cette étape, ce n'est pas l'oxygène mais la couche de rouille qui, en se réduisant, permet l'oxydation du fer. La deuxième étape suppose une épaisseur d'électrolyte formée constante, et l'oxygène est alors l'oxydant qui entraîne une oxydation du métal. Enfin, durant la période de séchage, l'épaisseur du film diminue et l'oxygène ré-oxyde la rouille réduite lors de la première étape.

Pour chaque étape du cycle, il est possible de considérer une étape cinétique limitante et une épaisseur corrodée associée [72].

Ainsi, durant la phase de mouillage, l'étape limitante est supposée être la réduction de la lépidocrocite (phase réductible de la couche de rouille). Cette réaction débute à l'interface métal /oxyde puis progresse vers l'interface externe en paroi des pores de la couche de rouille. Durant la période de phase humide, la limitation cinétique est le résultat d'un contrôle mixte entre une étape de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, puis dans les pores, et une étape de réduction de cet oxygène sur la rouille réduite lors de la première étape.

Enfin, durant la phase de séchage, la réaction anodique (oxydation du fer) devient prédominante au niveau cinétique, et le processus de corrosion prend fin avec la disparition de la phase aqueuse.

À partir de cette description mécanistique, un modèle a été développé prenant en compte les deux premières étapes du cycle et le début du séchage, et fournissant une épaisseur de métal corrodé sur plusieurs cycles d'humidification-séchage.

Étant donné la participation active de la couche de rouille au processus de corrosion, l'épaisseur corrodée dépend fortement des propriétés (épaisseur, porosité, structure, morphologie, réactivité électrochimique, etc.) de ces couches d'oxydes, dont l'évolution au cours du temps peut être appréhendée : d'une part, en caractérisant des couches issues d'analogues archéologiques ayant subi une corrosion atmosphérique sous abri, et d'autre part, en faisant "vieillir" en enceinte climatique des échantillons d'aciers contemporains (ou archéologiques) pour déterminer une épaisseur corrodée expérimentale, en fonction d'un nombre de cycles d'humidification-séchage fixé [73].

1-7 : Conclusion

La corrosion est depuis très longtemps un sujet de préoccupation pour la recherche et l'industrie, en raison notamment des coûts directs et indirects qu'elle engendre. Force est de constater que de nos jours, le problème de la corrosion des aciers n'a pas trouvé de solutions définitives.

Plusieurs formes de lutte contre ce fléau ont été envisagées, mais les recherches doivent se poursuivre dans le sens d'une meilleure compréhension du phénomène et d'une optimisation des moyens de s'en prémunir. Le recours à des inhibiteurs écologiques comme les argiles, timidement exploré dans la littérature semble pourtant prometteur.

Nous envisageons, dans nos travaux de thèse, d'étudier la corrosion de quelques aciers de construction utilisés au Sénégal et de valoriser quelques argiles locales comme inhibiteurs de corrosion.

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre présente les paramètres expérimentaux choisis pour mettre en évidence la corrosion des aciers d'usage général de construction métallique au Sénégal et la valorisation de certaines argiles comme inhibiteurs de corrosion du fer à béton E400. Les méthodes de mesures utilisées comprennent l'évaluation de la surface corrodée des échantillons dans une chambre de mesure de la corrosion ainsi que les méthodes électrochimiques à savoir le tracé des courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (diagrammes de Nyquist).

2-1 : Milieux corrosifs utilisés

Nous avons utilisé lors des essais électrochimiques, des solutions aqueuses 0,5 M de HCl, NaCl et NaOH.

2-2 : Inhibiteurs de corrosion

Nous avons évalué le pouvoir protecteur de deux inhibiteurs naturels : les tufs de Bafoundou du Sénégal oriental et la montmorillonite de la région de Dakar du Sénégal, dont la composition chimique est donnée dans le tableau 2-1. Les échantillons d'argiles nous ont été fournis par l'Institut des Sciences de la Terre (Faculté des Sciences et Techniques, UCAD, Dakar).

Tableau 2-1: Composition chimique des argiles (m %) [74,75].

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	H ₂ O	P ₂ O ₅	PAF*	Silice réactive
Tufs	69,7	13,3	10,1	0,1	0,1	1,3	0,6	0,8	0,1	-	0,03	4	8,9
Montmo-rillonite	58,6	20,4	3,4	-	1,9	0,2	3,1	0,3	-	12	-	-	-

* PAF : pertes au feu

2-3 : Préparation des électrodes de travail

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur des échantillons enrobés dans des résines de type "Epoxy Steel". Nous avons utilisé les aciers suivants, fournis par le Pôle de Développement Industriel du Sénégal (PDI) :

E400 : Acier pour béton armé de la limite conventionnelle d'élasticité 400 N/mm^2 (ou Mpa).

S235 : Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 235 N/mm^2 (ou Mpa).

S275 : Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 275 N/mm^2 (ou Mpa).

S355 : Acier de construction de la limite conventionnelle d'élasticité minimum 355 N/mm^2 (ou Mpa).

Les aciers S235, S275 et S355 ont été découpés à l'aide d'une cisaille universelle Gruchoir, sous forme de plaquettes de surface $3,80$; $1,80$ et $4,00 \text{ cm}^2$, respectivement. L'acier E400 a été découpé en rondelle de diamètre 10 mm et de surface $0,785 \text{ cm}^2$ à partir de barres de longueur 12 m .

Avant toute mesure, la surface des plaquettes a subi un traitement préalable. Elle a été polie mécaniquement avec des papiers abrasifs de granulométrie variable (600 , 800 , 1000 et $1200 \mu\text{m}$), puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'air libre.

Les mesures de taux de corrosion atmosphérique ont été effectuées sur des échantillons mis dans une chambre d'exposition à atmosphère d'air saturée en humidité d'une part, et à atmosphère d'air saturée en chlorure de sodium d'autre part et hermétiquement fermée. Les analyses de surface sont réalisées dans une atmosphère humide et dans des conditions atmosphériques côtières simulées, et donc au-dessus d'une solution aqueuse de NaCl à 3% massique (eau de mer simulée). Ce dispositif est exposé à la température ambiante du

laboratoire. Les échantillons sont retirés puis photographiés et rapidement remis dans la chambre d'exposition aux intervalles de temps réguliers fixes de 5 jours. La composition chimique des différents aciers sont données dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2: Composition chimique des aciers, en pourcentage des éléments autres que le fer [76,77].

Désignation	C	Mn	N	P	S	Cu	Cr	Si
E400	0,22	-	0,013	0,055	0,055	-	-	-
S235	0,17	1,40	0,012	0,04	0,04	0,55	-	-
S275	0,21	1,50	0,012	0,04	0,04	0,55	0,25	-
S355	0,24	1,60	0,55	0,04	0,04	0,55	-	0,55

2-4 : Techniques de mesures

2-4-1 : Observation des échantillons

Le taux de corrosion atmosphérique sera assimilé au rapport (en pourcentage) des surfaces rouillées sur les surfaces totales des échantillons. La surface des échantillons est totalement recadrée par le logiciel Photoshop CS5, alors que le logiciel Mesurim est utilisé pour mesurer la surface corrodée rapportée à la surface totale de l'échantillon, initialement indemne. La chambre d'exposition des échantillons est montrée à la figure 2-1.

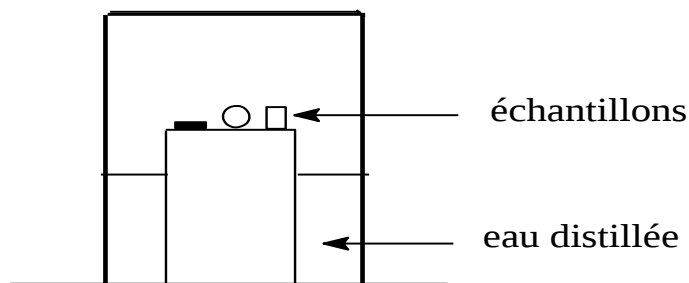


Figure 2-1: Chambre de mesure de la corrosion atmosphérique

2-4-2 : Mesures électrochimiques

2-4-2-1 : Appareillage

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. Pour les mesures électrochimiques nous avons utilisé une cellule à trois électrodes. L'échantillon constitue l'électrode de travail, la contre électrode est une grille en platine et dans toutes les mesures électrochimiques, l'électrode de référence est Ag/AgCl (+197 mV/ENH à la température ambiante). Sauf indication contraire, tous les potentiels seront donnés par rapport à celui de cette électrode de référence.

Expérimentalement nos mesures sont effectuées au moyen d'un Potentiostat-Galvanostat μ Autolab type III + FRA 2 piloté par le logiciel GPES (General Purpose for Electrochemical System) ou FRA (Frequency Response Analyzer) qui permet la polarisation de l'électrode de travail. La corrosion des différents aciers a été étudiée par la méthode potentiodynamique, la vitesse de balayage étant fixée à 0,5 mV/s et le temps d'équilibre à 1800 secondes (30 min).

Le potentiostat connecté à la cellule à trois électrodes est piloté par ordinateur. Le dispositif expérimental est montré à la figure 2-2.

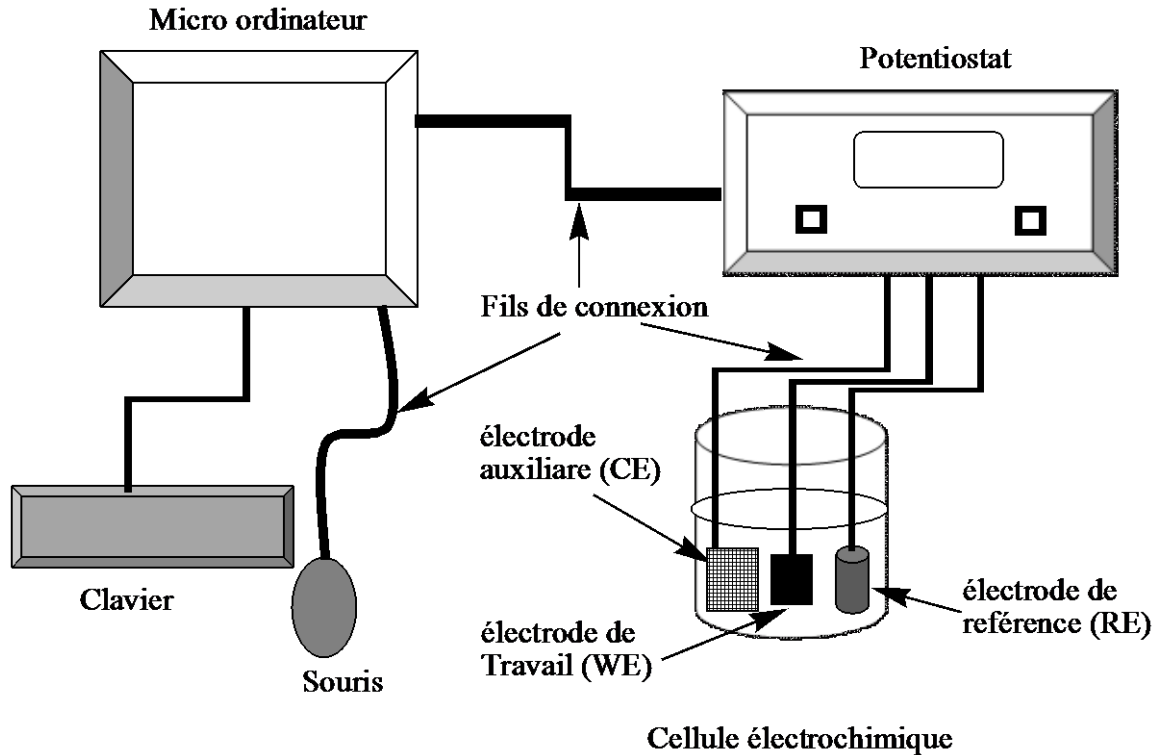


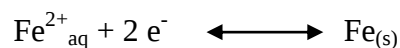
Figure 2-2 : Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de Travail (WE) et l'électrode de référence (RE) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure le courant circulant entre CE et WE.

En général, le même appareil peut aussi fonctionner en galvanostat où, au lieu d'imposer un potentiel, on impose un courant entre la contre électrode et l'électrode de travail et mesure le potentiel entre l'électrode de référence RE et WE.

2-4-2-2 : Réactions mises en jeu

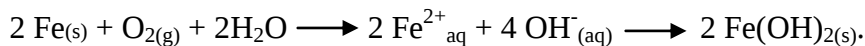
Dans nos conditions d'étude, les principaux couples redox mis en jeu sont Fe^{2+}/Fe ($E^\circ = -0,44 \text{ V/ENH}$), et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en milieu acide ($E^\circ = +1,23 \text{ V/ENH}$) ou O_2/OH^- en milieu neutre ou basique ($E^\circ = +0,40 \text{ V/ENH}$).



En présence de l'oxygène dissous :

- **Milieu acide:** $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- **Milieu basique :** $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$

La principale réaction mise décrivant la corrosion du fer est représentée par:



Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes. Leurs vitesses sont limitées par la réaction partielle la plus lente.

Avant toute mesure la surface des échantillons est polie mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie 1200 pour éliminer d'éventuelles couches de rouille qui pourraient s'y trouver et qui pourraient interférer avec les réactions.

2-4-2-3: Polarisation potentiodynamique

Cette étude consiste à imposer à l'échantillon (électrode anodique) un potentiel variant linéairement avec le temps et à enregistrer les valeurs correspondantes de l'intensité. Nous avons choisi de polariser l'électrode entre $E_{\text{corr}} - 0,25\text{ V}$ et $E_{\text{corr}} + 0,25\text{ V}$, E_{corr} étant le potentiel en circuit ouvert (ou potentiel de libre corrosion). La figure 1-11 montre un exemple de courbes de polarisation potentiodynamique.

Le choix de la vitesse de balayage dans cette étude électrochimique est très important, et c'est la raison pour laquelle, nous avons réalisé des courbes potentiodynamiques à une vitesse de balayage fixée à 0,5 mV/s et un temps d'équilibre égal à 1800 secondes.

La méthode de Tafel est une méthode quantitative qui permet une rapide détermination de la vitesse de corrosion dans des conditions précises. Elle est surtout indiquée dans le cas où l'on désire mener des études comparatives. La méthode consiste à polariser l'électrode dans la région de Tafel (en général à $E_{\text{corr}} \pm 250\text{ mV}$), puis à ajuster les valeurs expérimentales au modèle théorique de Stern-Geary [78]. On peut ainsi accéder à des paramètres tels que le courant de corrosion et la vitesse de corrosion. L'approche de Stern-Geary suppose qu'un système corrosif

met en jeu deux réactions électrochimiques, une oxydation et une réduction. Elle est basée sur l'équation de Tafel, qui relie le courant observé (I) dans un processus électrochimique à la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel de libre corrosion ($E - E_{\text{corr}}$). Les coefficients de proportionnalité entre $\log I$ et $E - E_{\text{corr}}$ sont appelés coefficients de Tafel et notés b dans la notation standard en corrosion. L'équation est de la forme :

$$I = I_{\text{corr}} \left[10^{(E - E_{\text{corr}})/b_a} - 10^{(E_{\text{corr}} - E)/b_c} \right]$$

Dans cette relation, I représente le courant total à un potentiel spécifique E et E_{corr} est le potentiel en circuit ouvert (ou de libre corrosion) du système (potentiel à intensité nulle).

b_a et b_c sont les constantes de proportionnalité de Tafel pour les réactions anodique (oxydation) et cathodique (réduction) et sont par convention de signe positif. I_{corr} est le courant de libre corrosion, encore appelé courant à intensité nulle et représente la valeur absolue du courant qui circule dans les deux sens lorsque E est égal à E_{corr} .

L'équation prévoit aussi que pour des potentiels supérieurs à E_{corr} la réaction anodique est prédominante, alors que pour des potentiels inférieurs, c'est la réaction cathodique qui prédomine. En se plaçant donc de part et d'autre du potentiel de libre corrosion, on peut accéder valeurs de I_{corr} , $E_{i=0}$, R_p , b_a et b_c à partir des courbes de polarisation de Tafel. Ces paramètres sont obtenus à l'aide d'une regression non linéaire par le logiciel GPES selon l'équation de Stern-Geary après correction de la chute ohmique. Normalement $E_{i=0}$ (valeur calculée) doit être égal à E_{corr} (valeur mesurée avant polarisation de l'électrode). D'éventuelles différences entre $E_{i=0}$ et E_{corr} proviendraient d'une altération de l'électrolyte ou de la surface de l'échantillon.

Vitesse de corrosion

Après que le calcul de I_{corr} a été effectué, on peut accéder à la vitesse de corrosion V_{corr} en utilisant la relation [79]:

$$V_{\text{corr}} = C (E_W / d) (I_{\text{corr}} / A)$$

E_w est la masse d'un équivalent-gramme de l'échantillon (g), A est sa surface (cm^2), d la densité du matériau (g/mL) et C est un facteur de conversion ($3,268 \times 10^3$; si I_{corr} est en ampères et que l'on désire exprimer la vitesse de corrosion en millimètres par an (mmpa).

Efficacité inhibitrice

Quel que soit le type de mécanisme, le pouvoir protecteur par lequel agit l'inhibiteur est caractérisé par la diminution du courant de corrosion ou bien de la vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice est calculée à partir de la formule suivante [80].

$$IE = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

On peut aussi déterminer le coefficient d'inhibition par la relation [80].

$$\gamma = \frac{i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{corr}}}$$

L'efficacité inhibitrice peut également être évaluée au moyen de la résistance de polarisation à l'aide de l'équation [80].

$$IE = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100$$

Avec R_p^0 et R_p représentant la résistance de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

2-4-2-4: Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectué à l'aide du logiciel FRA II avec une amplitude de signal de 5 mV. Les courbes enregistrées après stabilisation du potentiel libre sont obtenues au potentiel en circuit ouvert c'est-à-dire autour du potentiel de libre corrosion avec une amplitude de 5 mV. Les balayages en potentiel sont effectués en fréquences variables dans l'intervalle 10 kHz – 100 mHz avec 5 points/ décade. Avant les mesures EIS,

l'électrode de travail est maintenue en circuit ouvert pendant un temps d'équilibre de 30 min pour obtenir un état stable. Les grandeurs caractéristiques telles que la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la capacité de l'élément de phase constante (CPE) et le coefficient correspondant (n) sont obtenues en simulant les valeurs mesurées au circuit électrique modifié de Randles représenté à la figure 1-9.

L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de l'équation [14]:

$$IE = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \times 100$$

Avec R_{tc}^0 et R_{tc} représentent la résistance de transfert de charge en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

2-5 : Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait la description du matériel utilisé et des méthodes de mesure de la corrosion atmosphérique et aqueuse des aciers. Nous avons également présenté la mise en œuvre des inhibiteurs écologiques choisis.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons et discuterons nos résultats expérimentaux

.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion des aciers d'usage général de construction métallique au Sénégal et la valorisation de certaines argiles comme inhibiteurs.

Tout d'abord nous examinons la dégradation des aciers E400, S235, S355 et S275 dans une chambre d'exposition à atmosphère saturée en humidité procurée par l'eau ou par une solution aqueuse de chlorure de sodium 0,5 M.

Le comportement de nos échantillons vis-à-vis de la corrosion aqueuse sera étudié par voie électrochimique. Les trois méthodes suivantes, complémentaires les unes aux autres, seront utilisées:

- suivi du potentiel de libre corrosion en fonction du temps ;
- tracé des courbes de polarisation de Tafel ;
- mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique et tracé des diagrammes de Nyquist.

La technique de la spectroscopie d'impédance permet de déterminer la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de la double couche (C_{dc}) à partir d'un circuit électrique équivalent adéquat (circuit de Randles légèrement modifié) qui renseignent sur la gravité de la corrosion et éventuellement, sur l'efficacité des substances inhibitrices.

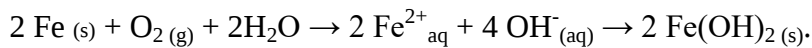
Le tracé des courbes de polarisation permet de caractériser la résistance de polarisation (R_p), l'intensité de corrosion (i_{corr}) le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la vitesse de corrosion, c'est-à-dire la profondeur de dégradation par an (V_{corr}).

Le suivi du potentiel de libre corrosion (ou potentiel de corrosion ou encore potentiel d'abandon) donne au cours d'une étude de corrosion des informations préliminaires permettant d'estimer la gravité et l'évolution de la corrosion pendant l'immersion.

3-1 : Taux de corrosion en milieu atmosphérique simulé

Nous avons étudié successivement l'effet de la saturation de l'atmosphère par l'eau distillée, puis par une solution aqueuse de NaCl.

Lorsque le fer est exposé à l'air humide, où le dioxygène et l'eau sont tous les deux présents, la réaction de corrosion se produit suivant l'équation [81]:



3-1-1: Exposition à une atmosphère d'air saturée en humidité

Les figures 3-1 représentent, en guise d'exemples, les photos d'échantillons à $t = 0$ (figures 3-1 A, B, C et D), puis après 30 jours d'exposition dans la chambre de mesure (figures 3-1 A', B', C' et D').

Nous avons calculé les taux de corrosion des différents échantillons, que nous avons représentés en fonction du temps (figure 3-2). Le métal S235 poli est plus rouillé pour les premiers jours. Le pourcentage de surface corrodée pour l'acier E400 atteint presque 80% au bout de 30 jours, alors que pour le S235 le maximum est d'environ 50%. S'agissant du métal S275, la surface corrodée est très faible. Les résultats obtenus pour le métal de construction S355 montrent que la surface polie mécaniquement avec le papier abrasif se corrode plus facilement. Il semble que pour cet acier riche en azote et silicium, le polissage n'est pas recommandé, car il enlève un composant protecteur présent à la surface.

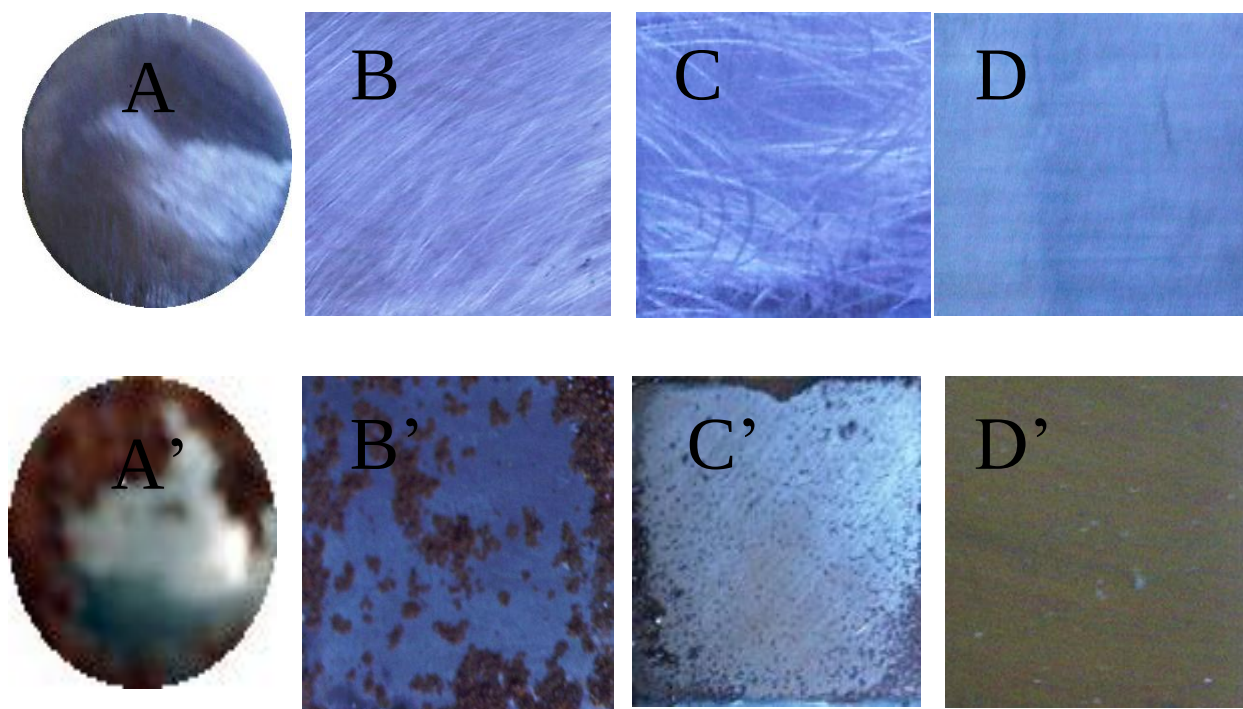


Figure 3-1: Photos de l'échantillon des aciers E400, S235, S555 et S275 avant introduction dans l'enceinte (A, B, C et D) puis après 30 jours d'exposition à une atmosphère saturée en humidité (A', B', C' et D'). Les parties rouillées sont en marron.

Après traitement de la surface par polissage, il s'avère que la vitesse de corrosion des matériaux évolue suivant la séquence: $S275 < S355 < S235 < E400$. Cette évolution peut être rattachée à la composition des différents aciers. En effet, seul le composé S275 contient du chrome, élément ajouté dans les aciers pour augmenter la résistance à l'oxydation [82]. Toutefois, la teneur n'atteint pas la valeur caractéristique de 11% pour laquelle l'acier est considéré comme inoxydable [82]. Le taux de corrosion semble se stabiliser à environ 8%.

La surface est fortement corrodée pour les trois autres aciers (plus de 20% au bout de 20 jours d'exposition dans un milieu saturé d'humidité). Ce résultat traduit la forte corrodabilité de ces matériaux. La progression de la corrosion est régulière et plus uniforme pour les aciers de type S355 et S235. La corrosion uniforme correspond à une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface [83,84]. La plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée [85]. Dans le cas du matériau de construction S355, le seul

dans notre série qui renferme du silicium, on remarque que le polissage de ce métal par le papier abrasif a révélé une différence d'homogénéité de la surface. Le silicium est utilisé comme agent désoxydant dans la fonte de l'acier [82], et contribue au durcissement de la phase ferritique des aciers. Pour cette raison, les aciers obtenus sont quelque peu plus durs et plus rigides [82]. Les résultats révèlent alors deux types de corrosion ; une corrosion galvanique et une corrosion sous contrainte. Le métal le moins noble (qui a un potentiel de dissolution moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode [86]. C'est cette forme de corrosion que nous avons observée lorsque l'acier S355 est poli. Le découpage des échantillons par la cisaille universelle de Gruchoir a entraîné une contrainte mécanique aux bordures des plaquettes, ce qui a entraîné une corrosion rapide des bordures.

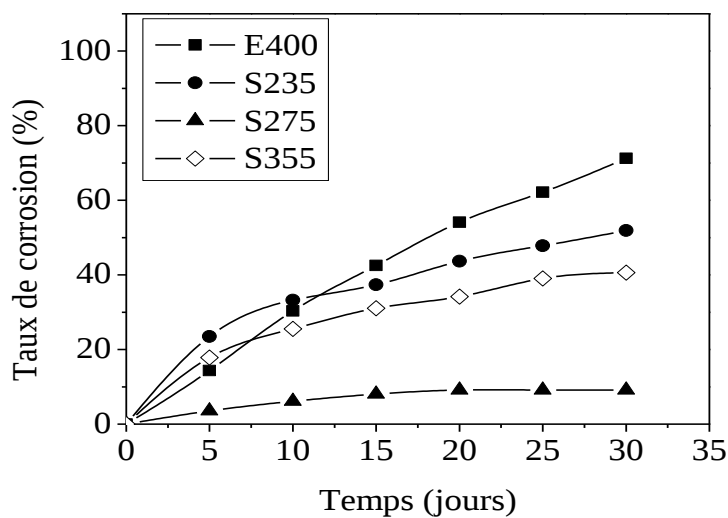


Figure 3-2 : Taux de corrosion des différents matériaux en fonction du temps lors d'une exposition à l'eau distillée

Enfin l'acier de type E400 présente le taux de corrosion le plus élevé. Ce résultat est dû au fait que ce matériau comporte moins d'additifs, et notamment pas de cuivre ni de manganèse. Ce dernier élément est habituellement ajouté dans les aciers pour améliorer la dureté et la

maniabilité [82]. Le manganèse, comme le nickel, est un élément aidant à la formation de l'austénite et augmente donc la résistance à l'oxydation et à la corrosion.

3-1-2: Exposition à atmosphère d'air saturée en NaCl

Dans la chambre d'essais, la vaporisation d'une solution salée (au lieu de l'eau distillée) produit une atmosphère propice à la corrosion qui attaque la pièce testée. Dans ces conditions, le phénomène de corrosion est accéléré. Cette méthode rappelle le test du brouillard salin.

Afin d'examiner l'impact des ions chlorures sur le taux de corrosion, nous avons tracé le taux de corrosion atmosphérique en fonction du temps, les matériaux étant donc exposés à "un brouillard salin" produit par la solution aqueuse de NaCl de composition massique centésimale 3% (figure 3-3).

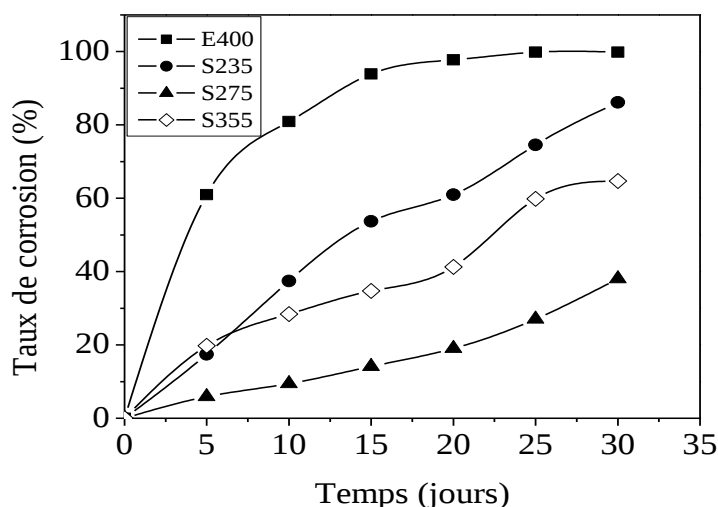


Figure 3-3 : Taux de corrosion des différents matériaux en fonction du temps lors d'une exposition à une solution aqueuse NaCl.

Le tracé du taux de corrosion en fonction du temps (Figure 3-3) fait apparaître que, comme lors de l'exposition à l'eau distillée, le taux de corrosion évolue dans l'ordre : S275 < S355 < S235 < E400. Par contre le taux de corrosion augmente maintenant plus rapidement. En

effet au bout de 15 jours la presque totalité de la surface de E400 est attaquée alors que celle de l'acier S235 est rouillée à 85% au bout de 30 jours.

La surface est entièrement corrodée pour l'acier à béton armé (E400) dans le "brouillard salin". Ce matériau subit donc une corrosion uniforme. L'acier S275 a une faible attaque de la surface exposée dans ce milieu en chlorures. Ce métal semble être faiblement passivé par le chrome. La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion, après l'apparition des premiers points de piqûres, augmente car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus [87]. On remarque une progression rapide de l'attaque à des endroits bien localisés pour le métal S235. Ce type de corrosion est assimilable à une corrosion intergranulaire. L'acier S355, a une bonne tenue vis-à-vis de la corrosion uniforme. Il subit une corrosion par piqûres. Sous l'action des ions chlorures, les piqûres formées se comportent comme des crevasses, l'attaque est profonde et les piqûres se propagent en profondeur avec une densité de courant élevée. Les contraintes (externes) sont d'origine mécanique; ce sont les charges appliquées lors du découpage des échantillons sous forme de plaquettes à l'aide de la cisaille universelle Gruchoir.

3-1-3: Étude cinétique

Selon la littérature [88,89], le mécanisme d'oxydation du fer est caractérisé par une linéarité de l'épaisseur de la couche corrodée avec t^n . La valeur de l'exposant n permet de déterminer l'étape limitante dans le mécanisme de la réaction de corrosion. Ce type de mesure est réalisable sur le long terme (une vingtaine d'année environ ; voir paragraphe 1-6-4-2). Dans notre cas, nous étudions les premiers instants de la corrosion atmosphérique et nous supposons une linéarité de la surface corrodée avec t^n . Les courbes représentant $\ln S$ en fonction de $\ln t$ doivent donc être linéaires, avec des pentes égales aux valeurs respectives de n . Les figures 3-4

et 3-5 donnent les représentations des différentes surfaces corrodées en fonction du temps pour les matériaux utilisés.

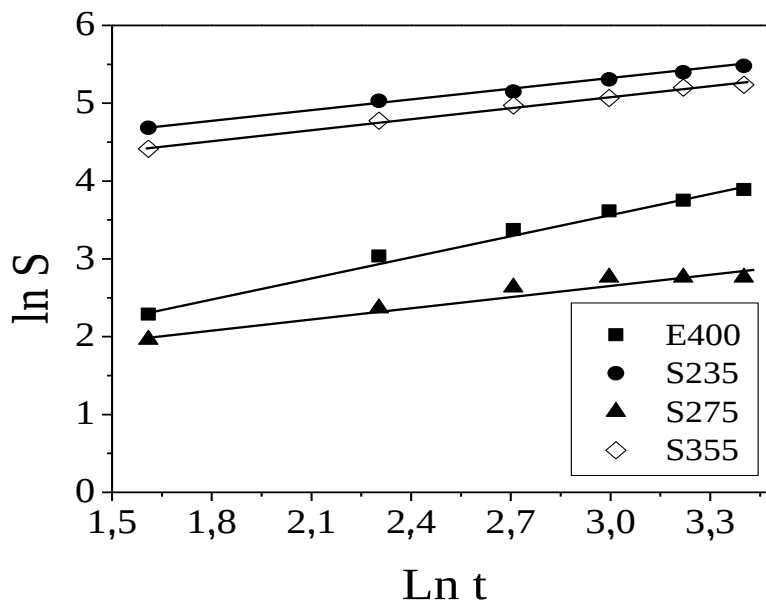


Figure 3-4: Variation de la surface corrodée (mm^2) avec le temps (jours) pour les différents matériaux de construction en atmosphère humide.

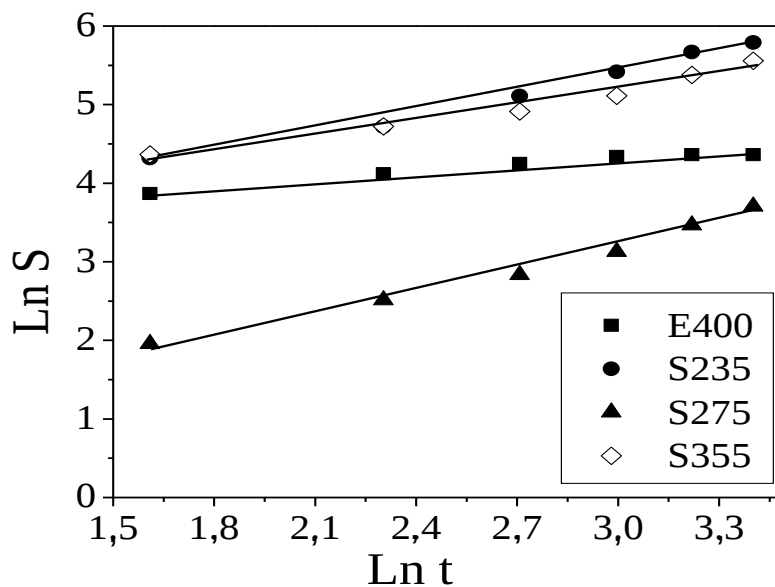


Figure 3-5: Variation de la surface corrodée (mm^2) avec le temps (jours) pour les différents matériaux de construction en atmosphère saline.

Le tracé des courbes $\ln S$ en fonction de $\ln t$ donne des droites. Nous avons regroupé dans le tableau 3-1 les différents paramètres de ces droites : pentes, ordonnées à l'origine et coefficients de corrélation. On remarque nettement l'influence des ions chlorures sur les différents matériaux. Quelle que soit la forme de corrosion constatée pour les aciers utilisés, la vitesse de dégradation est accélérée par la présence de ces ions chlorure.

Tableau 3-1 : Paramètres de courbes de la surface corrodée en fonction du temps des aciers

	Pentes		ordonnées à l'origine		coefficients de corrélation	
	milieux d'exposition		milieux d'exposition		milieux d'exposition	
	humide	salin	humide	salin	humide	salin
E400	0,86	0,29	0,99	3,44	0,994	0,981
S235	0,45	0,85	3,96	2,86	0,997	0,992
S275	0,43	0,96	1,37	0,33	0,951	0,991
S355	0,44	0,65	3,74	3,26	0,992	0,983

Dans le cas de la corrosion humide, les pentes des courbes $\ln S$ en fonction de $\ln t$ ont des valeurs très proches pour les aciers S275, S235 et S355. La valeur moyenne ($n \approx 0,44$) est compatible avec une évolution linéaire de la surface corrodée avec $\sqrt{t}$, indiquant une cinétique de corrosion contrôlée par la diffusion de l'oxygène, probablement de l'enceinte fermée vers l'interface métal/gaz. En effet, compte tenu de la faible épaisseur de la rouille formée, il est peu probable que l'oxygène diffuse à l'intérieur de la couche de rouille. Par contre, dans le cas de l'acier E400, on aurait une pente plutôt proche de 1, compatible avec une évolution quasi-linéaire de S avec le temps, caractéristique d'un mécanisme contrôlé par la réaction d'interface. Ce changement de comportement peut être attribué au fait que la surface devenant de plus en plus couverte, la réaction ne s'y produit plus de façon instantanée et devient plus lente que la diffusion.

Les résultats obtenus avec le "brouillard salin" sont moins uniformes. La valeur de la pente indique une évolution temporelle claire de S avec t dans le cas de S275. Pour les aciers S235 et S355, on peut envisager un contrôle mixte, le contrôle réactionnel étant prédominant pour S235 (pente 0,85) alors que le contrôle diffusionnel prévaut dans le cas de l'acier S355 (pente 0,65). La cinétique de la corrosion de l'acier E400 est plus complexe et révèle une pente égale à 0,29. Ce matériau subit une corrosion généralisée, car la totalité de la surface est couverte de rouille au bout de 15 jours seulement. Une valeur similaire de n (inférieure à 0,5) a déjà été obtenue dans la littérature [90] et interprétée comme résultant d'une baisse du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal car la couche de rouille devient de plus en plus compacte avec le temps.

Cette étude montre donc que l'exposition des aciers à un "brouillard salin" (à proximité des zones maritimes par exemple) modifie non seulement le niveau de corrosion, mais également la cinétique de la réaction par rapport aux résultats obtenus lors d'une exposition dans une atmosphère non saline.

Il s'avère que la corrodabilité de l'acier E400 est nettement plus élevée que celle des trois autres aciers. Dans les paragraphes suivants, nous poursuivons l'étude de la corrosion mais cette fois par voie électrochimique.

3-2 : Etude par voie électrochimique de la corrosion des aciers

Cette partie est consacrée à l'étude de la corrosion des trois aciers que sont S235, S355 et S275, en solution aqueuse de HCl, NaCl et NaOH de concentration molaire 0,5 M. Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

3-2-1: Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

L'évolution du potentiel libre ou potentiel d'abandon au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer la gravité éventuelle de la dégradation pendant l'immersion du

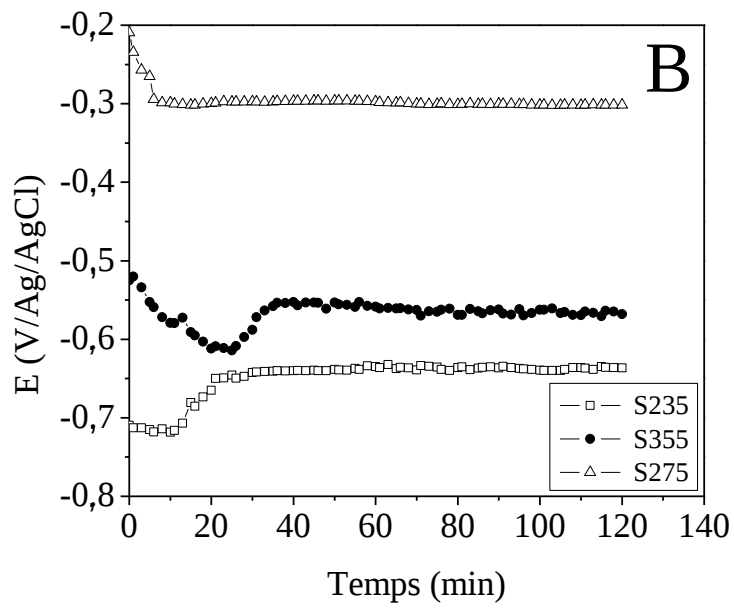
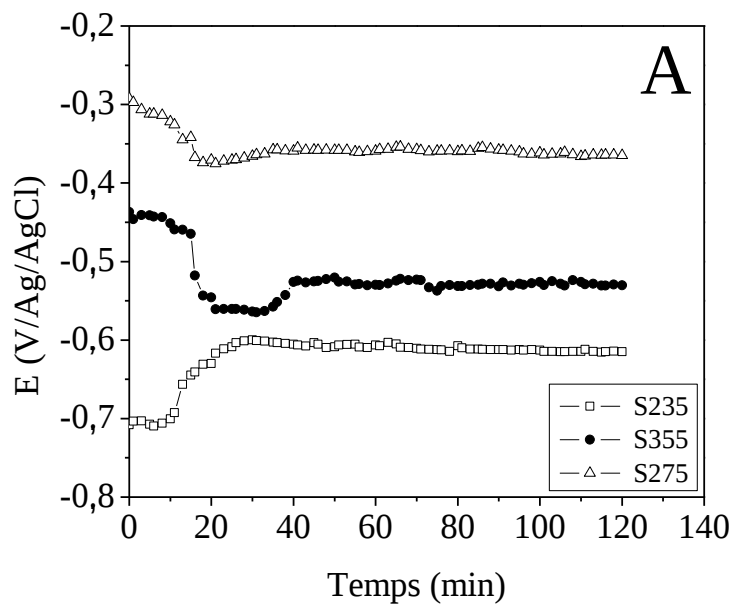
métal. L'échantillon est immergé dans la solution et le potentiel de libre corrosion de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant la durée de l'immersion. Son évolution donne des informations sur les processus se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Ceci permet alors d'évaluer la stationnarité du système corrosif.

La figure 3-6 présente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) des trois matériaux S235, S355 et S275 au cours de deux heures d'immersion à la température ambiante dans des solutions aqueuses de HCl, NaCl et NaOH 0,5 M.

Le tableau 3-2 montre les résultats obtenus pour les potentiels de corrosion libre pendant la durée d'immersion des trois aciers dans les différentes solutions.

Tableau 3-2: Potentiel de corrosion E_{corr} (V / Ag / AgCl) des aciers mesuré dans les différentes solutions à la température ambiante

Solutions	E_{corr} (V / Ag / AgCl)		
	S235	S355	S275
HCl	-0,612	-0,530	-0,362
NaCl	-0,640	-0,562	-0,300
NaOH	-0,728	-0,667	-0,268



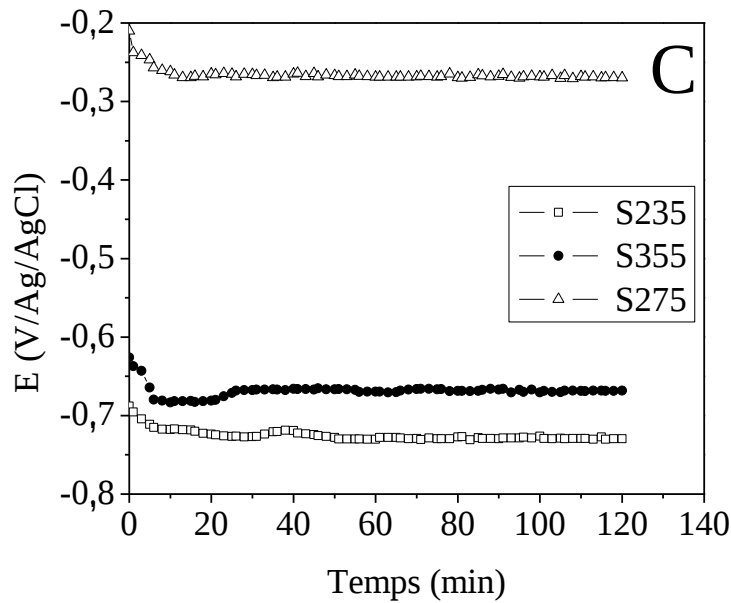


Figure 3-6 : Suivi du potentiel de corrosion des aciers S235, S275 et S355 en solutions aqueuses à 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) and NaOH (C).

Les résultats des différentes mesures montrent que l'acier S275 a le potentiel d'abandon le plus anodique quel que soit le milieu corrosif alors que pour le S235, il est plus cathodique.

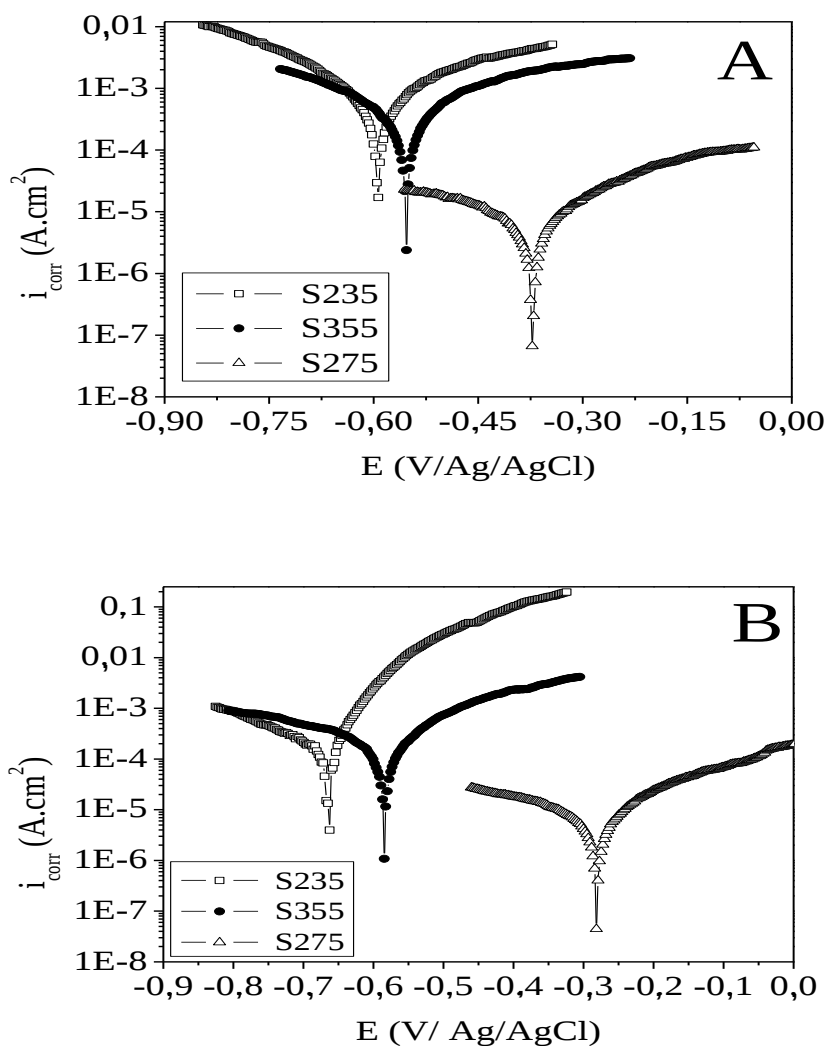
Le potentiel de corrosion libre diminue pendant les premières minutes, ce qui peut être dû à la dissolution d'un film d'oxyde formé sur la surface [91]. Pour l'acier S235, le potentiel de corrosion libre en présence d'ions chlorure (HCl et NaCl) augmente pour les premières minutes avant de se stabiliser. Il est clair que pour les courbes de suivi de potentiel de courant libre, les potentiels d'abandon se stabilisent après 20 à 30 min pour les trois aciers. Nous avons donc choisi de fixer le temps d'équilibre à 30 minutes pour les mesures de polarisation.

3-2-2: Courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué les tracés de courbes courant-tension sur les échantillons dans différents milieux corrosifs de pH différent. Avec la méthode de polarisation de Tafel, nous avons obtenu les paramètres à partir du courant de corrosion et du taux de corrosion [92]. La

corrosion des différents aciers a été étudiée par la méthode potentiodynamique, la vitesse de balayage étant fixée à 0,5 mV/s et le temps d'équilibre à 1800 secondes.

La figure 3-7 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique des différents échantillons dans les milieux corrosifs.



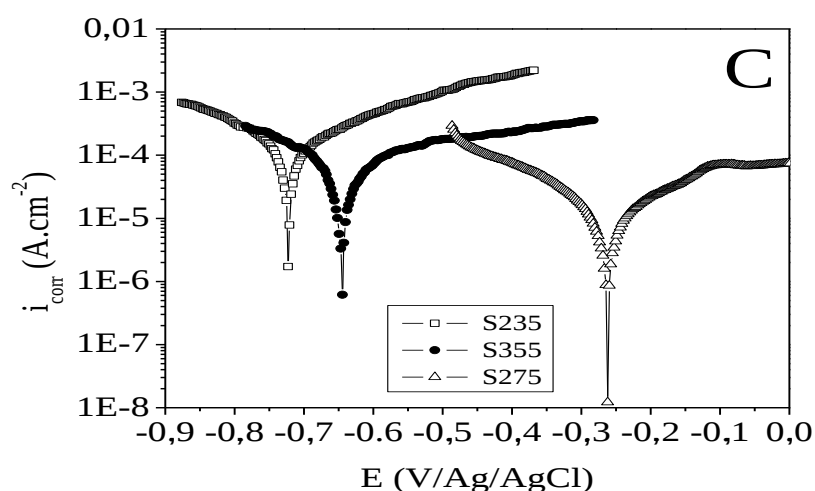


Figure 3-7: Courbes de polarisation des aciers S235, S275 et S 335 en solutions aqueuses 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) et NaOH (C), vitesse de balayage 0,5 mV/s et temps d'équilibre 1800 s.

Les résultats montrent que les valeurs des différents paramètres varient en fonction du milieu corrosif. La valeur de la vitesse de corrosion est plus importante dans la solution d'acide chlorhydrique que dans celle d'hydroxyde de potassium de même concentration. Cependant les valeurs les plus élevées ont été obtenues dans le milieu salin.

Les matériaux de construction S235, S275 et S355 ont le même comportement tendanciel dans un milieu donné. Les métaux sont plus rouillés en milieu acide qu'en milieu basique. Les paramètres cinétiques E_{corr} et i_{corr} sont résumés dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3: Résultats de la polarisation Tafel des matériaux en solution aqueuse à 0,5 M de HCl, NaCl et NaOH.

	E_{corr} (mV / Ag/AgCl)			i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)			R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)			V_{corr} (mm /an)		
	S275	S355	S235	S275	S355	S235	S275	S355	S235	S275	S355	S235
HCl	-371	-553	-594	1,75	50,03	130,5	1625	38,09	23,75	0,04	1,17	3,07
NaCl	-281	-585	-663	0,28	27,96	35,78	1949	55,95	26,86	0,007	0,657	0,84
NaOH	-262	-644	-722	0,125	12,978	22,84	2420	346,1	86,91	0,003	0,305	0,536

Les potentiels de corrosion des aciers S235 et S355 ont la même tendance. Le potentiel est plus anodique pour la solution acide que pour la solution basique. La valeur du potentiel diminue lorsque le pH du milieu agressif est élevé.

S'agissant l'acier S275, on constate (tableau 3-3) que la valeur la plus faible du potentiel est obtenue dans le milieu salin.

Au point de vue du taux de corrosion, on note la même tendance que la vitesse de corrosion, à savoir que le métal S275 a le taux de corrosion le plus bas quel que soit le milieu corrosif tandis que l'acier S235 a le taux de corrosion le plus élevé.

Le tableau 3-3 montre également que la valeur du taux de corrosion est plus importante dans le milieu salin que dans le milieu basique. Les valeurs minimales sont obtenues en milieu de pH basique quel que soit le matériau.

L'effet du pH du milieu corrosif est notable. La corrosion est généralement prononcée en solution acide. Nous notons une diminution générale du courant de corrosion lorsque la basicité augmente. En milieu acide, la corrosion du fer résulte de la dissolution du métal dans l'électrolyte, alors qu'en milieu neutre et basique, l'oxydation est accompagnée par la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer tels que α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 et de grandes quantités de composés amorphes [92,93] qui se déposent sur la surface, si la passivation du métal a lieu à une vitesse de corrosion faible.

Au regard de l'influence de pH, on note que le potentiel est déplacé vers les valeurs cathodiques lorsque le pH augmente : -722, -663 et -594 mV / Ag/AgCl pour NaOH, NaCl et HCl respectivement, dans le cas de S235 et -644, -585 et -553 mV / Ag/AgCl pour S355. Cependant dans le cas de S275, on note le contraire à savoir plus le pH augmente plus la valeur du potentiel augmente: -262, -281 et -371 mV / Ag/AgCl respectivement NaOH, NaCl et HCl.

La relation de Stern–Geary [78] montre que le taux de corrosion électrochimique est inversement proportionnel à la résistance de polarisation R_p .

$$i_{corr} = \frac{1}{2,303 R_p} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

Cette équation montre que la densité de courant de corrosion augmente lorsque la résistance de polarisation diminue, si les valeurs de b_a et b_c restent constantes. Les densités de courant sont comprises entre 0,125 et 130,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$, et augmentent sensiblement dans le sens suivant : S275 < S355 < S235. Par contre, les résistances de polarisation sont comprises entre 23,75 et 2420 $\Omega.\text{cm}^2$, et diminuent dans le même sens (S275 > S355 > S235). La résistance de polarisation R_p du métal S275 est la plus élevée quelle que soit la nature chimique du milieu corrosif. De ce fait, c'est le métal qui a l'intensité de courant de corrosion la plus faible quel que soit le milieu corrosif. Néanmoins, cette valeur croît avec le pH. L'acier de construction S235 possède la résistance de polarisation la plus faible parmi les trois échantillons de matériau étudiés dans les trois solutions d'acidité différente. Il possède par conséquent la vitesse de corrosion la plus élevée, quel que soit le pH du milieu. Tout comme pour S275, la résistance R_p augmente avec le pH du milieu. S'agissant de l'acier S355, on note un comportement contraire vis-à-vis de l'acidité du milieu. La valeur de la résistance R_p est plus grande dans la solution basique de NaOH.

Les vitesses de corrosion déterminées à partir de la figure 3-7 sont regroupées dans le tableau 3-3. Nous notons que la vitesse de corrosion est plus élevée dans le milieu acide que dans le milieu basique de même concentration. La valeur minimale est obtenue dans la solution basique, quel que soit le type de matériau utilisé. Les métaux S355 et S235 ont un meilleur comportement en solution de NaCl et NaOH de concentration 0,5 M car leur vitesse de corrosion est comprise entre 0,30 et 0,84 mm/an dans ces milieux. Dans HCl 0,5 M, la valeur est de 3,07 mm/an.

L'acier S275, dont le taux de corrosion est d'environ 0,007 mm/an en milieu neutre a une excellente tenue vis-à-vis de la corrosion uniforme, contrairement aux autres qui ont toutefois une tenue satisfaisante. Les travaux de Danaee et al. [94] ont montré récemment que les valeurs

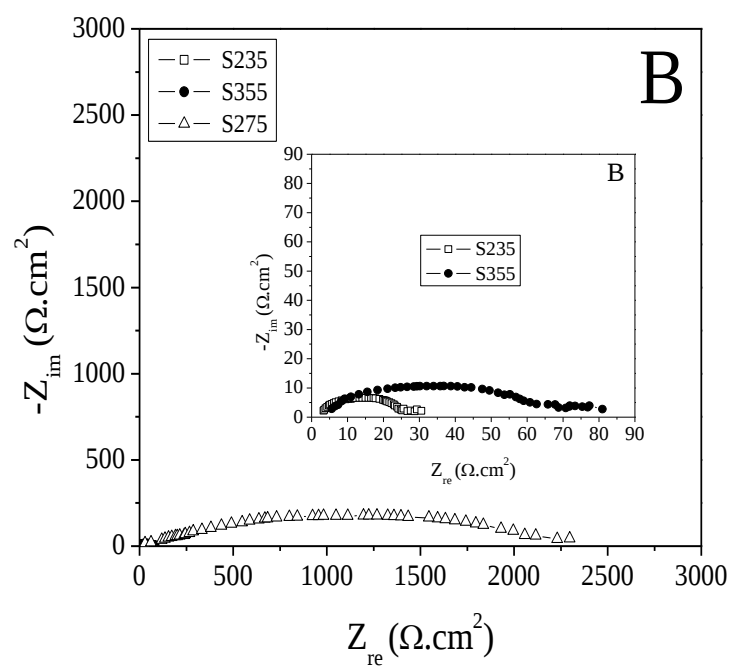
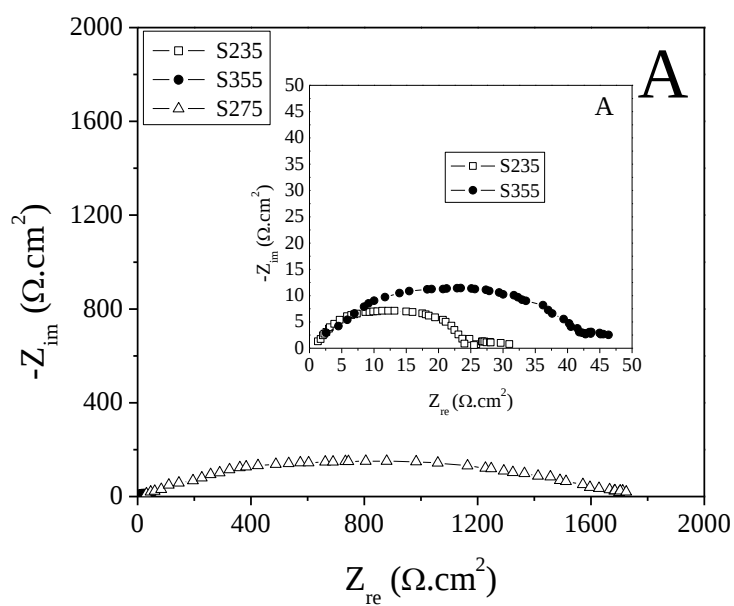
du taux de corrosion sont de l'ordre de 2,55 à 2,72 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ dans le cas de l'acier 4130 (1 % Cr) dans une solution aqueuse de NaCl et d'éthylène glycol. Les résultats sont aussi en accord avec ceux de Ofoegbu et al. (0,002– 0,709 mm/an) [95]. Le S275 peut être considéré comme très résistant à la corrosion, même en solution aqueuse de HCl de concentration 0,5 M.

En somme, la solution d'acide chlorhydrique est le milieu le plus corrosif pour les aciers de construction que sont le S235, le S275 et le S355. Ils ont cependant un comportement passif dans une solution basique. De même le potentiel de corrosion se déplace du côté cathodique quand le pH du milieu corrosif augmente, ceci pour les échantillons S235 et S355. Par contre dans le cas de S275, le potentiel de corrosion se déplace du côté anodique, quand le pH du milieu corrosif augmente.

3-2-3: Spectroscopie d'impédance électrochimique

La dégradation des échantillons a également été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist.

Les mesures sont effectuées sur les échantillons dans les différents électrolytes (HCl, NaCl et NaOH) de concentration molaire 0,5 M.



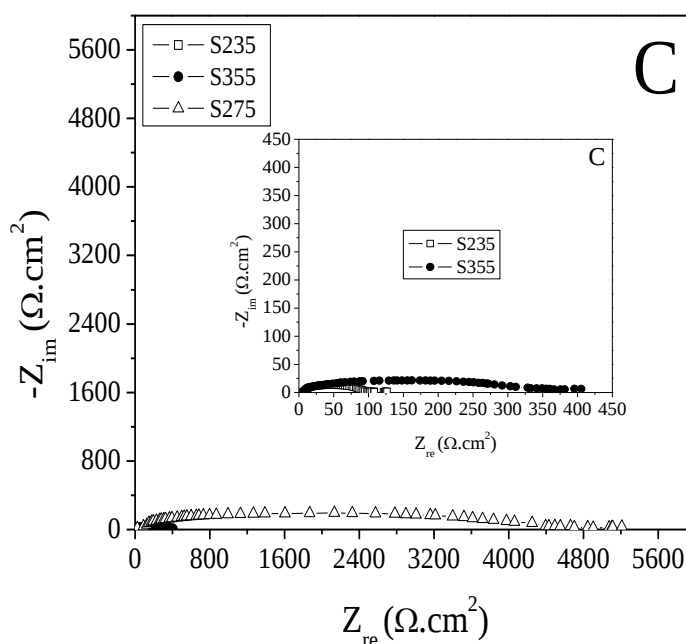


Figure 3-8: Courbes d'impédance des aciers S235, S355 et S275 en solutions aqueuses à 0,5 M de HCl (A), NaCl (B) and NaOH (C).

Les diagrammes d'impédance représentés à différentes solutions sont illustrés dans la figure 3-8. Quel que soit le milieu corrosif, le diagramme d'impédance se présente sous la forme d'une boucle capacitive aux hautes fréquences, c'est-à-dire d'un demi-cercle plus au moins aplati, indiquant que le processus de corrosion est gouverné par le transfert de charge à l'interface métal/électrolyte [96,97]. Pour tous les matériaux, la boucle est d'autant plus aplatie que le pH est faible. En d'autres termes, le diamètre de la boucle est plus faible dans la solution acide que dans la solution basique. Les diamètres des demi-cercles des courbes varient dans l'ordre : $S355 < S235 < S275$. Ce résultat suggère des résistances de transfert de charge variant dans le même sens [98-102]. Des diagrammes d'impédances similaires ont été rapportés dans la littérature pour la corrosion du fer [96-102].

Pour l'acier S275, dans tous les milieux, on constate que la polarisation modifie l'allure des demi-cercles aux basses fréquences. L'augmentation de la résistance de transfert laisse penser qu'il y a formation d'une couche protectrice en surface des électrodes freinant le transfert

des espèces réactives. Le rayon s'accroît, indiquant une résistance au transfert de charge plus importante. On peut donc estimer que la vitesse du processus de corrosion a diminué, caractérisant la formation d'une couche protectrice.

Les aciers S235 et S355 ont des spectres d'impédance pour lesquelles la forme de la boucle est plus ou moins aplatie dans les différentes solutions. Ceci peut traduire que ces deux aciers sont moyennement attaqués. Néanmoins, il y a probablement formation d'une couche protectrice.

Nous constatons également un déphasage par rapport à l'axe des réels, (figure 3-8), qui pourrait être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation suivante, que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [97,98].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n}$$

Avec : Z_{CPE} = élément à phase constante; C = capacité; ω = pulsation; n = coefficient de déphasage.

On peut calculer et comparer les constantes de temps, les valeurs des capacités pures (C) étant liées aux CPE (Q) par la relation ci-dessous [94,105]:

$$Q = R^{n-1} C^n$$

Une constante de temps (τ) est calculée par l'équation suivante [94,105]:

$$\tau = RC$$

Le CPE devient une capacité pure quand le coefficient de déphasage est égal à 1 :

$$C_{dc} = \frac{-j}{C\omega}$$

C_{dc} : Capacité double couche.

La surface est homogène, dépourvue de rugosités apparentes. Les valeurs de n légèrement inférieures à l'unité traduisent une inhomogénéité de la surface du métal [98,99].

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'analyse des spectres d'impédance est représenté par la figure 3-9.

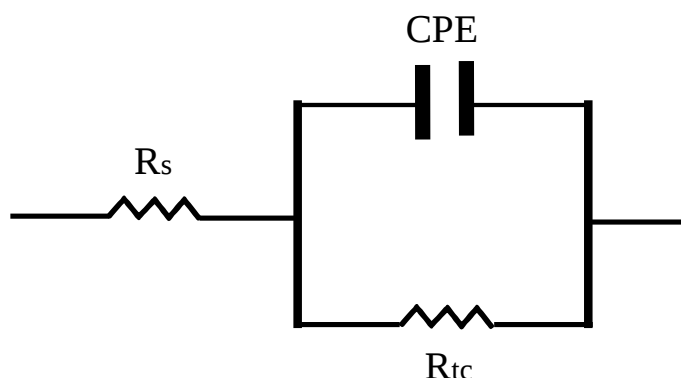


Figure 3-9 : Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance. R_s = Résistance de l'électrolyte; R_{tc} = Résistance de transfert de charge; CPE = Élément à phase constante.

Les paramètres électrochimiques obtenus après simulation des données expérimentales, sont présentés dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4: Les valeurs des paramètres à partir des diagrammes d'impédance à différentes solutions corrosives des aciers S275, S355 et S235 aqueuse à 0,5 M de HCl, NaCl et NaOH.

	HCl			NaCl			NaOH		
	S275	S355	S235	S275	S355	S235	S275	S355	S235
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	7,7	4,5	4,1	8,4	5,6	5,2	10,4	7,9	7,7
R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1615,5	40,0	26,8	1968,4	60,0	29,3	2392,0	339,4	93,4
Q ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	4,1	180,2	210,2	4,2	155,9	178,9	4,3	24,8	79,9
n	0,88	0,89	0,87	0,90	0,91	0,86	0,91	0,89	0,88
C ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	13,7	540,1	764,0	11,6	385,1	721,1	10,7	75,9	269,4
τ (s)	0,022	0,022	0,021	0,023	0,023	0,021	0,026	0,026	0,025

Le tableau 3-4 montre que la résistance de transfert de charge croît avec l'augmentation du pH du milieu pour les échantillons. Les résultats peuvent être mis en relation avec l'effet de l'ion chlorure qui est contenu dans les solutions acide (HCl) et neutre (NaCl) et qui abaisse la

pouvoir protecteur de ces métaux. Par ailleurs l'ion Cl^- est connu pour être destructeur des films passifs susceptibles de se former à l'interface métal/électrolyte [99-102]. Le comportement de cet ion est à l'origine des phénomènes de corrosion localisée, telles que la corrosion par piquûre et la corrosion fissurante sous tension [103].

Le mécanisme de la destruction locale de la couche passive est toujours sujet de discussions. Nous signalons toutefois deux hypothèses différentes proposées l'une par Uhlig [104] et l'autre par Streicher et Hoar [105].

L'hypothèse de Uhlig considère que la destruction s'opère à la suite d'une compétition entre l'adsorption des ions chlorure et de l'oxygène sur des sites du métal. Ainsi, lorsque le potentiel du métal placé en milieu chloruré devient plus noble, les ions Cl^- migrent dans la double couche et, à un potentiel critique, déplacent les molécules d'oxygène et/ou d'eau absorbée. Les ions chlorures fixés diminuent la surtension de la réaction de dissolution anodique, ce qui favorise alors l'attaque du métal et le développement rapide des piquûres.

Streicher et al. [105.] proposent un modèle selon lequel les ions chlorure s'adsorbent, pénètrent et finalement détruisent le film d'oxyde. Sous l'influence du champ électrique, ces ions progressent dans l'oxyde, et la formation des piquûres se produit lorsque le champ atteint une valeur critique. Ce processus peut se concevoir en présence d'un film passif fortement désordonné et en présence d'un champ électrique élevé.

Le comportement des matériaux dans le milieu basique (NaOH), c'est-à-dire une forte résistance à la corrosion, est celui qui est prévu par le digramme de Pourbaix. En effet en déplaçant le potentiel dans le sens cathodique-anodique, on passe du domaine d'immunité au domaine de passivation. Dans les solutions alcalines, le pH n'excède généralement pas 14, donc une corrosion du fer est très faible.

En conclusion, nous pouvons dire que le métal S275 est le mieux protégé quel que soit le milieu corrosif utilisé. Cette bonne tenue est due sans doute à la présence du chrome qui pourrait

former un film protecteur entre l'interface métal/électrolyte [105]. Pour l'acier S355, la présence du silicium pourrait expliquer la résistance à la corrosion plus élevée que celle du S235. Les métaux de construction ont une bonne tenue contre la corrosion en milieu basique que dans un milieu tenant des ions chlorure.

3-3: Valorisation d'argile comme inhibiteur de corrosion du fer à béton E400

Le comportement du fer E400, matériau d'usage général de construction métallique au Sénégal, a été étudié dans l'eau salée, à une concentration voisine de celle du milieu marin, en présence d'argiles naturelles comme inhibiteurs de corrosion. Nous avons analysé deux argiles : les tufs de Bafoundou et la montmorillonite. Le pouvoir protecteur de ces deux composés a été évalué par des méthodes électrochimiques (tracé des courbes de polarisation stationnaire et de spectroscopie d'impédance électrochimique) à différentes teneurs en inhibiteurs.

3-3-1: Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Les courbes de variation du potentiel de corrosion avec le temps dans une solution de NaCl 0,5 molaire et contenant les Tufs de Bafoundou à différentes teneurs (0,20 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,70 et 0,80 %), sont données par la figure 3-10.

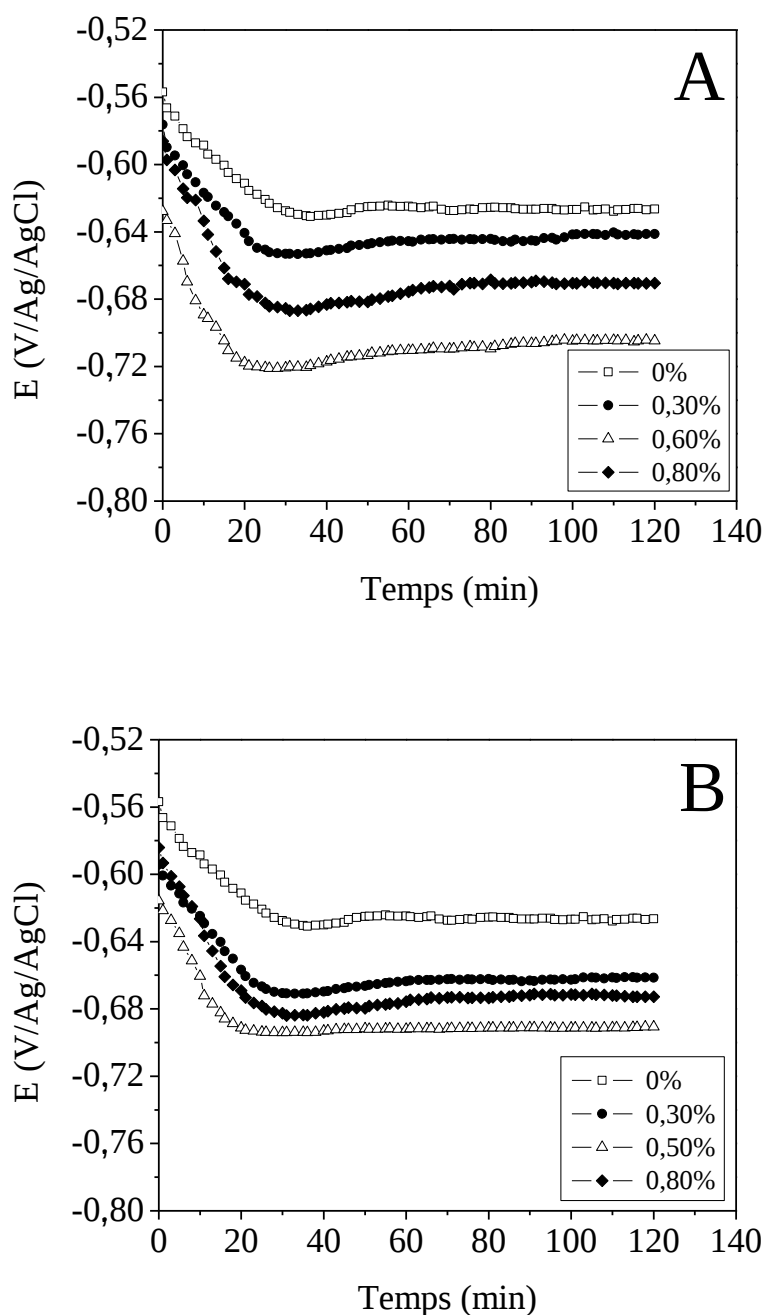


Figure 3-10: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.

On peut y voir clairement une diminution brusque du potentiel suivie d'une augmentation qui peut être attribuée à l'action de l'inhibiteur, laquelle se traduit probablement par la formation d'une couche de film protecteur diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Le potentiel diminue avant de se stabiliser aux valeurs indiquées au tableau 3-5. Il apparaît que le potentiel final

décroît avec la teneur en inhibiteur, mais semble augmenter après une certaine teneur en inhibiteur : 0,6 % pour les tufs et 0,5 % pour la montmorillonite. A cette teneur optimale, il y a probablement dépôt du film protecteur sur l'acier, ce qui entraîne automatiquement une même diminution de la corrosion.

Tableau 3-5: Potentiel de corrosion E_{corr} (V / Ag / AgCl) mesuré de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs.

Teneur en inhibiteur	Tufs de Bafoundou		Montmorillonite	
C (%)	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	ΔE (mV)	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	ΔE (mV)
0	-625	0	-625	0
0,20	-632	-7	-650	-25
0,30	-642	-17	-661	-39
0,40	-658	-33	-676	-51
0,50	-671	-46	-692	-67
0,60	-705	-80	-682	-57
0,70	-678	-53	-664	-39
0,80	-669	-44	-672	-47

Ces résultats font apparaître clairement l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur le potentiel de corrosion. Nous avons calculé la différence entre les potentiels de corrosion en présence et en l'absence d'inhibiteur (ΔE). On constate que ΔE est négatif, quel que soit la teneur en inhibiteur. Les potentiels de corrosion sont donc toujours déplacés vers des valeurs plus cathodiques avec l'introduction des inhibiteurs. Les tufs et la montmorillonite se révèlent donc être des inhibiteurs cathodiques. ΔE diminue avec la teneur en inhibiteur jusqu'à la valeur optimale et augmente au-delà. Entre 0 et 0,5%, l'écart de potentiel est plus important pour la montmorillonite, comparée aux tufs. Ces tendances que le suivi du potentiel de corrosion avec le temps laissent entrevoir seront étudiées de façon plus approfondie dans les paragraphes suivants.

Il est clair, au vu des courbes de suivi de potentiel de libre corrosion, que les potentiels d'abandon se stabilisent après 20 à 30 min d'immersion pour toutes les concentrations. Nous avons donc choisi un temps d'équilibre de 30 minutes pour les mesures de polarisation.

3-3-2: Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation stationnaires, en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteurs tracées après 2 heures d'immersion sans polarisation au potentiel de libre corrosion et sous agitation, sont représentées dans la figure 3-11. L'examen de cette figure permet de noter que l'addition d'inhibiteur entraîne une diminution importante du courant de corrosion pour des teneurs inférieures à 0,60 % et 0,50 % pour les tufs de Bafoundou et la montmorillonite, respectivement. Par ailleurs, les potentiels de corrosion deviennent de plus en plus anodiques. Au-delà de ces pourcentages optimaux, le potentiel de corrosion se déplace dans le sens cathodique.

On note également l'apparition d'un plateau de courant dans un large domaine de potentiel (de l'ordre de 400 mV/Ag/AgCl) au voisinage de la teneur optimale (0,5 - 0,7%) pour les deux argiles. La longueur de ce palier de courant diminue lorsque le pouvoir inhibiteur diminue. Il est à noter qu'à concentration égale, la longueur de palier des tufs de Bafoundou toujours plus grande que celle de la montmorillonite. La présence de ce palier peut être expliquée par la formation d'un film d'inhibiteur à caractère protecteur à la surface métallique. Au-delà de ce domaine, la valeur de la densité de courant anodique augmente rapidement. Ceci peut être dû au développement d'une corrosion localisée ou à un décrochage du film inhibiteur de la surface du métal, ce qui augmente la surface active.

Les courbes de polarisation cathodique montrent une diminution des densités de courant. Cependant, quelles que soient les proportions des argiles, les densités de courant sont assez comparables. Pour un potentiel de -0,850 V/Ag/AgCl, les valeurs de la densité de courant en présence de l'inhibiteur sont comprises entre 2550 et 481 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour les tufs de Bafoundou et

2495 et $745 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour la montmorillonite alors qu'en l'absence d'inhibiteur la valeur est de $3388 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

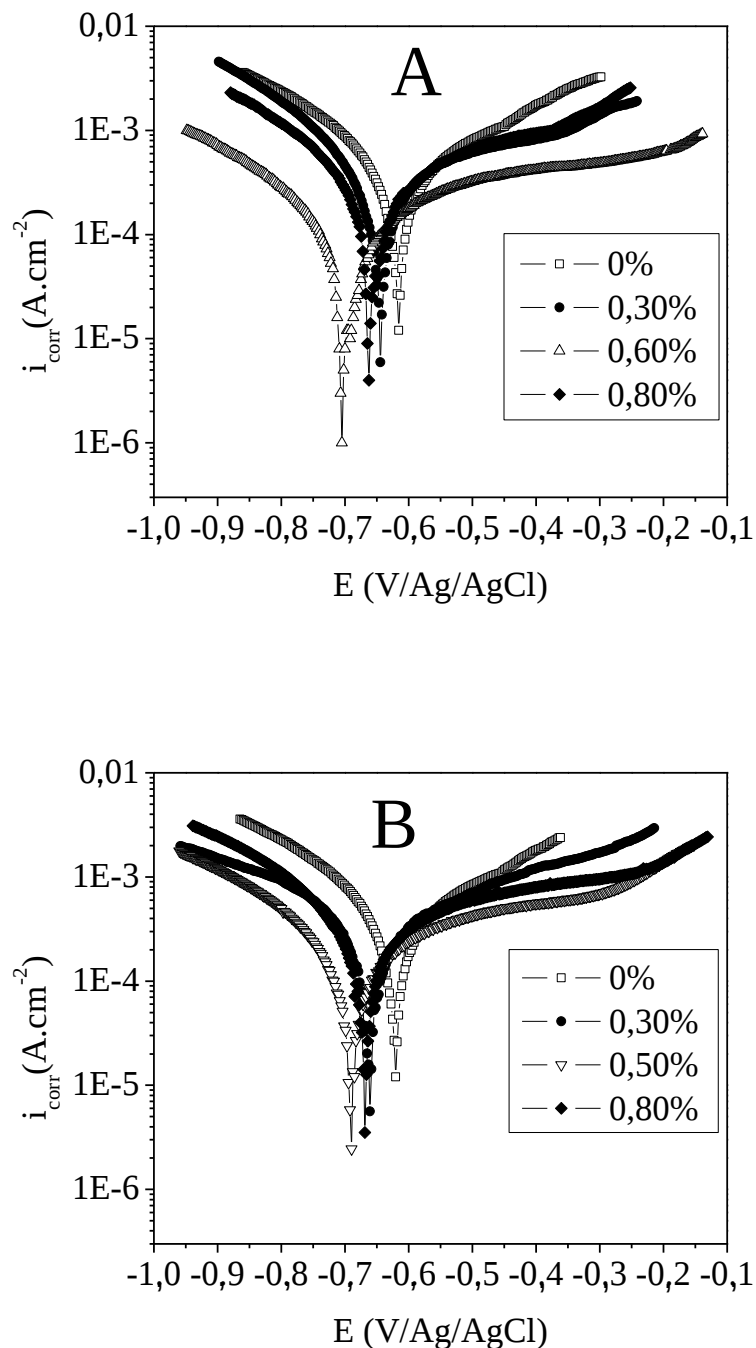


Figure 3-11: Courbes de polarisation stationnaire de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs (A) : tufs de Bafoundou ; (B) : montmorillonite.

Afin de voir clairement l'effet de l'additif des deux inhibiteurs sur la cinétique de corrosion, nous avons représenté dans le tableau 3-6 les densités de courant recueillies dans le domaine anodique ($E = -0,450 \text{ V/Ag/AgCl}$) et dans le domaine cathodique ($E = -0,850 \text{ V/Ag/AgCl}$) pour tous les pourcentages testés.

Tableau 3-6 : Densité de courant (en $\mu A \text{ cm}^{-2}$) pour un potentiel de $-0,850 \text{ V/Ag/AgCl}$ (domaine cathodique) et de $-0,450 \text{ V/Ag/AgCl}$ (domaine anodique) pour les différentes teneurs en inhibiteur ; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite.

		0%	0,20%	0,30%	0,40%	0,50%	0,60%	0,70%	0,80%
A	-0,850 V/Ag/AgCl	3275	2550	2693	1527	1498	469	865	1886
	-0,450 V/Ag/AgCl	1164	1025	733	610	583	388	526	819
B	0,850 V/Ag/AgCl	3275	2476	1247	954	762	959	1433	1658
	-0,450 V/Ag/AgCl	1164	1095	972	545	426	524	564	712

On constate qu'en présence de l'inhibiteur; les intensités des courants anodique et cathodique sont diminuées et atteignent un minimum autour de 0,60% et 0,50 % pour les tufs et la montmorillonite, respectivement. De plus, les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées vers des valeurs moins nobles. Ces constatations confirment le caractère cathodique des deux inhibiteurs et montrent clairement que ces argiles réduisent la dissolution anodique du métal et retardent la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré.

Les inhibiteurs ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif. Les inhibiteurs agissent par formation d'une couche passive et doivent être utilisés avec précaution car ils peuvent rendre perforante une corrosion au départ généralisée [106]. Dans le domaine des faibles potentiels anodiques, la densité du courant anodique augmente légèrement avec la surtension. Lorsque le potentiel de désorption (E_d) (ou de non polarisabilité) [107,108] est

dépassé, les argiles n'ont presque plus d'effet sur les courbes anodiques; l'intensité de courant anodique augmente alors rapidement et le métal se dissout avec une pente plus prononcée dans la région des potentiels élevés. L'augmentation brusque de la densité de courant anodique, après le potentiel de désorption, est attribuée à la désorption des molécules des argiles adsorbées à la surface de l'acier. Ce qui montre nettement que le mode d'inhibition de ce composé dépend du potentiel d'électrode. On décrit alors le mode de protection observé comme résultant de la formation d'une couche de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [109]. Remarquons aussi que les valeurs du potentiel de désorption sont presque constantes (autour de -600 mV/Ag/AgCl) pour les différentes teneurs en tufs étudiées. Cela nous amène à penser que les valeurs du potentiel de désorption des argiles sont légèrement modifiées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur. Ce résultat est en accord avec la littérature [110].

Néanmoins au-delà de la teneur optimale en inhibiteur, on observe une augmentation de la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut être dû à la formation de dépôts de produits insolubles de corrosion, les conditions locales étant considérablement modifiées et les mécanismes d'endommagement peuvent évoluer et donc le phénomène de corrosion continue [111]. Cette poursuite de la corrosion au-delà de la concentration optimale de l'argile entraîne un nouveau déplacement du potentiel vers les valeurs anodiques.

Les courbes de polarisation anodique montrent une diminution des densités de courant. Cependant, quelles que soient les proportions des argiles, les densités de courant sont assez comparables. Pour un potentiel de $-0,450 \text{ V/Ag/AgCl}$, les valeurs de la densité de courant en présence de l'inhibiteur sont comprises entre 2550 et $469 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour les tufs de Bafoundou et entre 2476 et $762 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour la montmorillonite alors qu'en l'absence d'inhibiteur la valeur est de $3275 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

La modification des pentes de Tafel cathodiques, en absence et en présence de l'inhibiteur, montre que la réaction de réduction à la surface de l'acier n'est pas modifiée par

l'addition de ces argiles et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Les inhibiteurs cathodiques induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs n'arrêtent pas complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée.

L'ensemble des paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau 3-7. Le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration des substances et atteint une valeur maximale de 69,7% pour une teneur de 0,60 % en tufs et pour la montmorillonite une valeur maximale de 61,4% pour une concentration 0,50%. Ces taux d'inhibition sont satisfaisants et modifient le comportement électrochimique de l'acier au voisinage de E_{corr} .

Tableau 3-7 : Paramètres électrochimiques issues des courbes intensité-potentiel de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl); (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite

	C (%)	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	V_{corr} (mm/an)	E%
Tufs de Bafoundou	0	-621	318,2	37,01	174	203	7,450	-
	0,20	-638	288,03	40,74	160	151	6,76	9,5
	0,30	-645	264,61	44,35	151	196	6,215	16,8
	0,40	-657	195,12	60,14	197	225	4,583	38,7
	0,50	-673	149,01	78,75	135	201	3,500	53,2
	0,60	-706	96,28	125,72	133	264	2,261	69,7
	0,70	-688	137,43	85,25	157	257	3,228	56,8
	0,80	-663	175,90	66,45	141	204	4,132	44,7
Montmorillonite	0	-621	318,2	37,01	174	203	7,450	-
	0,20	-647	285,42	41,11	172	227	6,719	10,3
	0,30	-661	254,43	46,08	168	225	5,985	20,0
	0,40	-673	159,58	74,51	167	232	3,685	49,8
	0,50	-690	122,70	93,86	131	276	2,898	61,4
	0,60	-681	132,31	87,95	147	248	3,149	58,4
	0,70	-675	160,28	74,05	148	263	3,712	49,6
	0,80	-669	196,14	60,14	154	207	4,635	38,4

3-3-3: Etude par la spectroscopie d'impédance électrochimique

Nous avons également étudié la corrosion du matériau E400 par SIE, en présence et en l'absence des deux argiles.

La figure 3-12 représente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'acier E400 dans l'eau salée (NaCl 0,5 M) à différentes proportions d'inhibiteur, enregistrés après 2 h d'immersion à température ambiante au potentiel d'abandon et dans la gamme de fréquence: 100 kHz - 100 mHz.

Dans le plan de Nyquist les diagrammes d'impédances en présence d'inhibiteur montrent l'apparition d'une boucle capacitive aplatie, avec une importante augmentation de la résistance de polarisation. La taille de la boucle capacitive augmente avec la concentration, ceci est attribué à la formation d'un film d'inhibiteur à un effet barrière contre les ions agressifs [112].

L'addition des inhibiteurs entraîne une augmentation de la valeur de la résistance de polarisation R_p (la taille de la boucle entre la haute fréquence et la basse fréquence) qui présente une variation non monotone en fonction de la teneur en inhibiteur. La plus forte valeur est obtenue pour de 0,60% ($130,03 \Omega \text{ cm}^2$) pour les tufs de Bafoundou et de 0,50% ($104,5 \Omega \text{ cm}^2$) pour la montmorillonite (tableau 3-8). Ceci peut être attribué au transfert de charge [113].

Nous constatons, au vu du tableau 3-8, que la résistance de transfert augmente jusqu'à la concentration minimale efficace relative à 0,60%, puis diminue au fur et à mesure que la teneur en inhibiteur augmente.

L'oxygène dissous peut se réduire à la surface du métal. Toutefois l'inhibition en milieu neutre semble être complexe, en raison de la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau qui peut donner naissance à plusieurs produits de corrosion (différents hydroxydes de fer), ce qui complique les processus d'adsorption.

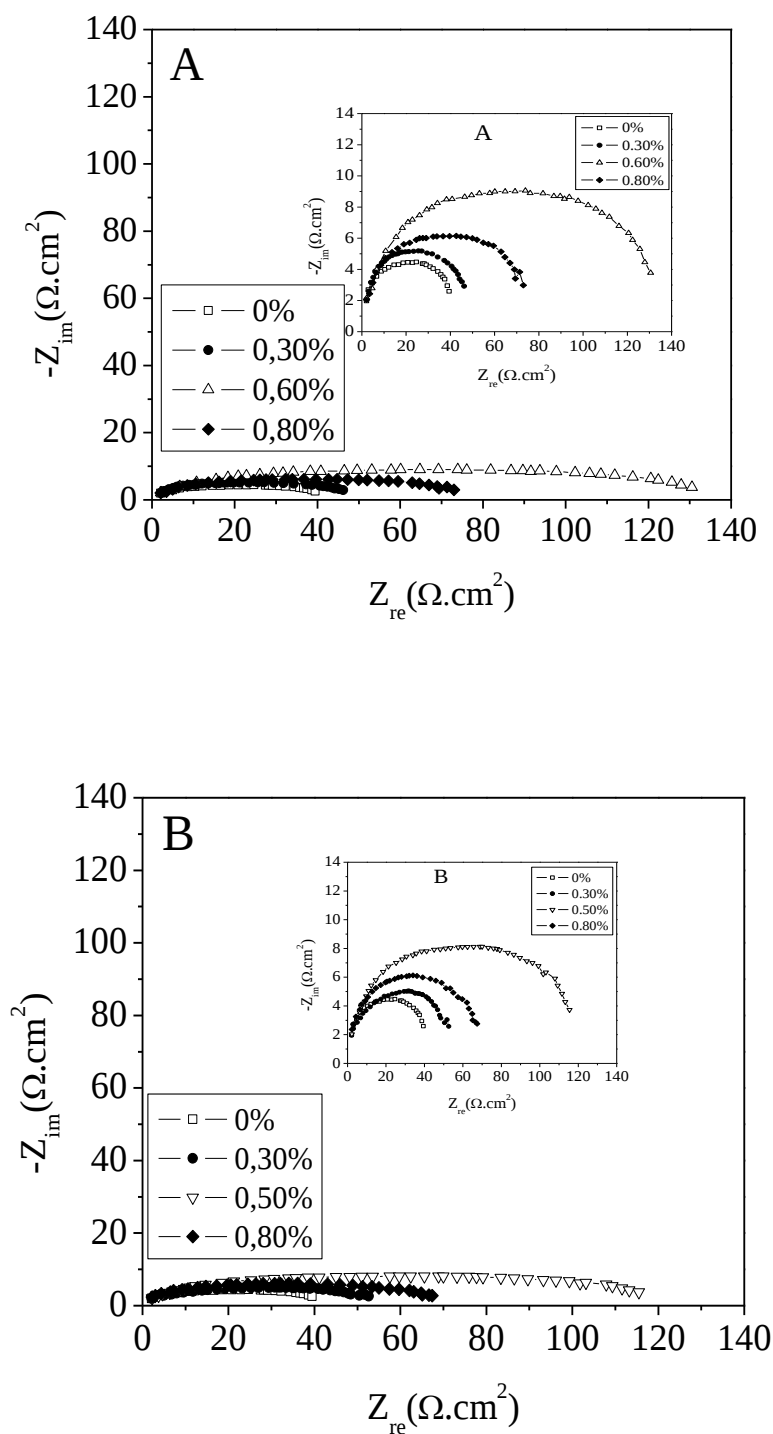


Figure 3-12: Diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite, pour un temps d'immersion 2 h.

Tableau 3-8 : Résultats de mesures de SIE au potentiel d'abandon de l'acier E400 dans l'eau salée (0,5 M NaCl) à différentes concentrations des inhibiteurs; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite

	C (%)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	Q ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	τ (s)	E% (SIE)	E% (Tafel)
Tufs de Bafoundou	0	2,62	39,45	284,8	0,87	84,72	0,011	-	-
	0,20	3,00	43,84	246,2	0,86	67,09	0,011	10,0	9,5
	0,30	2,99	47,65	244,8	0,83	49,82	0,012	17,2	16,8
	0,40	3,36	65,02	187,7	0,85	45,76	0,012	39,3	38,7
	0,50	3,50	83,67	140,6	0,84	31,38	0,012	52,8	53,2
	0,60	3,56	130,03	134,1	0,86	34,17	0,017	69,7	69,7
	0,70	3,40	92,43	171,2	0,81	27,27	0,016	57,3	56,8
	0,80	3,30	71,92	185,3	0,84	40,54	0,013	45,1	44,7
Montmorillonite	0	2,62	39,45	284,8	0,87	84,72	0,011	-	-
	0,20	2,90	43,94	232,4	0,80	36,68	0,010	10,2	10,3
	0,30	2,96	49,02	228,9	0,85	56,51	0,011	19,5	20,0
	0,40	2,99	79,11	166,1	0,85	40,05	0,013	50,1	49,8
	0,50	3,34	104,55	176,4	0,81	27,29	0,018	62,3	61,4
	0,60	3,26	93,40	143,6	0,91	61,05	0,013	57,8	58,4
	0,70	3,10	79,15	160,9	0,86	42,84	0,013	50,2	49,6
	0,80	3,08	63,62	177,7	0,82	33,12	0,011	38,0	38,4

Afin de caractériser l'interface acier/solution, nous avons utilisé le circuit électrique équivalent de Randles légèrement modifié déjà utilisé dans les paragraphes précédents (figure 3-13).

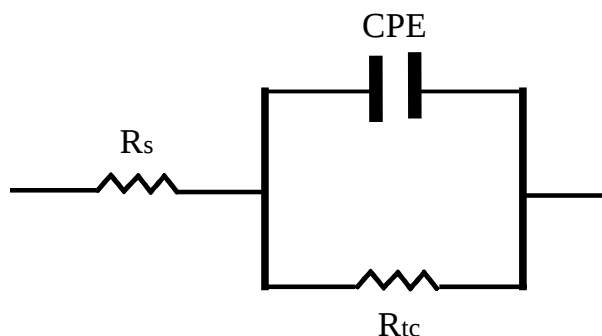


Figure 3-13: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance. R_s et R_{tc} désignent les résistances de la solution et de transfert de charge et Cdc est la capacité de double couche, simulée ici en tant qu'élément de phase constante.

La variation de la résistance de transfert de charge R_{tc} ainsi que celle de l'efficacité inhibitrice (E) de ces substances avec leurs concentrations est reportée sur la figure 3-14.

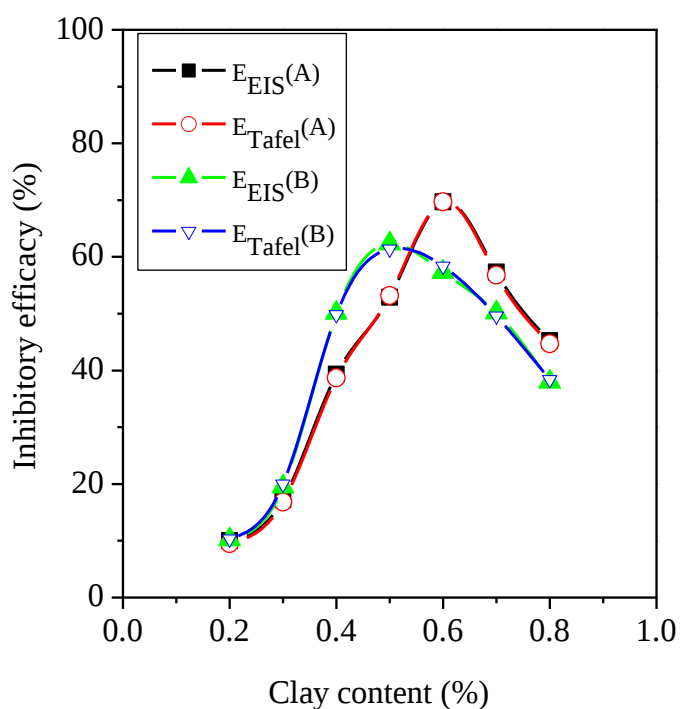


Figure 3-14: Variation de l'efficacité inhibitrice avec la teneur en inhibiteur; (A) tufs de Bafoundou, (B) montmorillonite

On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs, une teneur optimale pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. Le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence des tufs est de 69,7%, alors que pour la montmorillonite, elle est de l'ordre de 62,3%. Ces valeurs sont en parfaite concordance avec celles obtenues avec les courbes de polarisation de Tafel, soit respectivement 69,7% et 61,4% pour les tufs de Bafoundou et la montmorillonite.

Les résultats des calculs de constantes de temps sont donnés dans le tableau 3-8. Nous obtenons des valeurs quasiment constantes, proches de 0,01 s indiquant que le circuit électrique équivalent est associé avec un processus charge/décharge lent [114-116].

Ces résultats obtenus montrent clairement que ces deux types d'argiles peuvent être considérés comme inhibiteur de corrosion. La légère différence entre la valeur optimale de l'efficacité inhibitrice entre les tufs et la montmorillonite est due à leur composition chimique. Les tufs contiennent en masse 69,7% de SiO_2 , et 13,3% de Al_2O_3 alors la montmorillonite en contient respectivement 58,6, et 20,4%. Les travaux de [53-56] ont montré en effet que les oxydes de silicium SiO_2 et d'aluminium Al_2O_3 sont inhibiteurs.

La protection est efficace à une teneur optimale de 0,50 à 0,60%. A cette valeur, les tufs sont plus efficaces que la montmorillonite. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Yuan et al. [117]. Dans un article récent, ces auteurs ont constaté que la résistance à la corrosion des aciers galvanisés à chaud (HDG) en présence de silicates de sodium (mélange de SiO_2 et Na_2O) a été augmentée par le rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$. A partir des compositions indiquées dans le Tableau 2-1, on peut voir que le rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ est supérieure pour les tufs, comparés à la montmorillonite.

3-4 : Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence de l'inhibition de la corrosion de l'acier E400 dans l'eau salée en vue d'une protection des installations contre la corrosion. Tout d'abord, une étude de la surface a montré que les 4 aciers étudiés sont plus enclins à se corroder

lorsqu'ils sont exposés à un brouillard salin, comparé à une atmosphère d'eau pure. Le métal E400 apparaît comme étant l'acier le plus vulnérable. Pour l'ensemble des matériaux, une étude cinétique a permis de déterminer l'étape limitante dans le mécanisme de corrosion atmosphérique. C'est ainsi qu'au-dessus de l'eau pure, ce mécanisme est gouverné par la diffusion pour les aciers S275, S355 et S235, alors que dans le "brouillard salin", le mécanisme a évolué. Pour l'acier E400, le taux de corrosion est beaucoup plus élevé, et le mécanisme est différent.

La corrosion humide a également été étudiée dans différents milieux. Elle a permis d'établir la bonne tenue des aciers S275, S435 et S235 vis-à-vis de la corrosion aqueuse, contrairement à l'acier E400 qui nécessite une protection.

La protection de l'acier ordinaire E400 dans l'eau salée a été réalisée par l'utilisation de deux inhibiteurs naturels : les tufs de Bafoundou et la montmorillonite.

Les résultats obtenus montrent que ces argiles agissent en tant qu'inhibiteurs cathodiques et présentent une efficacité de l'ordre de 70% pour une concentration optimale de 0,60 % pour les tufs et de 62% pour une teneur maximale de 0,50% en montmorillonite.

L'évolution des diagrammes d'impédance en fonction des concentrations en inhibiteurs naturels confirme la probabilité de la formation d'une couche protectrice, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

La corrosion des aciers de construction S275, S355, S235 et E400 utilisés au Sénégal dans ouvrages divers a été étudiée par plusieurs méthodes. Nous nous sommes d'abord intéressés à la corrosion atmosphérique, puis à la corrosion aqueuse.

L'exposition des quatre échantillons à une atmosphère saturée en humidité et à une atmosphère marine simulée nous a permis d'évaluer le taux de corrosion de ces matériaux par des mesures de la surface attaquée à différents intervalles de temps. Les résultats obtenus ont révélé une vulnérabilité à la corrosion plus forte pour l'acier E400, qui contient le moins d'additifs (0% de Si, Cu, Mn et Cr). Contrairement aux aciers E400 et S235 qui subissent une corrosion uniforme, l'acier S275, qui renferme 0,25% de chrome, est sensible aux phénomènes de corrosion localisée. Quel que soit le type de corrosion remarqué pour les aciers utilisés, la dégradation est accélérée par la présence des ions Cl^- . Pour étudier la cinétique de la réaction de corrosion atmosphérique initiale, nous avons utilisé une approche originale [1]. Nous avons en effet établi les lois de variation de la surface corrodée avec le temps qui nous a permis de trouver dans chaque cas, l'étape limitante dans le mécanisme global de la dégradation atmosphérique des matériaux. Les résultats ont révélé un contrôle diffusionnel prédominant dans la plupart des cas, qui est cependant modifié en atmosphère marine simulée.

L'étude électrochimique de la corrosion aqueuse des aciers S275, S355 et S235 ¹ a confirmé leur classement suivant leur résistance à la corrosion effectué à partir de l'étude de la corrosion atmosphérique. Les deux méthodes électrochimiques (polarisation et SIE) ont révélé que les aciers S355 et S235 ont des résistances à la corrosion comparables, qui sont beaucoup

¹ **D. Gassama**, A. A. Diagne, I. Yade, M. Fall, S. Faty, "Investigations on the corrosion of constructional steels in different aqueous and simulated atmospheric environments", *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 29 (2) (2015) 299.

plus faibles que pour le S275. Ces trois matériaux sont prédisposés à la corrosion atmosphérique dans les zones côtières, mais semblent avoir une bonne résistance à la corrosion aqueuse.

L'acier E400 étant particulièrement sujet à la corrosion, nous avons envisagé sa protection au moyen d'inhibiteurs de corrosion. Nous avons testé deux argiles: les tufs de Bafoundou² et la montmorillonite de la région de Dakar³. Le suivi du potentiel de libre corrosion en fonction du temps a d'abord permis de déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs écologiques. Le décalage de ce potentiel vers des valeurs plus faibles après ajout de faibles quantités d'argiles (0,2 à 0,8%) a montré que les tufs et la montmorillonite agissent comme inhibiteurs cathodiques. Ce caractère a du reste été confirmé par les mesures suivantes.

La corrodabilité de l'acier ordinaire en l'absence et en présence des inhibiteurs a été étudiée par polarisation (méthode de Tafel) et par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 M (concentration voisine de celle de l'eau de mer). Les études ont montré que la vitesse de corrosion est fortement réduite grâce à l'utilisation de deux inhibiteurs naturels : environ 70% pour une concentration optimale de 0,60 % en tufs et 62% pour une teneur maximale de 0,50% de la montmorillonite.

L'évolution des diagrammes d'impédance en fonction des concentrations en inhibiteur naturel confirme la formation d'une couche protectrice, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de double couche.

Toutefois, il ne nous est pas possible de préciser, dans l'état actuel de nos recherches, si la formation de la couche protectrice résulte d'une passivation, d'une adsorption, ou d'un tout autre mécanisme.

² **D. Gassama**, S.M. Seck, I. Yade, M. Fall, M.B. Diop, "Valorisation des tufs volcaniques argileux de Bafoundou comme inhibiteurs de corrosion du fer à béton Fe E400", *Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie* 038 (2014) 64.

³ **D. Gassama**, I. Yade, S.M. Seck, M. Diagne, M.B. Diop, M. Fall, "Clays Valorization as Corrosion Inhibitors for E400 Reinforcing Steel", *Ovidius University Annals of Chemistry* 27 (1), xx-xx, (2016)

Des études supplémentaires seront entreprises pour prendre en compte l'inhibition de la corrosion de cette classe d'aciers S235, S275 et S355, mais également de métaux autres que le fer. Une autre perspective de recherche est l'étude comparative de l'action inhibitrice des deux argiles utilisées et celle d'autres types de molécules organiques ou minérales.

Enfin la possibilité d'utiliser des extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion pour la protection des alliages devra être envisagée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- T.W. Swaddle, "An Industrial and Environmental Perspective, Corrosion of Metals", Academic Press: San Diego; **1997** p. 327.
- [2]- S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Slepiski, *Electrochim. Acta* 50 (**2005**) 2699.
- [3]- T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama, *Corros. Sci.*, 42 (**2000**) 1611.
- [4]- S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini, *Corros. Sci.* 6 (**2004**) 1431.
- [5]- Y.Y. Chen, H.J. Tzeng, L.I. Wei, L.H. Wang, J.C. Oung, H.C. Shih, *Corros. Sci.* 47 (**2005**) 1001.
- [6]- M. Natesan, G. Venkatachari, N. Palaniswamy, *Corros. Sci.* 48 (**2006**) 3584.
- [7]- E. Burger, M. Fénart, S. Perrin, D. Neff, P. Dillmann, *Corros. Sci.* 53 (**2011**) 2122.
- [8]- J.-P. Cai, S.B. Lyon, *Corros. Sci.*, 47 (**2005**) 2956.
- [9]- P. Agarwal, D. Landolt, *Corros. Sci.*, 40 (**1998**) 673.
- [10]- G. Trabenelli, "Corrosion Inhibitors, in Corrosion mechanisms", F. Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York, **1987**, p. 119.
- [11]- D. Landolt, "Traité des Matériaux", vol. 12, 3rd Ed., Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, **1997**, 62, p. 492.
- [12]- Y.I. Kuznetsov, "Organic inhibitors of corrosion of metals", Plenum Press, New York **1996** p. 201.
- [13]- Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, *Zastch. Met.*, 23 (**1987**) 495.
- [14]- Y.I. Kuznetsov, *Zastch. Met.*, 26 (**1990**) 954.
- [15]- N.N. Andreev, S.V. Lapshina, Y.I. Kuznetsov, *Zastch. Met.*, 28 (**1992**) 1017.
- [16]- G. Reinhard, M. Radtke, U. Rammelt, *Corros. Sci.*, 33 (**1992**) 307.
- [17]- A.H. Navarchian, M. Joulazadeh, F. Karimi, *Prog. Org. Coat.*, 77 (**2014**) 347.
- [18]- C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier, *Prog. Org. Coat.*, 74 (**2012**) 326.
- [19]- F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel, *J. Nucl. Mat.*, 379 (**2008**) 80.
- [20]- M. Yan, C. Sun, J. Xu, J. Dong, W. Ke, *Corros. Sci.*, 80 (**2014**) 309.
- [21]- A. Aït Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, J. Steinmetz, *Corros. Sci.*, 80 (**2014**) 46.
- [22]- M. Sana ; Mémoire de diplôme de magister en physique de l'Université Mentouri-Constantine, Algérie, **2008**.
- [23]- W. Stephen Tait, "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists", Pair O Docs Publications, **1994**, p. 18.

- [24]- L. Lavine, mémoire comme exigence partielle de maîtrise en ressource et systèmes présenté à l'université du Québec à Chicoutimi, **1991**.
- [25]- A. Short, *National Corrosion Service, NPL*, (2003) 1.
- [26]- F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, "Corrosion localisées" Les éditions de physique, **1987**, p. 305.
- [27]- D. Foucat, Thèse Docteur de l'université de Louis Pasteur, Strasbourg I, **2003**.
- [28]- W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, "Handbook of cathodic corrosion protection third Edition", Elsevier Science (USA), **1997**, p. 22.
- [29]- L.L. Shreir, C. Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion Metal / Environment Reactions, Planta Tree*, 1 (**1993**) 17.
- [30]- W. Stephen Tait, "What are the various spray package corrosion mechanisms", Pair O Docs Publications, **2014**.
- [31]- F. Henn, "Cours d'électrochimie - L3 Chimie-Physique et M1 Matériaux concours", Université Montpellier, **2005**.
- [32]- J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. "Métallurgie générale", Masson, **1969**, p. 329.
- [33]- V. Nobel, Thèse Docteur de l'université de Paris 6 (université de Pierre et Marie Curie), **2004**.
- [34]- Cefracor. "Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion". Cefracor, **2003** p. 33.
- [35]- G. T Burstein, R. Souto, *Electrochim. Acta*, 40 (**1995**) 1881.
- [36]- H.H. Uhlig, "Corrosion et protection", Dunod Paris, 204 (**1970**) 90.
- [37]- L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control, Planta Tree, **1995**, 10:20, 10:29, 10:56.
- [38]- J. P. Millet, *Edit. Conphy., Pitesti*, (**2008**) 343.
- [39]- M., Abrudeanu, M. Gavrilă, Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591Pitești, **1997**, p. 8.
- [40]- H. Kaesh and N. Hacheman, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (**1958**) 192.
- [41]- J. D. Talati, M. N. Desai, N. K. Shah, *Mater. Chem. Phys.*, 93 (**2005**) 54.
- [42]- R. N. Parkins, *Corros. Sci.*, 29 (**1989**) 1019.
- [43]- O. L. Riggs Jr. and R. L. Every, *Corros. Sci.*, 18 (**1962**) 262.
- [44]- A. Akiyama and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, 117, p. 999.
- [45]- F. Zucchi, G. TrabANELLI and C. Monticelli, *Corros. Sci.*, 38 (**1996**) 147.
- [46]- Z. Szklarska-Smialowska and M. Kaminski, *Corros. Sci.*, 13 (**1973**) 1.
- [47]- G. B. Ateya, *J. Electroanal. Chem.*, 76 (**1977**) 191.

- [48]- C. Fiaud, "Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion – Vieillessement", Université Pierre & Marie Curie, ENSC, Paris Vol. Cor. 1005 **2006**, p. 1.
- [49]- J.L. Crolet, G. Beranger, "Traité des matériaux métallurgiques", **2006**, 153, p. 6.
- [50]- S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, (**2002**) 10179.
- [51] C. Fiaud, COR1005, 14 pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, **1990**.
- [52]-C .S. Ross and S. B. Hendricks; "Shorter contributions to general geology", **1943**, 44 p. 23.
- [53]- Wang, H. M., R. Akid, and J. E. P. Metcalf., *Proceedings of ICEPAM*, (**2004**) 16.
- [54]- RECORD, "Processus d'interaction corrosion / érosion / dépôt dans les enceintes de traitement thermique des déchets - Etat de l'art", **2006**, p. 105.
- [55]- ANDRA, Dossier, "Argile: Evaluation of the Feasibility of a Geological Repository in an Argillaceous Formation", **2005**.
- [56]- M. Koudelka, J. Sanchez, and J. Augustyński, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (**1982**) 1186.
- [57]- A. Jayarman, *Corrosion* 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, **1996**.
- [58]- K. Khaled, M.M. AL-Qahtani, *Mater. Chem. Phy.*, 113 (**2009**) 150.
- [59]- J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, "Métallurgie Générale", 2ème édition Masson, Paris, **1984**, p. 409.
- [60]- M.B. Naïma, Mémoire de Magister ; Université M'Hamed Bouguerra-Boumerdes ; Algérie ; **2008**.
- [61]- S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, **1984**.
- [62]- B., Pebere, N., Richard, C., Wery: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Lausanne, 445- 482, ISBN 2-88074-543-8, **2004**.
- [63]- G. Beranger, H. Mazille, Hermès Science Publication Paris Lavoisier: 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, **2002**.
- [64]- C. Mendibide, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 179pp, N° 05 ISAL 0039, **2003**.
- [65]- P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta*, 51 (**2005**) 1076.
- [66]- F. Constantin, Thèse INSA de Lyon, PITEȘTI, **2011**.
- [67]- S.R. Pech, Thèse Génie de Matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, **2006**.
- [68]- D. Loveday, P. Person, B. Rodges, JCT coating Tech.
[http://www.gamry.com/Home.Page/JCT%20Article %201.pdf](http://www.gamry.com/Home.Page/JCT%20Article%201.pdf), **2004**,46-52.

- [69]- C. Gabrielli, T Hisasi, "Méthodes electrochimiques appliquées à la corrosion", Ed. Techniques Ingénieur, 2010..
- [70]- M. Baklouti, N. Midoux, F. Mazaudier and D. Féron, *J. hazard. Mater.*, 85 **(2001)** 273.
- [71]- P. Dillmann, F. mazaudier and S. hoerlé, *Corros. Sci.*, 46 **(2004)** 1401.
- [72]- L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann and G. Santarini, *EFC Series*, 48 **(2007)** 131.
- [73]- D.Feron, C. Richet, B. Bonin. , *CEA Saclay; Groupe Moniteur, E-den* , **2010**.
- [74]- M. B. Diop, M. W. Grutzeck, *Construct. Build. Mater.*, 22 **(2008)** 1114.
- [75]- L. K. Boudalia, A. Ghorbela, H. Amrid, F. Figueras, *C. R. Acad. Sci.* ,2 **(2001)** 467.
- [76]- N.Gilbert, "Structural Steel - S235, S275, S355 chemical composition, mechanical properties and common applications". Azom. com [online]. **2012**.
- [77]- SNIMA, "Norme Marocaine. NM 01.4.097". Ed. **2000**. p.1.
- [78]- M. Stern, and A.L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 104 **(1957)** 56.
- [79]- Princeton Applied Research Application Note CORR 1, Basics of Corrosion Measurements
- [80]- M. Doubi, A. Dermaj, H. Ramli, D. Chebabe, N. Hajjaji, A. Srrhir, *ScienceLib Editions Mersenne, Mersenne*, 2013, 5 (130110) ISSN 2111–4706.
- [81]- P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. Millet, *Electrochim. Acta*, 51 **(2006)** 4011.
- [82]- V.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, New Jersey **1962**.
- [83]- K. Crenstil, F. Glasser, J. Irvine, *Brit. Corros. J.* 27 **(1992)** 113.
- [84]- F.P. Ijesseling, *Brit. Corros. J.* 21 **(1986)**.95.
- [85]- L. Hachani, C. Fiaud, E. Triki, *Brit. Corros. J.* 29 **(1994)** 122.
- [86]- S.J. Ford, J.D. Shane and T. O. Mason, *Cem. & Concr. Research*, 28 **(1998)** 1737.
- [87]- E. Stupnisek-Lisac and Z. Ademovic, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Forrara, Italy, N.S. Sez suppl* 5, 10 **(1995)** 257.
- [88]- P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 142 **(1995)** 829.
- [89]- M. E. Curley, Fiorino & G.M. Schmid, *Corros. Sci.* 20 **(1980)** 313.
- [90]- Y.Y. Chen, H.J. Tzeng, L.I. Wei, L.H. Wang, J.C. Oung, H.C. Shih, *Corros. Sci.* 47 **(2005)** 1001.
- [91]- M. Sherif El-Sayed, J.H. Potgieter, J.D. Comins, L. Cornish, P.A. Olubambi, C.N. Machio, *Corros. Sci.* 51 **(2009)** 1364.
- [92]- R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith; R.G. Buchheit, *Marcel Decker Inc, New York*. **2003**.
- [93]- T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama, *Corros. Sci.* 42 **(2000)** 1611.
- [94]- I. Danaee, M. Niknejad Khomami, A.A. Attar, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 **(2013)** 89.

- [95]- S. Udochukwu Ofoegbu, P. Ugochi Ofoegbu, S.I. Neife, B.A. Okorie, *J. Appl. Sci.* 15 (2011) 135.
- [96]- M.S. Morad, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307.
- [97]- F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, F. Chai, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2165.
- [98]- T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* 364 (1994) 111.
- [99]- A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, *Langmuir* 12 (1996) 2083.
- [100]- M.S. Morad, *Mat. Chem. Phys.* 60 (1998) 188.
- [101]- D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 845.
- [102]- P. Garcés, P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza, C. Andrade, *Corros. Sci.* 50 (2008) 498.
- [103]- J.R. Macdonald ed, "Impedance spectroscopy-Emphasizing solid materials and systems" Wiley-Interscience; New York, 1987.
- [104]- H.H. Uhlig & H.P. Leckie, *J. Electrochem. Soc.* 12 (1966) 262.
- [105]- M.A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.* 7 (1967) 375.
- [106]- F. Moran, "Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux", Techniques de l'ingénieur, 2006.
- [107]- Y.Y. Chen, H.J. Tzeng, L.I. Wei, L.H. Wang, J.C. Oung, H.C. Shih, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1001.
- [108]- F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 671.
- [109]- K.E. Heusler, G.H. Cartledge., *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 732.
- [110]- M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428.
- [111]- W.J. Lorentz, F. Mansfeld, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 467.
- [112]- Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829.
- [113]- J. L. Crolet, F. Dabosi et al., "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice" Ed., Les Editions de Physique, Les Ulis 407 (1994).p. 314.
- [114]- R. Tourir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J.J. Robind, B. Boutevin and M. Cherkaoui, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 1.
- [115]- N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pebere, B. Tribollet, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1245.
- [116]- I. Danaee, M. Niknejad Khomami, A.A. Attar, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 89.
- [117]- M. Yuan, J. Lu, G. Kong, *Surf. Coat. Techn.* 204 (2010) 1229.

Résumé :

Le présent travail de recherches doctorales porte sur l'étude de la corrosion des aciers de construction de type E400, S275, S355 et S235, fournis par le Pôle de Développement Industriel (PDI) de Dakar (Sénégal). Nous avons étudié la corrosion atmosphérique (mesures du taux de surface corrodée en fonction du temps), puis la corrosion aqueuse (potentiel de libre corrosion, méthode de Tafel et spectroscopie d'impédance électrochimique).

La corrosion atmosphérique a été examinée en plaçant les échantillons d'acier dans une chambre d'exposition saturée en humidité provenant de l'eau distillée, puis d'une solution aqueuse de NaCl 3% simulant l'eau de mer. La mesure du taux de corrosion des matériaux à des intervalles de temps réguliers nous a permis de classer les 4 matériaux suivant leur susceptibilité à la corrosion en rapport avec la composition chimique, et de mener une étude cinétique originale de cette corrosion atmosphérique. L'étude a démontré que l'acier E400 est le plus vulnérable, et qu'une protection par des inhibiteurs de corrosion pouvait être envisagée.

L'étude de la corrosion aqueuse a été réalisée sur les trois matériaux S275, S355 et S235 par le suivi du potentiel de libre corrosion, la méthode de Tafel et par mesures d'impédance, dans des solutions aqueuses de HCl, NaCl et NaOH 0,5 M. Les résultats ont confirmé le classement des aciers réalisé après l'étude de la corrosion atmosphérique et indiqué que les aciers S355 et S235 ont une résistance à la corrosion comparable qui est beaucoup plus basse que celui de S275.

Le matériau, E400 caractérisé par des vitesses de corrosion très élevées, nécessite une protection. Nous avons donc analysé l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier E400 dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 M, de deux types d'argile naturelle : les tufs volcaniques de Bafoundou du Sénégal Oriental et la montmorillonite sédimentaire de la région du Cap vert au Sénégal. Le pouvoir protecteur de ces inhibiteurs écologiques vis-à-vis du matériau E400 a été évalué par des méthodes électrochimiques à différentes teneurs en inhibiteurs (0 à 0,8%). Le suivi du potentiel de libre corrosion en fonction du temps a montré que les argiles sélectionnées agissaient comme inhibiteurs cathodiques. Nous avons ensuite effectué des tests de corrosion aqueuse par mode potentiodynamique et par impédance. Une efficacité inhibitrice maximale d'environ 70% pour les tufs de Bafoundou et de 62% pour la montmorillonite, a été finalement obtenue à des teneurs de 0,6% et 0,5% en argiles, respectivement, démontrant ainsi leur caractère inhibiteur.

Mots-clés: Corrosion - Acier - Argile - polarisation - impédance - inhibiteur

Abstract

This doctoral research work focuses on the study of the corrosion of E400, S275, S355 and S235 constructional steels, supplied by Pole de Développement Industriel (PDI), Dakar (Senegal). We investigated the atmospheric corrosion (measurements of corroded area ratio as a function of time), then the aqueous corrosion (free-corrosion potential, Tafel method and electrochemical impedance spectroscopy).

Atmospheric corrosion was examined by introducing the steel samples in an exposure chamber saturated with humidity produced by distilled water or aqueous 3% NaCl solution, as simulated sea-water. Surface corrosion rate measurements at regular time intervals allowed us to classify the 4 materials following their proneness to corrosion in relation to their chemical composition and to achieve original kinetic study of the atmospheric corrosion.

The study of aqueous corrosion was conducted on S275, S355 and S235 by recording the free corrosion potential variations with time, the Tafel method and impedance measurements in aqueous solutions of HCl, NaCl and NaOH 0.5 M. The results confirmed the classification of steels made after the atmospheric corrosion study and indicated that S355 and S235 steels have comparable corrosion resistance which is much lower than that of S275.

The E400 material which was characterized by very high corrosion rates required protection. We therefore analyzed in an aqueous 0.5 M NaCl solution, the effect of the two types of natural clay on the corrosion inhibition of E400 steel: volcanic tuffs (Bafoundou, Eastern Senegal) and sedimentary montmorillonite (Dakar region, Senegal). The inhibition efficiency of these ecological inhibitors vis-a-vis the E400 material was evaluated by electrochemical methods at different inhibitor contents (0 to 0.8%). Cathodic shifts of free corrosion potential values were obtained in the presence of inhibitors, showing that the selected clay acted as cathodic inhibitors. We then performed aqueous corrosion tests by potentiodynamic mode and impedance. An inhibitory efficiency of about 70% for tuffs and 62% for montmorillonite was finally obtained at clay contents of 0.6% and 0.5%, respectively.

Keywords: Corrosion - Steel - Clay - polarization - impedance – inhibitor