

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

MEMOIRE

Présenté

AU DEPARTEMENT DE MECANIQUE
FACULTE DE TECHNOLOGIE
UNIVERSITE DE BATNA

Pour obtenir le titre de

MAGISTER EN MECANIQUE
Option : Science des matériaux

Par
Mr TOULMIT Nouredine

**Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les
circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse
comparative**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Dr Kamel ZIDANI
Dr Mourad BRIOUA
Dr Abdelkader MIHI
Dr Hamid DJEBAILI

Professeur, Université de Batna
Professeur, Université de Batna
Professeur, Université de Batna
Professeur, Université de Khenchela

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire d'électrochimie de l'Université Hadjlakhder Batan

Tout d'abord j'adresse mes remerciements à Mr le Professeur BREOUA MOURAD pour m'avoir proposé ce sujet et pour la façon dont il a dirigé ce travail tout au long de ces travaux et accepté de prendre aussi en charge l'encadrement de ma recherche, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives dans le domaine de la corrosion.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur ZIDANI.K président de jurés ainsi M. MIHI .A et M. DJBAILI.H membres de jurés pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur le NAOUN .M pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche

Je tiens également à remercier FATEH chimiste et l'ingénieur Hadjouni pour leur aide et les conseils scientifiques qu'ils m'ont apportés, toujours avec le sourire.

Je remercie tous mes collègues des laboratoires surtout Anonne Imaid, avec qui j'ai passé des moments agréables.

Je remercie tous les autres permanents que j'ai croisés dans les laboratoires pendant ce projet et qui m'ont soutenue ou conseillée

Bien entendu, je n'oublie pas ma femme, que je remercie de m'avoir soutenue et encouragée d'arriver jusqu'à la fin de la thèse.

J'adresse aussi des remerciements à mes frères, pour l'aide morale et matérielle accordée.

A la fin, 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.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	03
CHAPITRE I : SYSTEME DE REFROIDISSEMENT ET LES PROBLEMES DE CORROSION	05
.....	05
I.1. Système de refroidissement de la turbine	06
I.1.1.Systèmes de refroidissement de liquides par voie sèche.....	08
I.1.2.Systèmes de refroidissement par voie humide en circuit fermé.....	08
I.1.3.Systèmes aéroréfrigérants directs.....	08
I.1.4.Systèmes aéroréfrigérants indirects.....	09
I.1.5.Généralité sur un circuit de refroidissement fermé d'une turbine a gaz.....	09
I.1.5.1.Fonction du système.....	09
I.1.5.2.Caractéristiques des composants principaux.....	10
I.1.5.3.Description fonctionnelle.....	11
I.1.5.4.Application du traitement de l'eau de refroidissement.....	12
I.2. Problèmes de corrosions rencontrées dans les systèmes de refroidissement	14
I.3. Les variables dans un système de refroidissement d'une turbine.....	20
CHAPITREII : LUTTE CONTRE LA CORROSION.....	29
II.1. La lutte contre la corrosion	29
II.2. Catégories d'alliages et domaines d'emploi.....	29
II.2.1. Les aciers inoxydables.....	29
II.2.2. Les alliages de cuivre.....	30
II.2.3.Les alliages d'aluminium.....	31
II.3. Protection par la géométrie des pièces.....	31
II.3.1 Corrosion en zone humide.....	31
II.3.2 Corrosion galvanique.....	32
II.3.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation.....	32
II.3.4 Corrosion sous contrainte.....	33
II.4. Les revêtements.....	34
II.4. 1.Les revêtements métalliques.....	34
II.4. 2. Les revêtements organiques.....	34
II.5. Protection électrochimique.....	35
II.5.1. La protection cathodique.....	35
II.5.2 .La protection anodique.....	37
II.6. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	37
II.6.1. Généralités.....	37
II.6.2. Classification des inhibiteurs.....	38
II.6.3.Selon leur composition chimique.....	39
II.6.3.1.Les inhibiteurs organiques.....	39
II.6.3.2.Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	39
II.6.4. Selon leur mode d'action.....	40
II.6.4.1. Les inhibiteurs d'adsorption.....	40
II.6.4.2. Le blocage de la surface.....	40
II.6.4.3.L'isotherme de Langmuir.....	41
II.6.4.4.Les inhibiteurs passivants	41
II.6.5.Selon la nature électrochimique du processus.....	42
II.6.5.1.Les inhibiteurs anodiques ou passivants.....	42
II.6.5.2.Modification de la cinétique de dissolution anodique.....	43

II.6.5.3.Les inhibiteurs cathodiques.....	43
II.6.5.4.Les inhibiteurs mixtes.....	44
II.6.6.Mécanismes et principes d'action.....	44
II.6.7.L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	44
II.6.8.Domains d'emploi des inhibiteurs.....	45
II.6.9.Inhibiteurs de corrosion utilisé.....	46
II.7.Conclusions.....	49
CHAPITRE III MATERIAUX, SOLUTIONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	51
III. Introduction.....	51
III.1. Matériaux utilisés.....	51
III.1.a- ASTM A106	51
III.1.b-INOX 304 L.....	51
III.1.c-INOX 316L.....	52
III.2. Techniques d'analyse de surface utilisées.....	53
III.3. Préparation des surfaces.....	54
III.3.1. Le décapage:	55
III.3.2. Dégraissage	56
III.3.3. Le polissage.....	57
III.3.3.1. Le polissage mécanique	57
III.3.3.2. Le polissage électrolytique	57
III.3.3.3. Le polissage chimique.....	58
III.3.4. Nettoyage :	58
III.4. Choix des solutions.....	58
III.4. 1. la solution utilisé.....	60
III.5. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion.....	60
III.5.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique.....	60
III.5.1. 1 La description du système expérimental.....	60
III.5.1. 2. L'installation du système.....	60
III.5.1. 3. Description de PGP201.....	62
III.5.2. Description fonctionnelle de système.....	63
III.5.2.1. Composants et principes des techniques voltammétriques.....	64
III.5.2.2. Les électrodes.....	64
III.5.2.2.1 L'électrode de travail.....	64
III.5.2.2.2.L'électrode de référence.....	66
III.5.2.2.3. L'électrode auxiliaire.....	66
III.5.2.3. La solution.....	66
III.5.3. Méthodes d'analyses électrochimiques.....	66
III.5.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps.....	66
III.5.3.2. Tracés des courbes de polarisation.....	68
III.5.3.3. Evolution de la résistance de polarisation (Rp)	70
III.5.3.4. Voltammétrie cyclique.....	72
CHAPITREIV.RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA COMPORTEMENT DES	73
MATERIAUX EN MILIEU REEL	73
IV.0.Introduction.....	74
IV.1.Données obtenus par prélèvement sur cite.....	74
IV.1.1.bulletin d'analyse eau circuit noria (année 2010)	75
IV.1.2. Bulletin d'analyse eau circuit noria (année 2012)	75
IV.2. Caractérisation de la tenue en corrosion à la température ambiante	75

Sommaire

IV.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur	75
IV.2.1.1. Comportement électrochimique ASTM A106.....	75
IV.2.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de NS40.....	75
IV.2.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NS40.....	78
IV.2.1.2. Comportement électrochimique du matériau INOX304L.....	82
IV.2.1.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de NS40.....	82
IV.2.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NS40.....	83
IV.2.1.3. Bilan	85
IV.2.2. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure	85
IV.2.2.1. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps	85
IV.2.2.2. Effet des éléments d'alliage sur les courbes de polarisation.....	86
IV.2.2.3. Bilan	88
IV.2.3. Influence de l'état de la surface métallique.....	88
IV.2.3.1. Effet de l'état de surface sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps	89
IV.2.3.2. Effet de l'état de surface sur les courbes de polarisation	90
IV.2.3.3. Bilan	91
IV.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des deux matériaux en milieu réel.....	91
CONCLUSIONS GENERALES ET RECOMMANDATION	93
BIBLIOGRAPHIE	96
LISTE DES FIGURES.....	101
LISTE DES TABLEAUX.....	105

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les objectifs de ce travail de recherche ont été d'étudier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, NS40, et d'étudier les comportements électrochimiques des matériaux ASTM A106, 304L et 316L dans ces milieux. Pour comprendre les phénomènes de corrosion rencontrer.

Les matériaux testés occupent une place très importante dans la structure d'un système de refroidissement opérationnelle dans notre centrale électrique.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion.

Les comportements électrochimiques de ces matériaux ont été caractérisés dans un liquide de refroidissement contient un inhibiteur nommée NS40.

Ce manuscrit a été divisé en quatre chapitres :

Le premier présente une étude bibliographique sur les problèmes spécifiques des systèmes de refroidissement d'une turbine sur la corrosion des matériaux ;

Le deuxième chapitre sur les méthodes de prévention de la corrosion, plus précisément sur les inhibiteurs de corrosion.

Le troisième chapitre concerne les matériaux, les solutions électrolytiques et toute la partie d'appareillage utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux, mais aussi les techniques d'analyse de surface.

Dans le quatrième chapitre les résultats obtenus pour différentes concentrations de l'inhibiteur, pour chaque matériau du circuit de refroidissements, Ont été réalisées à la température ambiante.

Dans ce chapitre les résultats sont regroupés selon les matériaux employer pour

nous permet de bonne comparaisons entre les comportements à la corrosion des matériaux

A la fin de ce manuscrit seront présentées les conclusions et les perspectives générales.

CHAPITRE I

I.1. Systèmes de refroidissement utilisés

Les systèmes de refroidissement sont fondés sur les principes de la thermodynamique. Ils facilitent les échanges de chaleur entre le fluide de procédé et le réfrigérant ainsi que le rejet de la chaleur non récupérable dans l'environnement. Les systèmes de refroidissement industriel peuvent être classés selon leur conception et le type de réfrigérant utilisé: eau ou air ou une combinaison des deux.

Les échangeurs de chaleur améliorent l'échange de chaleur entre le fluide de procédé et le réfrigérant. Le réfrigérant transporte la chaleur dans le milieu ambiant. Dans les systèmes en circuit ouvert, le réfrigérant est en contact avec le milieu ambiant. Dans les systèmes en circuit fermé, le réfrigérant ou le fluide de procédé circule dans des tubes ou des serpentins et il n'est pas en contact direct avec l'environnement.

Les systèmes à une passe sont généralement utilisés dans des installations de grande capacité localisées sur des sites disposant de sources d'eau de refroidissement et d'eaux de surface suffisantes. En l'absence de source d'eau sûre, on utilise des systèmes de refroidissement forcé (tours de refroidissement, également appelées aéroréfrigérants).

Dans les aéroréfrigérants en circuit ouvert, l'eau de refroidissement est refroidie par contact avec l'air. Les réfrigérants atmosphériques sont équipés de dispositifs qui améliorent le contact air/eau. Le courant d'air peut être créé par un tirage forcé (ventilateurs) ou par tirage naturel.

Les aéroréfrigérants à circulation d'air forcée sont très souvent utilisés pour les petites et les grandes capacités. Les aéroréfrigérants à tirage naturel sont essentiellement utilisés dans les installations de grande capacité (production d'électricité, p. ex.).

Dans les systèmes en circuit fermé, les tubes ou les serpentins dans lesquels le réfrigérant ou le fluide de procédé circulent sont refroidis et refroidissent à leur tour le fluide qu'ils contiennent.

Dans les systèmes par voie humide, un courant d'air refroidit par évaporation les tubes ou les serpentins qui sont aspergés d'eau. Dans les systèmes par voie sèche, seul un courant d'air circule dans les tubes ou les serpentins. L'un et l'autre système peuvent être équipés de serpentins munis d'ailettes qui permettent d'agrandir la surface de refroidissement et donc d'améliorer l'efficacité de la réfrigération. Les systèmes en circuit fermé humide sont largement utilisés dans les installations industrielles de faible puissance. Le principe du refroidissement atmosphérique sec est appliqué dans les petites et dans les grandes installations lorsque l'eau manque ou lorsqu'elle est très coûteuse.

Les systèmes en circuit ouvert et fermé humide sec sont constitués de tours de refroidissement à ventilation d'air forcée. Ils peuvent fonctionner selon un régime sec ou humide et permettent de réduire la formation de panache. La possibilité d'exploiter ces systèmes en régime sec (notamment les petites unités à cellules) pendant la période où les températures ambiantes sont basses permet de réduire la consommation annuelle d'eau et la formation de panache visible.

Tableau 1: Caractéristiques techniques et thermodynamiques des différents systèmes de Refroidissement industriel

Système de refroidissement	Réfrigérant	Principal mode de réfrigération	Approche minimale (K) ⁴⁾	Température finale minimale du fluide de procédé pouvant être atteinte ⁵⁾ (°C)	Puissance du procédé industriel (MW _m)
Système ouvert à une passe - système direct	Eau	Conduction/Convection	3 – 5	18 – 20	<0,01 - > 2000
Système ouvert à une passe - système indirect	Eau	Conduction/Convection	6 – 10	21 – 25	<0,01 - > 1000
Aéroréfrigérant en circuit ouvert - système direct	Eau ¹⁾ Air ²⁾	Evaporation ³⁾	6 – 10	27 – 31	< 0,1 - >2000
Aéroréfrigérant en circuit ouvert - système indirect	Eau ¹⁾ Air ²⁾	Evaporation ³⁾	9 – 15	30 – 36	< 0,1 - > 200
Aéroréfrigérant en circuit fermé humide	Eau ¹⁾ Air ²⁾	Evaporation + convection	7 – 14 ⁷⁾	28 – 35	0,2 – 10
Aéroréfrigérant en circuit fermé sec	Air	Convection	10 – 15	40 – 45	< 0,1 – 100
Aéroréfrigérant en circuit ouvert humide sec	Eau ¹⁾ Air ²⁾	Evaporation + convection	7 – 14	28 – 35	0,15 - 2,5 ⁶⁾
Aéroréfrigérant humide sec	Eau ¹⁾ Air ²⁾	Evaporation + convection	7 – 14	28 – 35	0,15 - 2,5 ⁶⁾
Notes:					
1) L'eau est le fluide de refroidissement secondaire et elle est en grande partie remise en circulation. En s'évaporant, l'eau transmet la chaleur à l'air.					
2) L'air est le caloporteur qui transmet la chaleur dans le milieu ambiant.					
3) L'évaporation constitue le principal mode de refroidissement. La chaleur est également transférée dans de moindres proportions par conduction/convection.					
4) Approches concernant la température sèche ou humide. Les approches de l'échangeur de chaleur et de la tour de refroidissement doivent être additionnées.					
5) Les températures finales dépendent du climat local (ces données sont valables pour des conditions climatiques moyennes prévalant en Europe de 30°/21°C pour les température sèche et humide et 15°C maximum pour la température de l'eau).					
6) Capacité des petites unités. Des capacités plus élevées peuvent être obtenues en combinant plusieurs unités ou en installant des systèmes de refroidissement spéciaux.					
7) En cas de système indirect ou de convection, l'approche augmente dans cet exemple de 3 à 5 K, ce qui a pour effet d'accroître la température de procédé.					

I.1.1.Systèmes de refroidissement de liquides par voie sèche

- performance thermique ajustable par le contrôle des ventilateurs ;
- circuit fermé est nécessaire ;
- le tirage forcé et induit sont utilisés ;
- le coût de la consommation électrique interne est supposé être plus élevé que pour les tours de refroidissement par voie humide ;
- faible niveau de chaleur évacué, c'est-à-dire moins de 100 MWth ;
- un changement de température du réfrigérant presque linéaire à celui de la température de l'air (bulbe sec) doit être acceptable pour le procédé à refroidir ;
- les coûts d'exploitation sont essentiellement constitués de coûts énergétiques ;
- les aspects environnementaux sont notamment le bruit et l'énergie.

I.1.2.Systèmes de refroidissement par voie humide en circuit fermé

Dans des systèmes en circuit fermé, le fluide à refroidir circule dans un circuit fermé sans aucun contact avec l'environnement. Le fluide est conduit à travers un échangeur tubulaire ou « serpentín » (circuit primaire). Les serpentins sont mouillés sur leur face externe (circuit secondaire ou pulvérisation). La chaleur est transférée du fluide vers l'eau pulvérisée (transfert de chaleur sensible). L'évaporation d'une petite partie de l'eau amène à un refroidissement par évaporation et la chaleur est transférée de l'eau vers l'air. Il y a un transfert de chaleur sensible supplémentaire du serpentín dans l'air. En pratique, dans le cadre d'un refroidissement par évaporation, les transferts de chaleur sensible et latente sont toujours couplés. L'eau est traitée pour éviter les dommages causés au matériel. Les pertes par évaporation, fuites et entraînement vésiculaire entraînent une augmentation de la concentration en minéraux, aussi faut-il purger le circuit d'eau et ajouter de l'eau d'appoint.

I.1.3.Systèmes aéroréfrigérants directs

Comme nous l'avons dit précédemment, dans les systèmes de refroidissement directs, il y a un seul niveau d'échangeur de chaleur où le liquide de refroidissement et le fluide de procédé échangent de la chaleur et où le fluide de refroidissement (eau ou air) est en contact avec l'environnement. Toute fuite par la paroi entre le fluide de procédé et le fluide de refroidissement (air ou eau) signifierait que le fluide de procédé est rejeté dans l'environnement ou que, dans des conditions de vide (condenseurs), le procédé est affecté. Donc, même si le refroidissement du réfrigérant tel qu'il est fait dans une tour de

refroidissement est également un procédé d'échange de chaleur, il est quand même considéré comme un système direct.

L'exemple d'une tour de refroidissement ouverte refroidissant le circuit hydraulique d'un condenseur refroidi à l'eau est par conséquent un système direct (même si, comme nous l'avons mentionné, les fuites affecteront le procédé et non le fluide de refroidissement).

I.1.4.Systèmes aéroréfrigérants indirects

Pour définir un système indirect, l'élément clé est que les fuites du procédé ne contamineraient pas le fluide de refroidissement qui est en connexion ouverte avec l'environnement. Cela implique deux niveaux de refroidissement.

Dans le cas d'une tour aéroréfrigérant ouverte, l'eau quittant la tour échangera de la chaleur dans un échangeur de chaleur avec l'eau qui se trouve dans une boucle fermée. L'eau dans la boucle fermée quittera l'échangeur de chaleur pour pénétrer dans un autre échangeur de chaleur où elle échangera sa chaleur avec le fluide de traitement.

Dans des tours aéroréfrigérantes fermées, le principe est identique et les batteries ou les tubes sont remplis d'eau qui sera refroidie par l'eau et/ou l'air. L'eau refroidie pénètre dans un échangeur de chaleur ou dans un condenseur au cœur du procédé, pour échanger la chaleur avec le fluide de procédé à refroidir. Lorsque les systèmes aéroréfrigérants fermés fonctionnent en hiver et nécessitent une protection contre le gel, le circuit fermé ne contient en principe pas que de l'eau, mais aussi un réfrigérant ou de l'eau additionnée d'anti-gel. En réalité, ces systèmes peuvent encore être classés comme des systèmes directs car l'agent frigorigène pourrait polluer le fluide de refroidissement qui est en contact direct avec l'environnement.

I.1.5.Généralité sur un circuit de refroidissement fermé d'une turbine a gaz

I.1.5.1.Fonction du système

Le système de réfrigération noria refroidit les réfrigérants de l'alternateur et les réfrigérants huile de graissage de la TG à l'aide d'une unité aéroréfrigérant. Le moyen intermédiaire de réfrigération est l'eau déminée traitée avec des glycol et un inhibiteur de corrosion injectés à l'aide d'une bêche d'injection chimique.

Le système consiste principalement en: pompes de circulation, unité aéroréfrigérant, réservoir, tuyauteries, soupapes ainsi que l'instrumentation nécessaire.

- un appareil de réfrigération composé de deux cellules de ventilation dotés de capacité de refroidissement de 66% chacun.

- deux pompes pour la circulation de l'eau réfrigérée, chacune dotée d'un débit égal à 100 % du débit nécessaire pendant le fonctionnement normal. Normalement une pompe est en fonction et l'autre est de réserve.
- Une bache haute de 1,5 m3.
- Un réservoir d'injection chimique de 30 litres.

Le système de réfrigération noria est connecté aux systèmes suivants:

- Système de refroidissement du générateur (échangeur de chaleur air/eau),
- Système de refroidissement de l'huile de graissage (échangeurs de chaleur huile à l'eau.
- Système de distribution d'eau déminéralisée.

I.1.5.2.Caractéristiques des composants principaux

Unité aéroréfrigérant		11 XPGB31 AH001
Nombre des modules	2	(2 x 66%)
Nombre des ventilateurs	4	(3 x 100%)+ 1 réserve
Température de service	°C	48
Débit d'air de refroidissement	%	134% du débit nominal
Surface d'échange totale	%	134% de la surface nominale
Température de l'eau a l'entrée	°C	55,5
Température de l'eau a la sortie	°C	50
Puissance thermique échangée	kW	1.175
Volume utile/total	m ³	1,5
Dimensions (diamètre, hauteur) du vase	mm	

Pompes pour la circulation de l'eau de refroidissement		XPGC11AP001KP01 XPGC12AP001KP01
Débit d'eau	m ³ /h	440 (110% du débit)
Température de fonctionnement	°C	55,5
Pression de refoulement	bar	4,03
Pression d'aspiration	bar	1,02
NPSH	m	7

Vase de conditionnement chimique		XPGA15 BB001
Volume utile/total	litres	30
Dimensions (diamètre, hauteur) cylindrique	mm	

I.1.5.3.Description fonctionnelle

L'eau nécessaire à réfrigérer le générateur ainsi que l'huile de graissage doivent être refroidis, dans un cycle fermé, à l'aide de réfrigérateurs air/eau et de réfrigérateurs huile/eau.

Le système de réfrigération noria, pourvoit à la circulation et la réfrigération de l'eau nécessaire au travail.

L'eau a fait circuler par deux pompes de travail 100% et réfrigérée par une unité aéroréfrigérant.

Le système, modulaire pour la GT, est formé de:

Deux pompes de service au 100%, faisant circuler l'eau à travers les réfrigérateurs air du générateur, les réfrigérateurs de l'huile de graissage, et l'aéroréfrigérant. Pendant le fonctionnement nominal du système, seulement une des deux pompes est en marche tandis que la deuxième reste en secours.

Le débit des pompes sera calculé en fonction des exigences du débit pendant les conditions de travail plus sévères, augmenté du 10%, tandis que la charge dynamique totale sera calculée en fonction des pertes de charge maximales du circuit. Chaque pompe est pourvue d'une soupape manuelle et d'une filtre provisoire en aspiration et d'un clapet de non-retour et relative soupape manuelle sur le refoulement.

Une unité aéroréfrigérant, du type à ventilation forcée et à tubes ailettes, formée de deux cellules de ventilation, chacune d'elles, dimensionnée au 66% de la capacité totale nécessaire, pourvoit à la réfrigération de l'eau, conformément à la description du point 4.

Des soupapes manuelles sont pourvues en entrée et en sortie, de chaque boîte de ventilation pour faciliter l'entretien.

La vanne manuel d'isolement de chaque cellule doit toujours être ouvert exceptez que pour entretien de la même boîte.

Une bêche haute fournit la charge statique nécessaire à l'aspiration de la pompe et permet l'expansion thermique de l'eau du système.

Le remplissage et l'appoint du système s'exécutent au moyen d'une tuyauterie de distribution d'eau déminée avec une soupape à flotteur. Sur la tuyauterie d'alimentation eau déminée est installé un débitmètre pour vérifier la quantité d'eau introduite dans le circuit et obtenir la concentration correcte de la solution de glycol.

L'eau utilisée dans le circuit sera traitée pour empêcher soit la formation de corrosion et la congélation de façon opportune, à l'aide de glycol, par un pourcentage d'environ 20% et d'un inhibiteur de corrosion (nous suggérons l'usage du NALCO73360 ou équivalent, avec les modalités donnée par le producteur). Périodiquement les concentrations du glycol et de l'inhibiteur de corrosion doivent être vérifiées et si nécessaire sera réalisée un appoint à travers le bêche d'injection chimique. Le contrôle de la concentration correcte est obtenu en vérifiant la quantité d'eau indiquée par le débitmètre à l'entrée de la bêche haute.

I.1.5.4.Application du traitement de l'eau de refroidissement

L'eau de refroidissement est traitée pour assurer un transfert de chaleur efficace, et pour prévenir le système de refroidissement d'effets indésirables sur la performance du matériel de refroidissement. En d'autres termes, le traitement de l'eau de refroidissement vise à réduire la consommation totale d'énergie.

Les effets négatifs sont étroitement liés à la composition chimique de l'eau prélevée pour le refroidissement et à la façon dont le système de refroidissement fonctionne (cycles de concentration par exemple). L'eau salée fera l'objet de d'exigences différentes de celles de l'eau douce, et la réduction des émissions de substances polluées en aval peuvent être un vrai défi. De plus, l'eau de refroidissement peut être contaminée par la fuite de fluides de procédés dans les échangeurs de chaleur ou, dans le cas de tours de refroidissement ouvertes humides, par l'air qui circule à travers la tour introduisant de la poussière, des micro-organismes et des échanges de vapeur.

Les additifs à l'eau de refroidissement sont utilisés pour les systèmes à passage unique, les systèmes de refroidissement humides ouverts ou fermés et les systèmes de refroidissement hybrides. Lorsque l'eau est utilisée comme fluide de refroidissement intermédiaire dans l'échangeur des systèmes par voie sèche, de très faibles quantités d'additifs peuvent être utilisées pour conditionner l'eau dans la boucle fermée.

Sur le plan environnemental, les additifs sont importants : ils sortent du système de refroidissement à un certain stade car ils sont rejetés dans l'eau de surface ou dans une moindre mesure dans l'air. En général, la composition chimique et l'utilisation de produits chimiques utilisés sont connues, mais le choix des biocides non oxydants se fait principalement de manière empirique (« essai et erreur »). Les effets sur l'environnement des substances chimiques utilisées peuvent être évalués par modélisation (risque/danger) ou par mesure. Comme ils sont utilisés pour améliorer le transfert de chaleur, leur utilisation est également liée aux effets néfastes qui proviennent d'un échange moins efficace. Le procédé

industriel à refroidir peut être affecté lorsque le transfert de chaleur n'est pas efficace, ce qui entraîne une hausse de la consommation d'énergie (similaire à une hausse des émissions dans l'air) ou une demande plus élevée de matières premières pour compenser la perte de production. La consommation d'énergie du système de refroidissement peut augmenter en raison d'une demande plus élevée sur les pompes et les ventilateurs pour compenser la perte d'efficacité de l'échange de chaleur.

Les problèmes les plus courants relatifs à la qualité de l'eau sont :

- La corrosion des équipements de refroidissement de l'eau qui peut causer des fuites dans les échangeurs de chaleur et le déversement des fluides du procédé industriel dans l'environnement, ou la perte de vide dans les condenseurs.
- L'entartrage, essentiellement par précipitation des carbonates de calcium, des sulfates et des phosphates, Zn et Mg ;
- Le (bio)-encrassement des conduites et des échangeurs de chaleur (ainsi que le corps d'échange des tours de refroidissement humides) par des micro/macro organismes et des solides en suspension, ce qui peut entraîner le colmatage des tubes de l'échangeur de chaleur par des grosses particules (coques) ou générer des émissions dans l'air à partir des tours de refroidissement

I.2. Problèmes de corrosion rencontrés dans les systèmes de refroidissement

La corrosion en phase aqueuse fait intervenir au moins les quatre phénomènes suivants : une oxydation du métal au niveau des sites anodiques, une réduction d'espèces en solution au niveau des sites cathodiques, une conduction ionique via l'électrolyte entre les deux sites pour l'acheminement des espèces, une conduction électronique au sein du métal pour le transfert des électrons entre les deux sites. Les sites anodiques et cathodiques peuvent être séparés physiquement.

La consommation du métal dans le temps peut être réduite en contrôlant un des quatre phénomènes cités ci-dessus en mettant en œuvre l'un des procédés suivants : l'addition des molécules qui piègent les oxydants et diminuent la vitesse de la réaction cathodique, l'application de couches organiques sur le métal qui rendent en général plus difficile la conduction ionique, le recouvrement des métaux par des revêtements isolants qui diminuent la conduction électronique .

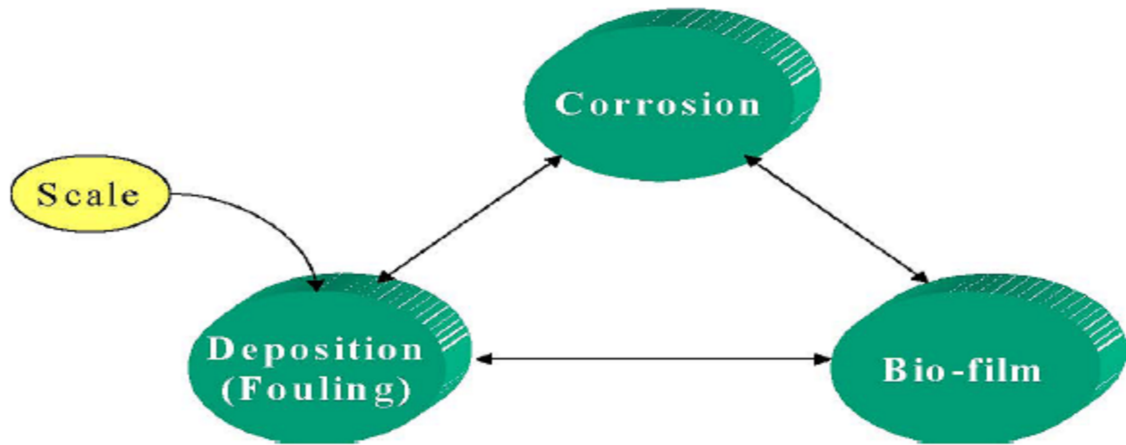


Figure I.1 : Représentation graphique des interactions entre les différents problèmes de qualité de l'eau

Outre les quatre phénomènes cités ci-dessus, la corrosion métallique peut être associée à des réactions de précipitation (exemple hydroxydes ou oxydes métalliques en fonction du pH de la solution, sels en cas de sursaturation) conduisant à des dépôts plus ou moins compacts sur le métal qui lui confèrent un état dit passif, des réactions de dissolution partielle de certains produits de corrosion solides, des couplages galvaniques via la solution, des réactions acide-base .

La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposée au milieu agressif; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles : un état actif et un état passif. Notons enfin qu'un métal en train de se corroder se trouve hors de l'équilibre thermodynamique, qu'il échange de la matière et énergie avec son environnement et qu'il peut présenter des états stationnaires multiples et une « mémoire » des phénomènes subis auparavant.

La figure I.2 présente les principales formes de corrosion localisée répertoriées dans la littérature ; elles sont associées à une dégradation locale de la couche de passivation formée à la surface du métal et elles conduisent à une séparation physique des sites anodiques et cathodiques.

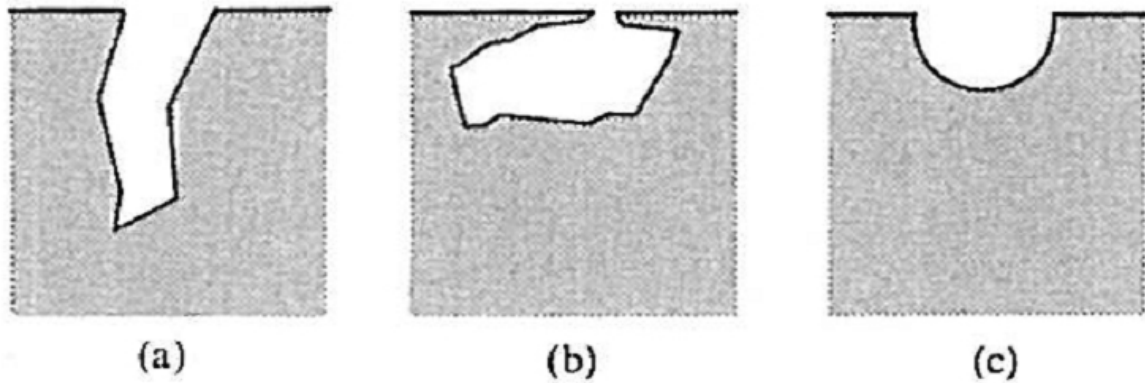


Figure I.2 : Principales formes de corrosion localisée : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c)

La figure I.2 présente les trois mécanismes proposés dans la littérature [I.2-4] pour expliquer l'amorçage des piqûres :

- la pénétration d'ions agressifs tels que les chlorures dans la couche de passivation jusqu'à l'interface métal/couche où la corrosion se produit (figure I.2.a),
- la rupture de la couche mettant à nu le métal (l'équilibre entre la rupture et la restauration de la couche est rompu en présence d'ions tels que les chlorures) (figure I.2.b),
- l'adsorption d'ions agressifs sur la couche qui accélère sa dissolution par une augmentation du champ électrique local (figure I.2.c).

Une rupture de « symétrie » intervient alors : une chimie et une électrochimie en milieu confiné se développent à l'intérieur des défauts couplées à une chimie et une électrochimie des surfaces libres.

La croissance des défauts s'établit en deux étapes: une croissance métastable et une croissance stable [I.5, 6].

Les piqûres métastables ont des faibles dimensions et sont détectées, sur les courbes courant-potentiel, par des fluctuations de courant, juste avant le domaine de piqûration stable (figure I.3 [I.2]).

La chimie en milieu confiné est un paramètre important pour la stabilisation et la propagation des piqûres : l'entrée d'anions tels que les ions chlorures dans le défaut pour maintenir l'électro neutralité favorise l'hydrolyse des ions métalliques.

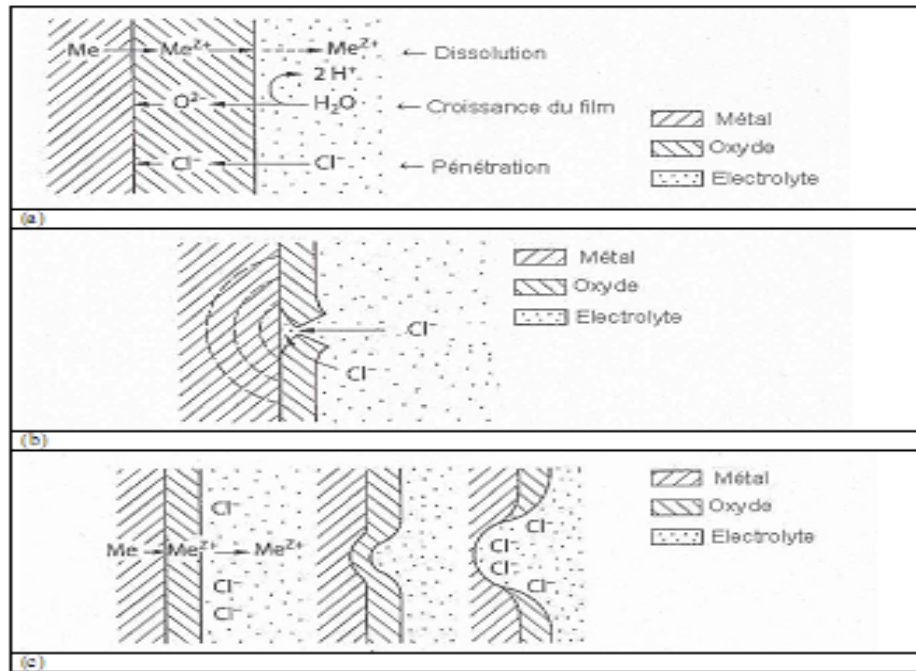


Figure I.3 : Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c).

Cette hydrolyse conduit à la libération de protons qui rendent le pH de la solution à l'intérieur du défaut acide. Cette acidité interdit la précipitation des produits de corrosion sous forme d'hydroxydes ou oxydes sur le métal et permet donc la poursuite de l'attaque du métal, comme le montre la figure I.4 [I.2], ce qui conduit à attribuer le terme de processus auto catalytique à la croissance d'une piqûre.

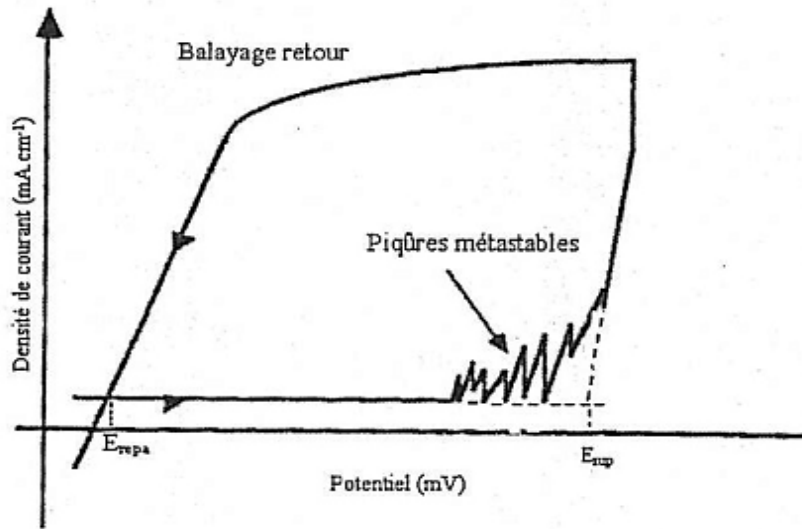


Figure I.4 : Oscillations de courant sur une courbe courant-potentiel correspondant à la formation des piqûres métastables

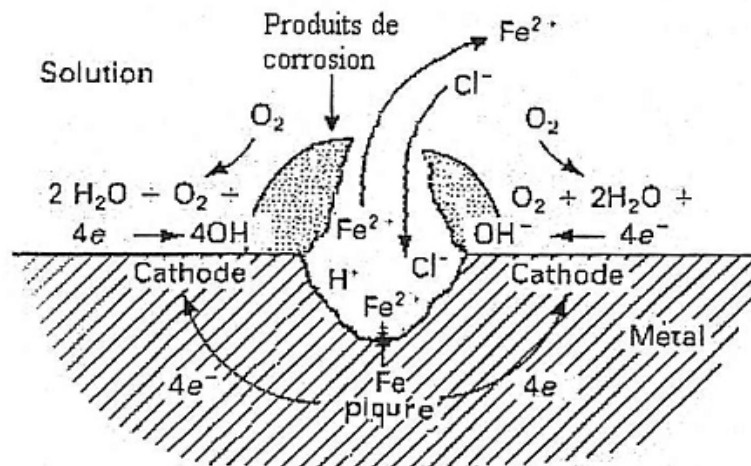


Figure I.5 : Processus de propagation d'une piqûre

La stabilisation du défaut dans le temps est assurée par le rapport élevé qui existe entre les surfaces de la cathode et de l'anode : ce rapport conduit une vitesse de dissolution active du métal importante au sein du défaut. Par contre, il existe toujours une compétition entre la dissolution active du métal et sa repassivation qui est dépendante d'un équilibre entre divers phénomènes tels que la diffusion des produits réduits au niveau de la cathode, la

sursaturation de la solution intérieure en ions métalliques qui conduit à la précipitation d'un sel, la chute ohmique entre l'anode et la cathode .

Avant de clore les rappels sur la corrosion localisée, il convient de souligner que d'autres phénomènes peuvent également être à l'origine de la rupture de la couche de passivation comme par exemple des fluctuations de courant ou de potentiel conduisant à une « rupture diélectrique », la réduction de protons avec dégagement de gaz dihydrogène conduisant à une « rupture cathodique » [I.7]. Ces ruptures locales de la couche correspondent à des points d'attaques privilégiés du métal.

La corrosion métallique aqueuse, qu'elle soit généralisée ou localisée, intervient dans une zone frontière appelée interface entre une solution et un solide ; au niveau de cette interface, se produisent des échanges de matière, d'énergie conduisant à une croissance de la phase liquide au détriment de la phase solide. Interviennent également des modifications morphologiques de l'interface à l'échelle microscopique et macroscopique. Ces déformations de l'interface au cours de son déplacement ne sont possibles que si les vitesses de déplacement ne sont pas homogènes c'est à dire lorsqu'une des deux phases présente des anisotropies ou des hétérogénéités ou qu'il existe des gradients de paramètres intensifs au voisinage de l'interface causés par les réactions interfaciales,

Lorsque les modifications morphologiques sont spatialement localisées elles induisent alors une augmentation locale de la rugosité de l'interface qui est reliée dans la littérature à un phénomène de corrosion localisée.

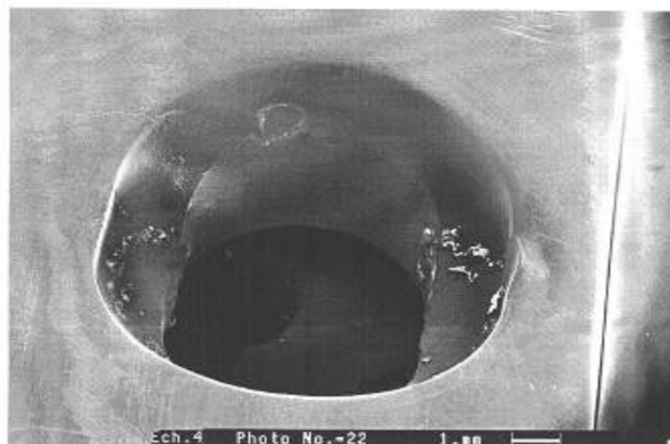


Figure I.6 :Attaque localisée dans un trou de plaque (crevasses et piqûres).

Le comportement morphologique des interfaces métalliques en dissolution a été relativement bien étudié car il touche le polissage électrolytique des métaux qui a des répercussions économiques importantes [I.8-10]. Il a été ainsi montré que la vitesse d'aplanissement d'une surface métallique dépend de sa rugosité, de la présence de points anguleux et de la distribution du courant qui régit la dissolution. Il est aussi couramment admis qu'un métal soumis à une réaction électrochimique s'aplanit en dissolution et devient plus rugueux en dépôt. Mais E. Moleiro [I.8] qui a étudié les évolutions de morphologie au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution ammoniacale, a montré expérimentalement, par microrugosimétrie, une augmentation de la rugosité du cuivre au cours de ce processus. Une modélisation analytique a permis d'attribuer ce comportement à des causes locales.

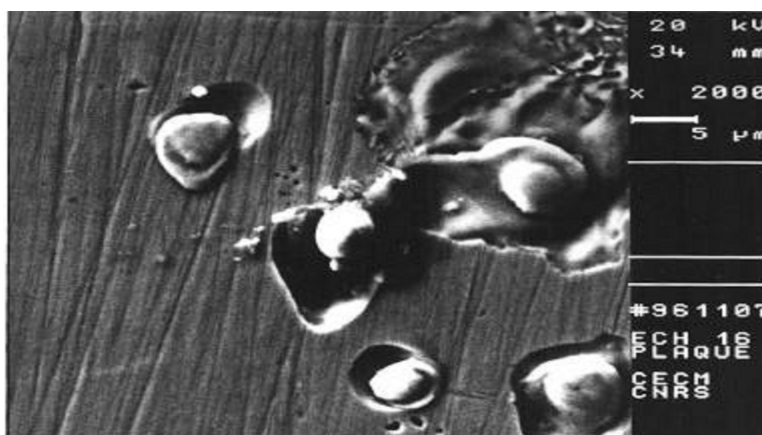


Figure I.7 : Attaque sous forme de piqûres autour des inclusions métalliques dans l'acier inoxydable 316L

La prévision du comportement à long terme d'ouvrages métalliques (conteneurs de déchets radioactifs en situation de stockage géologique profond, armatures entourées dans des structures en béton armé ...) c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important car la corrosion est une combinaison de multiples phénomènes. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs voies sont possibles. La première voie consiste à développer des stratégies analytiques mettant en jeu des caractérisations électrochimiques pour appréhender les modifications de régime ou de vitesse de corrosion si les conditions oxydoréductrices du milieu changent mais aussi des techniques multiéchelles pour obtenir des informations élémentaires et structurales sur les produits de corrosion formés. Les

données expérimentales sont ensuite extrapolées à des temps plus longs en utilisant des lois empiriques. Les objets archéologiques constituent des échantillons intéressants dans une telle démarche car ils ont subi des processus de corrosion durant des temps longs même si on ne connaît pas exactement leur méthode d'élaboration et les évolutions de l'environnement durant leur vieillissement. La seconde voie consiste à développer des modélisations selon une approche dite mécaniste qui tend à décrire la corrosion sous forme d'enchaînements d'étapes physico-chimiques simples ou selon une approche dite probabiliste .

Les conditions d'utilisation, les évolutions du turbine, les garanties, les attentes du client sont des motifs pour lesquels il est nécessaire d'étudier et de se préoccuper sans cesse de la corrosion des automobiles.

I.3. Les variables dans un système de refroidissement d'une turbine

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour un système de refroidissement nécessite de bien connaître la turbine et son fonctionnement. Cela implique une connaissance des matériaux, de l'environnement, de la fonction des composants et des variables opérationnelles. Certaines conditions qui peuvent affecter le taux de corrosion et la fonction des inhibiteurs sont:

- l'écoulement du liquide de refroidissement,
- l'aération, les températures de système de refroidissement,
- la pression, les impuretés de l'eau et les produits de corrosion,
- les matériaux, les couplages galvaniques et les crevasses,
- les conditions de fonctionnement et la maintenance du système.

Les variations de ces conditions peuvent avoir un effet déterminant sur le type et la vitesse de corrosion et sur la stabilité et l'efficacité des inhibiteurs.

A. Écoulement du liquide de refroidissement.

Les fluides propres au fonctionnement des turbines sont divers: liquides de graissage, de refroidissement, , carburants.....

Les problèmes liés au liquide de refroidissement sont complexes du fait de sa

nature et de sa fonction. Les corrosions qu'il engendre sont de plusieurs types:

- attaques chimiques des différents métaux avec la formation de produits (boues rouges ou blanches) ensuite véhiculés par la circulation du liquide et qui peuvent avec le temps créer des obturations;
- entraînement d'ions métalliques qui, en se déposant sur un métal, peuvent conduire à des corrosions galvaniques ou cavernueuses (sous dépôt);
- cavitation au contact du liquide avec les parois très chaudes des pièces du bloc réfrigérant et de la conduite ...
- cavitation due aux turbulences de circulation du liquide: pompe à eau, tubes métalliques

[17],

- érosion des parois métalliques par les vitesses linéaires de circulation du liquide: tubes, avec pour chaque métal sa vitesse limite [12], [13].

Dans le cas de parois recouvertes de produits de corrosion ou même d'un film passif, le cisaillement à la paroi peut exercer une influence sur la stabilité mécanique du film superficiel [14].

Un tel phénomène a été observé avec des films de sulfure de fer formés sur électrode tournante à des vitesses de rotation élevées (régime turbulent). En fonction de la nature du sulfure formé, l'électrode peut devenir insensible au phénomène [18], [15].

Ce phénomène est également bien connu dans le cas des alliages à base de cuivre [16].

Toutefois ces contraintes restent faibles (de l'ordre 10^{-5} MPa), comme ce l'a été montré par Zaharieva [ZAH 09] dans le cas de tubes (échangeur) et par Parvizi [16] pour des vitesses de circulation inférieures ou égales à 15 m/sec. Les films passifs sont considérés comme peu sensibles aux contraintes de cisaillement dans la plupart des cas [19].

Il est cependant probable que la structure et la composition des couches superficielles qui sont en contact avec le liquide soient affectées. La cavitation-érosion a été un problème majeur dans le système de refroidissement de moteurs automobiles. Le sujet de la cavitation a eu une large couverture dans la littérature, dont une révision générale a été donnée par Godfrey [20]. Il y a eu des recherches considérables associées à la cavitation des pompes d'aluminium et de la chaîne de distribution. En raison des avantages on a utilisé

l'aluminium moulé plutôt que de la fonte et ceci jusqu'à ce que les tests et l'expérience de en service aient indiqué une sensibilité de ce matériau pour la cavitation sous certaines conditions d'exploitation [21], [22]. Sous des conditions sévères de cavitation, le métal peut être perforé entraînant la perte de liquide de refroidissement ou l'entrée du liquide de refroidissement dans le circuit d'huile [17].

La résolution des problèmes liés à ces endommagements passe par la conception des pièces pour obtenir des écoulements homogènes et des débits adaptés, par le choix des matériaux et par l'introduction d'inhibiteurs dans le liquide de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés dans un liquide de refroidissement peuvent réduire ou accroître la cavitation, en fonction de leur effet sur les caractéristiques physiques du liquide de refroidissement et sur la formation de bulles de vapeur et en fonction des leurs effets sur les caractéristiques de la surface du métal. Une certaine quantité de liquide de refroidissement est cependant souhaitable, car l'inhibiteur peut s'épuiser à l'interface liquide-métal à moins qu'il soit remplacé à partir de la solution concentrée. Dans ce dernier cas, les inhibiteurs doivent avoir une bonne stabilité à la surface du métal [23].

B. Aération.

La corrosion dans un système de refroidissement dépend de l'oxygène disponible qui est réduit pendant le processus de corrosion. L'oxygène est toujours présent dans le liquide de refroidissement car l'air est introduit dans le système de refroidissement à travers l'action du bouchon du radiateur au moment des changements de température et de pression. L'air peut aussi, se retrouver entraîné dans le liquide de refroidissement à la suite d'une fuite de la pompe d'aspiration ou à travers une turbulence vigoureuse (à des débits élevés) dans la section supérieure du radiateur.

Il a été démontré expérimentalement par Agnew et al. et par le laboratoire de recherche de General Motors que les exclusions de l'air en purgeant le système avec de l'azote permettent de réduire le taux de corrosion à des très faibles valeurs [11]. Pour certains métaux parmi lesquels l'aluminium, la corrosion est inhibée en présence d'air, à cause de la couche d'oxyde formée sur la surface (Fe_2O_3) [24], [01].

Ce film dépend de la quantité d'oxygène dissous dans la solution. Niu a trouvé qu'en présence de l'oxygène, le film va se former et va protéger l'aluminium, mais en son absence le film formé est moins compact et moins résistant à la corrosion. Ce dernier étant essentiellement composé d'Al-alcool [01].

C. Température du système de refroidissement.

Celle-ci dépend des conditions d'exploitation et de la température de l'air ambiant. Par exemple, dans les trajets courts où le moteur est peu chargé, la température du liquide de refroidissement s'élève au-dessus de la limite du thermostat, environ 88°C, mais la température peut dépasser cette valeur quand le moteur est chargé. Au-moment où le moteur est éteint, les surfaces métalliques exposées au fluide de refroidissement à ces températures élevées, dans certaines parties du moteur, peuvent être portées à des températures supérieures à 88°C. L'ébullition locale peut alors survenir dans la couche stationnaire du liquide de refroidissement à la surface du métal où il n'est pas agité par convection [25]. Sous des conditions sévères de conduite, la corrosion se produit sur environ 60% de la surface de transfert de chaleur du cylindre (Roos fournit un excellent bilan de la corrosion par transfert de chaleur des surfaces [26]).

La concentration de l'oxygène dissous diminue avec l'augmentation des températures. Cela peut également affecter la vitesse à laquelle l'éthylène glycol se décompose. Normalement le taux de corrosion croît avec l'augmentation des températures, et ce taux en produits acides, ce qui augmente le taux de corrosion de la plupart des métaux [27].

La protection antigel ne sert pas seulement à protéger du gel, elle empêche aussi la corrosion dans le radiateur et le moteur et lubrifie la pompe à liquide de refroidissement. Une protection antigel adaptée influe sur les propriétés physiques et chimiques du liquide de refroidissement: elle abaisse la température à laquelle le liquide de refroidissement va geler et augmente son point d'ébullition. Cela réduit la formation de bulles et ainsi le risque de cavitation.

Les problèmes de cavitation s'observent essentiellement sur les moteurs utilisés dans la plage de température inférieure (50-70°C). Lorsque la température augmente (90-100°C), la pression élevée de l'eau empêche la formation de bulles de vapeur [17]. Des matériaux de mauvaise qualité peuvent aussi être à l'origine de phénomènes de cavitation.

Certains inhibiteurs de corrosion perdent leur efficacité à des températures élevées et, dans certains cas, le taux de corrosion en surface peut être plus grand en présence d'un inhibiteur qu'en son absence. Hanningan a évalué un certain nombre d'antigels pour le moteur avec des tests du dynamomètre à 135°C et des tests dans les véhicules à 107°C. En général, l'expérience avec les tests de recirculation a montré que le taux de corrosion de

l'aluminium tend à augmenter plus que pour les autres métaux, quand les tests ont été effectués à 121°C plutôt qu'à 82°C [68].

L'utilisation des inhibiteurs en conditions non optimales peut provoquer une perte de masse des matériaux à des températures élevées. Certains inhibiteurs peuvent se décomposer et former des précipités qui recouvrent la surface du métal et réduisent le transfert de chaleur. Malgré ces problèmes, il existe des nombreux inhibiteurs utilisés dans des conditions satisfaisantes à hautes températures.

D. Pression.

La pression dans un système de refroidissement peut varier entre des valeurs très faibles et jusqu'à 10^6 MPa, mais il n'y a pas une indication apparente que la pression a un effet direct sur la corrosion ou sur la fonction d'inhibiteurs. Toutefois, il y a certainement un effet indirect sur la corrosion car la pression permet un fonctionnement aux températures plus élevées, ce qui peut provoquer une augmentation de la corrosion [17]. Cela peut également influencer la façon dont l'air est entraîné dans le liquide de refroidissement, les différences de pression dans la pompe peuvent générer des bulles de vapeur sur la surface métallique qui enlèvent assez rapidement la couche protectrice.

E. Impuretés de l'eau et produits de corrosion.

La corrosion des alliages d'aluminium dans différentes solutions aqueuses a été largement étudiée [28]. Cependant, à ce jour, on trouve des travaux limités sur la corrosion d'aluminium et de ses alliages dans les liquides de refroidissement pour les turbines, tels que l'éthylène glycol. Wong et al. ont étudié les caractéristiques de corrosion de certains alliages fer dans des solutions aqueuses de l'éthylène glycol dans des conditions pertinentes pour l'opération d'aluminium dans les systèmes de chauffage et ils ont constaté que la résistance à la corrosion de ces alliages dans les solutions d'essais était acceptable [29].

En présence de contaminants de l'eau courante, comme les ions Cl^- , la corrosion par piqûres a été observée. Bien que certains résultats intéressants aient été obtenus sur la corrosion des alliages d'aluminium dans les solutions aqueuses d'éthylène glycol, les conditions d'essai ne sont pas représentatives pour la situation rencontrée dans le système de refroidissement de l'automobile.

Toutefois, le pH d'une solution n'est pas lui même une indication suffisante de la nature corrosive du liquide de refroidissement lorsque les inhibiteurs sont présents parce

que de nombreux inhibiteurs de corrosion peuvent fournir une protection adéquate aux valeurs extrêmes de pH. La concentration d'inhibiteur nécessaire pour empêcher la corrosion dépend de la concentration des impuretés, telles que les chlorures et les sulfates [11].

Comme tous les métaux dont la résistance à la corrosion est liée à la présence d'une couche passive, fer est sensible à la corrosion par piqûres [09]. Les piqûres s'amorcent aux points faibles de la couche d'oxyde, notamment les microfissures [30], dans lesquelles vont pénétrer les anions agressifs comme les chlorures.

La corrosion de fer croît également avec l'augmentation de la concentration en ions chlorurés [BOE 59]. Wong a réalisé des études dans l'éthylène glycol, et il a observé une attaque sévère en présence des ions chlorures [29]. Olusegum et Otaigbe ont étudié les effets des ions Cl^- , Fe^{3+} et Cu^{2+} dans différentes solutions à base d'éthylène glycol et eau sur le comportement des alliages fer [10]. Ils ont observé qu'en présence de ces trois ions, la vitesse de corrosion des alliages fer est très grande et qu'elle atteint une valeur maximale en présence des ions Cl^- .

Certains produits de corrosion accélèrent la décomposition de l'éthylène glycol en composés acides. Par exemple, les produits de corrosion de cuivre ont été trouvés avoir un effet catalyseur sur la dégradation thermique et sur l'oxydation du glycol. Bien que les acides formés peuvent être présents à des concentrations aussi faibles que 0,1%, ils influent sur la stabilité des films de protection et ils rendent l'inhibition de la corrosion plus difficile. Les acides qui ont été identifiés par Mercer et Wormwell sont environ 80% formiques et 20% glycoliques [08].

La corrosion par piqûres ne se produit pas sur un échantillon isolé dans une solution de chlorure désaérée. Les principales étapes du processus de corrosion sont:

- l'absorption des ions Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde;
- la réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité);
- la rupture de la couche passive aux points faibles;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture [07].

F. Métaux, couples galvaniques et crevasses.

Un autre point faible de la résistance à la corrosion de fer est la corrosion galvanique, à cause de sa position dans la série galvanique [03], [[04].

Le système de refroidissement est composé d'une variété de matériaux: métaux et polymères. Le radiateur de refroidissement et le radiateur de chauffage, qui ont la plus grande surface de matériaux exposés au liquide de refroidissement, sont généralement construits en aluminium brasé. La pompe, les chaînes de distribution et la boîte du thermostat sont faites en fonte ou en aluminium. La roue de la pompe est généralement réalisée en fonte, en acier ou en matériau polymère. D'autres métaux, en quantité moindre, se retrouvent dans les thermostats comme du laiton, des bouchons de zinc-acier, les plafonds de radiateur en aluminium ou en acier, les garnitures en acier ou laiton et les capteurs de température en acier. Une attention particulière doit être portée aussi à la compatibilité des alliages fer [05].

Ce couplage galvanique peut exister également entre les diverses phases d'un même alliage: phases métalliques, composés intermétalliques, carbures, sulfures, cordon de soudure etc.

Dans ses recherches, Zamin [02] a démontré, en utilisant des essais électrochimiques et des techniques microscopiques, le rôle du Mn dans le comportement à la corrosion de l'alliage Al-Mn. Il a constaté que la résistance à la corrosion augmente avec la croissance du rapport Mn/Fe dans l'alliage et qu'elle reste constante à l'addition du Mn. Donc le rôle du Mn a été interprété par la réduction de la différence du potentiel entre la matrice fer et les particules intermétalliques dû à la supersaturation de la matrice en Mn et de la richesse en Mn des particules intermétalliques.

Fukuzuka a observé que pour une particule intermétallique avec une certaine composition, plus il y a de Mn dans la solution solide plus la densité de courant de corrosion est petite; pour une certaine quantité de Mn dans la solution solide, plus il y a de Mn dans la particule intermétallique plus la densité de courant de corrosion est petite. Il a observé aussi que les densités de corrosion augmentent régulièrement avec la quantité de fer qui substitue le Mn dans les particules [06].

G. Conditions de fonctionnement et maintenance du système.

La façon dont un véhicule est exploité et dont le système de refroidissement est mis à jour peuvent avoir un impact déterminant sur l'inhibition de la corrosion. Le contrôle périodique du système de refroidissement est important pour éviter les difficultés. Les

facteurs importants à considérer sont la température, le niveau et l'état du liquide de refroidissement, la perte par débordement à la suite d'une dilatation thermique ou par la formation de mousse et d'ébullition. Si l'eau seule est ajoutée plutôt qu'une solution d'eau et d'antigel pour compenser la perte, le système inhibiteur est dilué.

Correctement entretenus les systèmes de refroidissement ne doivent pas être nettoyés lors du changement de l'antigel; un rinçage à l'eau devrait être suffisant. Si le système devient fortement corrodé, on peut utiliser un produit plus décapant, tel que l'acide oxalique. Ce traitement doit être suivi par une neutralisation de l'acide résiduel avec une solution de bicarbonate. Malheureusement, il est pratiquement impossible de débusquer tous les oxalates et ils ont tendance à accroître la corrosion même avec une inhibition correcte. Par conséquent, cette procédure doit être utilisée avec prudence.

Dans certains cas, les tubes doivent être nettoyés en forçant les tiges à travers eux pour enlever les dépôts causant le colmatage. Si un joint de culasse n'est pas suffisamment serré, le gaz d'échappement peut s'infiltrer dans un système de refroidissement. Parce que ces gaz forment des acides, les inhibiteurs et les autres substances alcalines sont neutralisées et la vitesse de corrosion a tendance à augmenter.

Cela crée une condition difficile d'ajouts des inhibiteurs, la solution la plus pratique consiste à resserrer le joint de la culasse.

Les conditions de fonctionnement affectent la vie des inhibiteurs dans les antigels et la susceptibilité à la corrosion des métaux dans le système. Par exemple: opérer sous une charge élevée augmentera la température, ou une pompe qui fuit fait pénétrer l'air dans le système.

CHAPITRE II

II.1. La lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits;
- Utilisation de revêtements;
- Protection électrochimique.

Nous aborderons ces différentes méthodes dans ce chapitre en commençant par une revue des principales catégories d'alliages et de leurs domaines d'emploi.

II.2. Catégories d'alliages et domaines d'emploi

II.2.1. Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition: ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le Tableau II - 1 regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

Tableau II - 1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées

Nuance	Dénomination AFNOR / AISI	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10* / 304 L	Cr 18%, Ni 10%, Fe
	Z 2 CND 17.12 / 316 L	Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe
Ferritique	Z 6 C 13	Cr 13%, Fe
	Z 8 CD 17.01	Cr 17%, Mo 1%, Fe
	Z 1 CD 26.01	Cr 26%, Mo 1%, Fe
Austénoferritique	Z 5 CNDU 21.08	Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe

* : Signification de la norme AFNOR :

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone (10^{-2} %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl_3 , CuCl_2), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte.

II.2.2. Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

Les laitons (alliages de cuivre et de zinc) sont utilisés pour les tubes de condenseurs et les cupronickels (alliages de cuivre et de nickel) sont parfois utilisés dans des circuits de

pompages car ils sont moins sensibles à l'érosion-corrosion. Les autres alliages de cuivre d'utilisation courante sont les bronzes (alliages de cuivre et d'étain) et les cupro-aluminums.

II.2.3. Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

Très utilisé en aéronautique pour sa faible densité (2,7), sa résistance mécanique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage tels que le cuivre (Duralumins), le silicium, le magnésium, le zinc, le manganèse ou le lithium.

II.3. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

II.3.1 Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (Figure II- 1).



Figure II - 1 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation. Par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se

développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule, vers l'extérieur. Des trous d'aération évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion.

II.3.2 Corrosion galvanique

Ainsi que nous l'avons vu, un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Figure II-2).



Figure II - 2 : Protection contre la corrosion galvanique :

(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.

Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant..

II.3.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure II - 3).

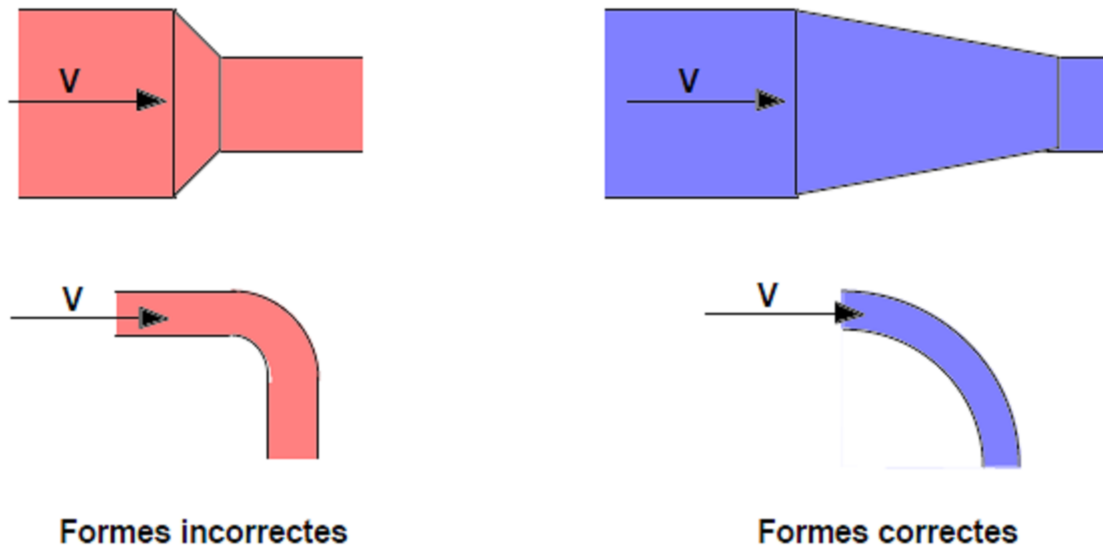


Figure II - 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

II.3.4 Corrosion sous contrainte

Outre les traitements thermiques que nous avons évoqués dans le paragraphe consacré à ce phénomène, une action préventive peut être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La Figure II - 4 montre un exemple d'une telle application à une tête de vis.

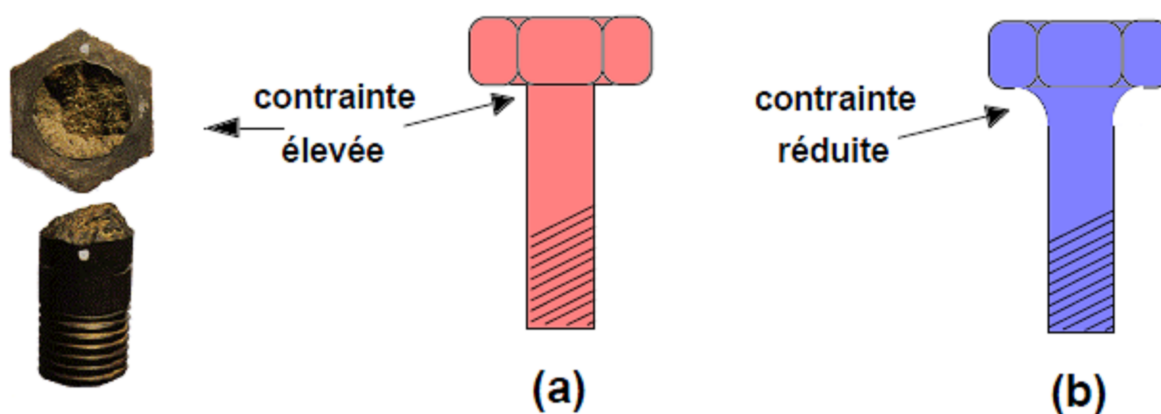


Figure II - 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis

II.4. Les revêtements

II.4. 1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- Les revêtements *anodiques* : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. 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. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .
- Les revêtements *cathodiques* : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

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 "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial

II.4. 2. Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

II.4. 3. Revêtements étrangers au substrat

On regroupe dans cette catégorie les revêtements à base de ciment utilisés en génie civil et que l'on applique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux sont aussi utilisés comme l'émail que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) et qui offre une bonne protection contre les gaz à haute température (tuyères d'échappement). Les céramiques déposées par procédé PVD ou CVD que nous avons déjà mentionné font aussi partie de cette catégorie.

II.5. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection **cathodique** qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte. La protection **anodique**, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe consacré aux inhibiteurs.

II.5.1. La protection cathodique

Ainsi que nous venons de le voir, elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable. En théorie, on peut définir E_p à partir de la loi de Nernst par :

$$E_p = E_o + \frac{RT}{zF} \ln 10^{-6} \quad (II.1)$$

E_p correspond donc dans ce cas à la valeur du potentiel pour laquelle l'équilibre électrochimique s'établit à 10^{-6} mol/l de métal en solution (valeur utilisée dans les diagrammes de Pourbaix pour définir la frontière du domaine d'immunité).

Dans la pratique toutefois, on utilise souvent des valeurs déterminées empiriquement. Pour l'acier dans l'eau de mer par exemple, on admet une valeur de E_p est -0,85 V par rapport à l'électrode au sulfate de cuivre. Dans certains cas la valeur peut être moins négative suite à une précipitation de carbonates qui, ainsi que nous l'avons vu, peut créer une couche freinant la diffusion du fer. Lorsque l'acier est enterré, on admet que pour le protéger dans des

conditions aérobies son potentiel naturel doit être abaissé de 300 mV. En milieu anaérobie par contre, cette diminution doit être de 400 mV.

La densité de courant cathodique J_p nécessaire pour obtenir le potentiel de protection peut être déduite des courbes de polarisation anodique et cathodique telles que représentées à la Figure II - 5 :

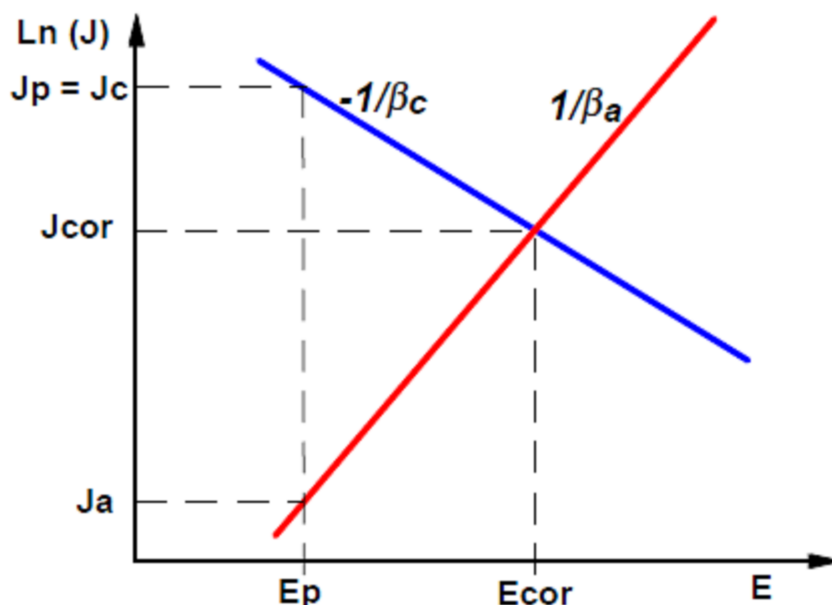


Figure II - 5 : Principe de la protection cathodique : courant et potentiel de protection

Au potentiel de protection, la densité de courant partiel anodique J_a due à l'oxydation du métal étant négligeable (but recherché), la densité de courant de protection J_p nécessaire équivaut donc pratiquement à compenser la valeur de la densité de courant cathodique J_c due à la réduction de l'oxydant à ce potentiel ($J_p = J_c - J_a \approx J_c$).

Pour un système tel que représenté à la Figure V - 8 obéissant à l'équation de Butler- Volmer on obtient :

$$J_p = J_c = -J_{cor} \exp\left(-\frac{E_p - E_{cor}}{\beta_c}\right) \quad (II.2)$$

Dans le cas d'une réaction contrôlée par la diffusion de l'oxygène (palier de diffusion), la valeur du courant de protection sera égale à la valeur correspondant au palier de diffusion.

II.5.2 .La protection anodique

Elle repose sur la propriété qu'ont certains matériaux à se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte. Nous rappellerons rapidement les conditions devant être remplies pour qu'un métal puisse être passif :

- La courbe courant-potentiel présente un palier de passivité (Cf. Figure V - 5);
- Le film passif est conducteur électronique et son épaisseur est de l'ordre de 10 nm;
- Sa formation ne doit pas nécessiter une quantité d'électricité supérieure à 10^{-2} C/cm²;
- Il doit être relativement insoluble dans les acides.

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est à dire l'étendue du palier de passivité.

Le tracé des courbes courant-potentiel permet de déterminer ces valeurs en fonction de divers paramètres (concentration du milieu, température,...). Il faut d'autre part, dans une installation complexe, s'assurer qu'en tout point le potentiel est bien situé sur le palier

II.6. Protection par inhibiteurs de corrosion

II.6.1. Généralités

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) **”un inhibiteur c’est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration”** [32].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c’est-à-dire 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 [34].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une

protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [36].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important.

Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

II.6.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent:

- selon leur composition chimique:
 - Inhibiteurs organiques;
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux);
- selon leur mode d'action:
 - inhibiteurs d'adsorption;
 - inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation);
- selon la nature électrochimique du processus:
 - inhibiteurs anodiques;
 - inhibiteurs cathodiques;
 - inhibiteurs mixtes .

II.6.3.Selon leur composition chimique

II.6.3.1.Les inhibiteurs organiques. Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou

d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

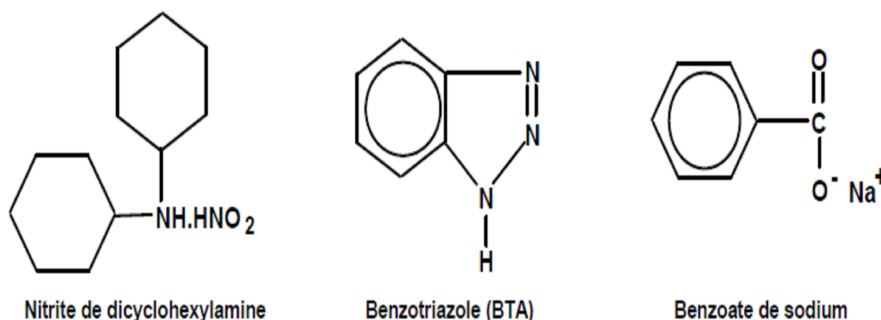


Figure II - 6 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion

Certains inhibiteurs organiques, comme le nitrite de dicyclohexylamine, peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium).

II.6.3.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux). Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

II.6.4. Selon leur mode d'action

II.6.4.1. Les inhibiteurs d'adsorption. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons

hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres.

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.

II.6.4.2. Le blocage de la surface

Est réalisé sans modifier les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes et sans modifier l'énergie d'activation.

Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas

le taux de recouvrement θ est:

$$\theta = \gamma / \gamma_s \quad (\text{II.3})$$

où: γ - le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice; γ_s - le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation)

Dans d'autres cas l'effet de blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou

cathodiques:

$$\theta = \gamma / \gamma_a, s \quad \text{avec } \gamma_a, s < \gamma_s \quad (\text{II.4})$$

Pour la détermination du taux de recouvrement θ on utilise les pentes de Tafel. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur est une indication du blocage non réactif de la surface et permet la détermination de θ

Après avoir trouvé les valeurs de θ on peut accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

II.6.4.3. L'isotherme de Langmuir

Cette équation indique que les constantes de vitesse chimique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ , et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = BC_i \quad (\text{II.5})$$

ou: B - constante d'équilibre d'adsorption; θ - taux de recouvrement de la surface par

l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$); C_i - concentration de l'inhibiteur.

II.6.4.4. Les inhibiteurs passivants : 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 (Figure V - 5).

La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
- Les ions non oxydants :

(MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)

Qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/l dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S

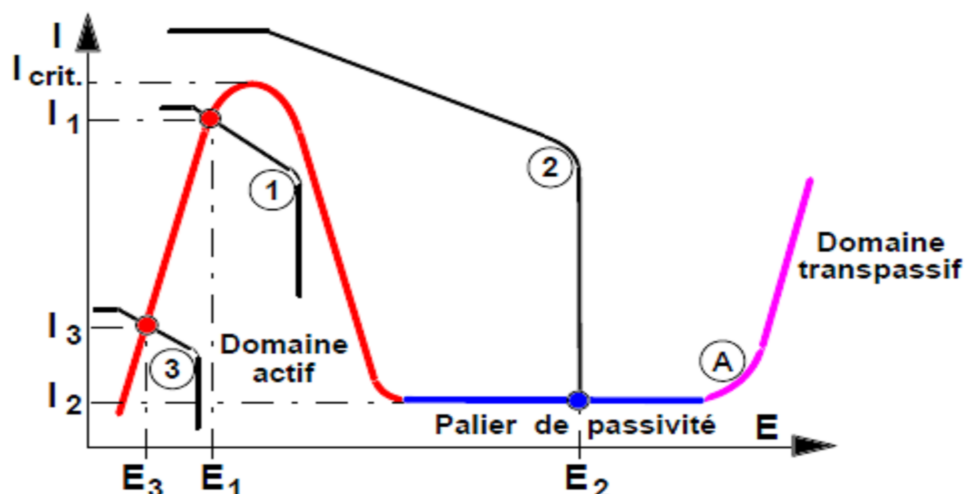


Figure II- 7: Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques :

- courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion E_1 et I_1);
- courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion E_2 et I_2);
- courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion E_3 et I_3).

II.6.5. Selon la nature électrochimique du processus

II.6.5.1. Les inhibiteurs anodiques ou passivants. Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,... 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 [37]. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée.

II.6.5.2.Modification de la cinétique de dissolution anodique: Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnant les différentes étapes de la dissolution d'un métal.

II.6.5.3.Les inhibiteurs cathodiques. L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs:

- les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+),
- les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice)
- les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs [34]).

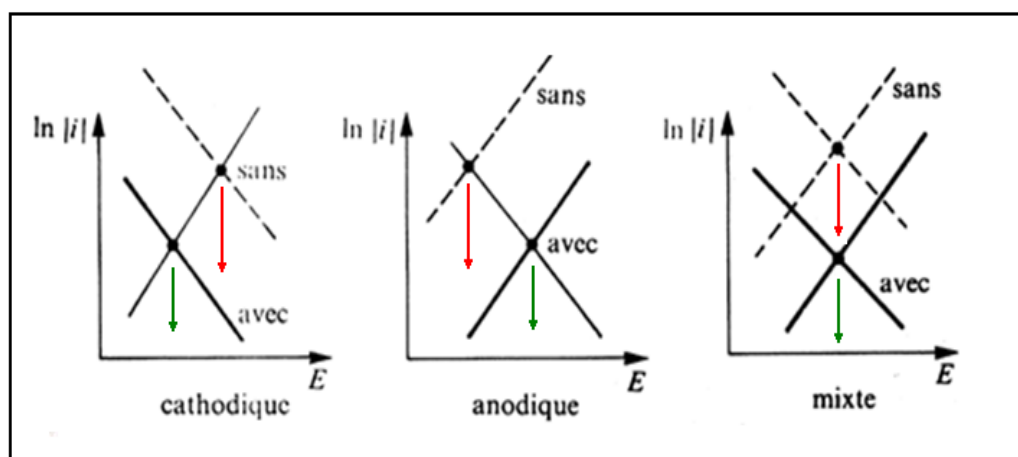


Figure II. 8. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [34]

II.6.5.4. Les inhibiteurs mixtes. Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate + chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate.

II.6.6. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut agir comme **une barrière entre le métal et le milieu corrosif** et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être **de nature cinétique**, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux.

L'inhibition peut aussi résulter de **la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles** et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

II.6.7. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

- le taux d'inhibition : $\tau = \frac{u_0 - u}{u_0} , [\%]$ (I.6)

- coefficient d'inhibition : $\gamma = \frac{u_0}{u}$ (I.7)

où u_0 - la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur; u - la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

- la concentration minimale efficace (c_{me}), ne fait pas référence au comportement du système en absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini [37].

II.6.8.Domains d'emploi des inhibiteurs

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement.

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs

organiques.

II.6.9. Inhibiteurs de corrosion utilisés

Le Fer et ses alliages représentent une catégorie très importante de matériaux due à leur haute valeur technologique et aussi à une large gamme d'applications industrielles, en particulier dans les industries aéronautique ou turbine . Le fer et ses alliages sont des matériaux réactifs qui sont prédisposés à la corrosion [39], mais heureusement ils forment un film d'oxyde qui protège la surface .Ce film est relativement stable dans les solutions de pH 4 à 9 [40], [38]. Dans les milieux agressifs, même dans cette gamme de pH, la corrosion du film passif a lieu conduisant à la rupture de la couche passive et à la formation de piqûres [38].

Plusieurs travaux ont comme sujet la protection anticorrosive d'alliages par inhibiteurs. Il est donc nécessaire d'identifier de nouveaux et de meilleurs inhibiteurs en substituant les composés toxiques, de comprendre leur mécanisme de fonctionnement et d'examiner de nouvelles méthodes pour caractériser rapidement et clairement leur potentiel en service.

Les inhibiteurs classiques les plus utilisés jusqu'à très récemment sont les inhibiteurs chromates. Mais les problèmes, par exemple de toxicité, d'éco-compatibilité environnementale associés à l'utilisation des chromates ont suscité beaucoup de recherche pour trouver d'autres composés inhibiteurs de corrosion.

Donc, compte tenu des bons résultats obtenus avec les chromates et dans de nombreuses applications (milieux de pH variés faibles à élevés, pigments picturaux, protection de nombreux métaux: aluminium, acier, cuivre), il apparaît très difficile de trouver un remplaçant de caractéristiques aussi intéressantes.

Sur la base de la similitude des propriétés chimiques entre ions chromates et les ions du groupe VI des éléments du tableau périodique et des comportements attendus, l'attention a été focalisée sur l'ion molybdate et l'ion tungstate. En raison de leur faible toxicité, le molybdate et le tungstate sont de plus en plus utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour une variété de métaux, y compris le fer.

. L'augmentation de la concentration de ces ions a pour effet d'accroître la différence entre le potentiel de piqûration et le potentiel de corrosion. L'efficacité maximale de l'ordre de 85% est atteinte dès une concentration de 5.10^{-3} M [41].

Badawy et al. [39], [38] ont étudié le comportement à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans les solutions neutres (pH=7) utilisant des inhibiteurs de corrosion

(sulfates, molybdates, chromates). Ils ont conclu aussi que les dichromates ont le plus grand effet sur la passivation de l'aluminium. Les molybdates ont un effet plus petit de passivation à cause de leur tendance à la polymérisation et à former des ions plus volumineux, comme les ions Mo_6O_{21} .

Molybdates agissent comme inhibiteurs d'oxydation et que le principal effet inhibiteur est dû à une couche adsorbée agissant comme une barrière aux ions chlorure.

Sinko, [42] a réalisé une documentation sur les diverses classes d'inhibiteurs et a relaté que les molybdates (inhibiteurs anodiques) sont des inhibiteurs non-toxiques pour la corrosion du fer et de l'aluminium. Contrairement à NO_2 et CrO_4^{2-} , les molybdates ne favorisent pas la passivation spontanée de Fe (par oxydation), mais nécessitent la contribution d'un premier agent passivant (un oxydant), tels que l'oxygène. En présence de l'oxygène dissous, $FeMoO_4$ forme les systèmes inhibiteurs MoO_4^{2-} , qui sont incorporés dans les couches externes hydratées

de Fe_2O_3 pour améliorer la stabilité du film de Fe_2O_3 .

L'inhibiteur contenu dans le liquide de refroidissement commercial NS40 agit par formation d'un film qui inhibe à la fois les réactions anodique et cathodique du processus de corrosion [43]. Notoya et al. ont montré que ce film est formé d'une monocouche mince. O'Neill et Borger [44] ont fait une étude comparative entre l'effet du BTA (benzotriazole) et du TTA sur quelques alliages à base de cuivre. L'analyse de ces travaux montre que les deux composés présentent le même pouvoir inhibiteur qui est indépendant du pH pour des valeurs variant entre 6,5 et 7,5. Dans un autre travail, ces mêmes auteurs ont constaté que la présence du chlorure n'affecte pas les propriétés inhibitrices du TTA, par contre, il détruit celles du mercaptobenzothiazole (MBT). L'étude de l'effet inhibiteur du BTA et du TTA sur l'alliage à base de cuivre montre que le film formé en présence du TTA empêche la superposition des plans de polymères Cu-TTA. Ces deux composés doivent, en partie, leur pouvoir inhibiteur à la stabilisation de l'ion cuivreux par le cycle thiazole. Par ailleurs, une étude comparative menée sur le BTA et le TTA a montré quelques différences de comportement. Ainsi, l'épaisseur du film d'oxyde superficiel, dans les deux cas, est sensiblement identique, mais le pouvoir protecteur du TTA est plus faible que celui du BTA.

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium déduit par Boies et Northan [45], à partir d'essais réalisés dans 62,5% éthylène glycol et 37,5% de l'eau distillée, implique:

- une période durant laquelle les oxydes de surface sont détruits, l'hydrogène est dégagé et un milieu alcalin est formé;
- la couche est réparée par l'oxygène dans la solution jusqu'à ce qu'il soit épuisé.

Ils ont conclu que, dans les conditions d'essai, la réaction anodique de dissolution du métal pour former des ions d'aluminium se produit à l'interface métal/couche d'oxyde (structure amorphe). Les ions d'aluminium diffusent vers l'extérieur en raison du gradient de concentration et aussi que les électrons, en raison de la différence de potentiel diffusent entre les sites anodique et cathodique.

Une autre étude sur la corrosion filiforme des alliages d'aluminium 3000 a été effectuée par Huisert et al. A la fin de leur étude, ils ont observé que le potentiel de piquê croît avec le temps. Cette observation implique aussi l'hypothèse que la surface de la couche est moins résistante à la corrosion que le volume d'échantillon. Ils ont aussi confirmé que si l'on considère, sur la surface de l'échantillon, que la croissance de filament est continue, le potentiel de piquê doit croître de l'anode vers la cathode [46].

II.2. Conclusions

Comme il n'y a pas de matériau idéal, il est important de souligner que pour l'industrie des turbines, le choix résulte toujours d'un compromis en fonction des propriétés recherchées: densité, ductilité, résistance mécanique, formabilité, résistance à la corrosion, adaptation à l'assemblage et à la production en série, capacité d'absorption d'énergie des pièces, aspect, aptitude au recyclage et, finalement, coût.

Les problèmes liés au liquide de refroidissement sont complexes du fait de sa nature et de sa fonction, la corrosion qu'il engendre est de plusieurs types, soit attaques chimiques des différents métaux avec formations de produits qui se déposent sur le métal pouvant conduire à la corrosion galvanique ou caverneuse, soit un contact du liquide avec les parois très chaudes de pièces bloc moteur et culasse ou les turbulences de la circulation du liquide qui peuvent provoquer des cavitations, soit les vitesses de circulation du liquide trop grandes peuvent provoquer l'érosion des parois métalliques.

Ce problème peut être résolu en modifiant des pièces pour obtenir l'écoulement ou par l'introduction d'inhibiteurs efficaces dans le liquide de refroidissement. Les inhibiteurs de corrosion sont beaucoup utilisés dans l'industrie turbine pour protéger les parties métalliques et ils sont ajoutés dans les fluides pour prévenir la corrosion.

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons: des contraintes écologiques, qui obligent à rechercher de nouvelles formulations "vertes" pouvant se substituer à des composés toxiques, et déjà ou en voie d'être interdits par la législation actuelle (nationale ou européenne), comme les formulations à base de Cr (VI), de composés organiques. On remarque la nécessité de proposer sur le marché des inhibiteurs biodégradables et hydrosolubles.

Pour cela on s'oriente vers les extraits de plantes (feuilles, fleurs, racines). Les extraits sont faciles à obtenir, ne sont pas chers et contiennent toujours plus d'un produit organique, donc l'inhibition de la corrosion est améliorée par l'effet de synergie. C'est en particulier pour ces raisons qu'on a envisagé de faire une étude sur un extrait d'une plante, *Allium Sativum*, l'ail.

Cet état de l'art nous permet d'orienter le travail de cette thèse vers des concentrations optimales de l'inhibiteur

- Une étude comparative entre différents matériaux employés dans les circuits de refroidissement.
- L'étude de l'influence de la microstructure des matériaux la tenue à la corrosion doit être approfondie, en terme de nature des éléments d'addition, particules intermétalliques;
- Afin de déterminer la nature des inhibiteurs une étude à la température ambiante pour différentes concentrations dans les solutions électrolytiques est nécessaire.
- L'étude concernant le phénomène de la corrosion par piqûres conduit vers l'augmentation de l'agressivité des milieux par des ions chlorures et vers l'utilisation de la voltammétrie cyclique.

CHAPITRE III

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions électrolytiques d'étude, le dispositif expérimental, mais aussi d'expliquer le choix des techniques électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

III.1. Matériaux utilisés :

Comme échantillons on utilise :

III.1.a- ASTM A106

Rm : 590-710 MPa

Rp 0,2 : 315-335 MPa mini

A% : 15 à 16% mini

III.1.b-INOX 304 L - EN X2CrNi18-9 - Wnr : 1.4307

Tableau III.1. de composition en % des éléments d'addition

éléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Cu	N	Fe
Composition%	0.024	0.240	1.340	0.033	0.033	18.060	8.100	0.200	0.360	0.0830	71.534

Propriétés

Densité : 7,9

Coefficient thermique en W.m/m² °C :

à 100°C : 16

à 400°C : 20

à 800°C : 26

Module d'élasticité à 20°C :

201000 N/mm².

Coefficient moyen de dilatation en m/m °C :

Entre 20 et 200 °C : 17,3 x 10⁻⁶

Entre 20 et 400 °C : 18,3 x 10⁻⁶

Entre 20 et 600 °C : 19,1 x 10⁻⁶

Aptitudes

Acier inoxydable austénitique présentant une grande résistance à la corrosion (acide nitrique).

Industrie chimique, alimentaire, construction mécanique.

III.1.c-INOX 316L - EN X2CrNiMo17-12-3 - Wnr : 1.4404

Tableau III.2. de composition en % des éléments d'addition

Eléments	C	Si	M n	P	S	Cr	Ni	Co	Cu	N	B	Al	M o	Ti	Si
Composition %	0.038	0.7	1.66	0.01	0.012	17.3	11.4	0.25	0.044	0.066	0.0036	0.006	2.57	0.01	0.7

Propriétés

Densité : 7,9

Coefficient thermique en W.m/m² °C :

à 100°C : 16

à 400°C : 21

à 800°C : 27

Point de fusion : 1425 °C environ.

Coefficient moyen de dilatation en m/m °C :

Entre 20 et 200 °C : 16,8 x 10⁻⁶

Entre 20 et 400 °C : 17,7 x 10⁻⁶

Entre 20 et 500 °C : 18,5 x 10⁻⁶

Module d'élasticité à 20°C : 203000 N/mm².

Aptitudes

- acier inoxydable austénitique à bas carbone.
- résistance à la corrosion améliorée en présence de certains milieux très corrosifs:
- acide acétique fortement concentré à chaud,
- acide sulfurique à certaines concentrations à froid,
- acide phosphorique toutes concentrations à froid,
- solutions alcalines toutes concentrations pour températures inférieures à 100 °C,
- certaines solutions salines.

III.2. Techniques d'analyse de surface utilisées

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique des matériaux étudiés.

En effet, un matériau polyphasé pourra être sensible à la corrosion aux joints de grains, au couplage galvanique entre particules de natures différentes ou à la corrosion localisée (piqûres) s'amorçant sur des défauts ponctuels.

Les techniques d'observation utilisées pour cette étude sont la microscopie optique ; le microscopie optique a permis d'une part de déterminer la microstructure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.

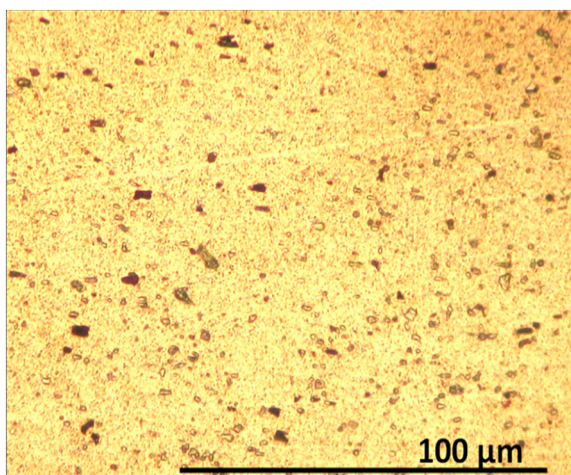
Pour visualiser la microstructure avec les particules les plus grossières, les échantillons ont été polis mécaniquement, avec des papiers abrasifs SiC de grade allant de 250 à 1200, puis à la pâte diamant de 3 et 1 μm sur drap. Le réactif utilisé pour cette attaque métallographique est constitué de 0,1 mL acide fluorhydrique et 200 mL d'eau permutée, selon [31]; le temps d'immersion est fixé à 20 secondes. Les microscopes optiques utilisés dans cette étude sont un microscope Olympus.



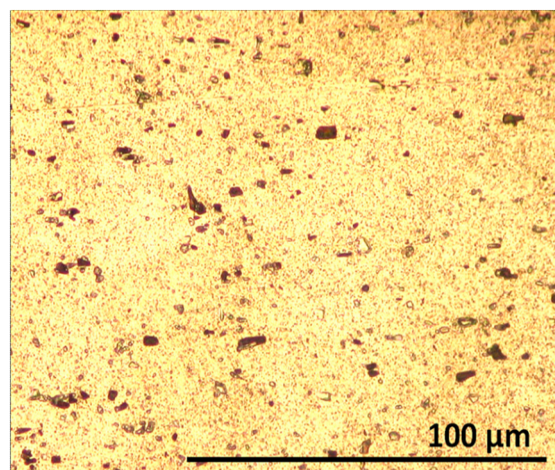
a



b



c



d

Figure III. 1. Image de microscopie optique: surface de ASTM A160 après attaque chimique (1 mL HF et 100 mL eau permutée); a,c . Section longitudinale à la direction du laminage, b,d. Section transversale à la direction du laminage.

III.3. Préparation des surfaces:

Généralités :

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide.

Le but de cette opération est l'élimination de tous les corps étrangers de la surface qui peuvent la recouvrir (solide ou liquide), et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou d'autres composés du métal).

Les techniques mises en œuvre, en préparation de surface, sont le décapage, le dégraissage et le polissage.

III.3.1. Le décapage:

Son but est d'éliminer des surfaces des couches chimiques adhérentes; il sert aussi à enlever d'anciens dépôts, lors de la réfection de protection, endommagés ou à retirer des produits solides incrustés (sable de fonderie sur les pièces coulées).

C'est souvent l'opération préliminaire de préparation mais, dans certains cas, pour éviter de polluer les solutions, un dégraissage précède cette opération on définit le décapage d'une surface par :

La préparation de surface

La mise à vif du métal : opération consistant à éliminer les oxydes qui ont pris naissance lors de l'élaboration ou de la transformation à chaud de fils, tubes, bandes, pièces diverses, ...etc.

Deux procédés de décapage sont généralement utilisés : le décapage mécanique, le décapage chimique et éventuellement la combinaison des deux ; le décapage est, quelque fois le seul traitement superficiel subi par certaines productions, les méthodes possibles à utiliser en décapage sont résumées dans le tableau (IV-1)

Tableau III.3. Méthode de décapage

Chimique	Electrochimique
- Solution acide ou basique (à chaud ou à froid)	- Electrolytes acides (à chaud ou à froid avec dégagement gazeux)
- Au trempé ou par aspersion	- Pièces en anode ou en cathode.

III.3.2. Dégraissage :

Un traitement de surface correct ne peut être obtenu qu'à partir d'un métal propre. Le nettoyage ne constitue donc pas une fin en soi, il n'est qu'une étape nécessaire de la transformation superficielle de pièce. Il est situé avant le traitement chimique et le revêtement électrochimique et après les opérations telles que le polissage. Le but essentiel du dégraissage est l'obtention d'un état de surface et non seulement d'un état de propreté de la surface.

L'efficacité des dégraissants dépend de plusieurs paramètres dont les grands types sont les suivants :

- La nature du substrat métallique (acier, aluminium, cuivre et alliage cuivreux, ...etc ;
- La nature des pièces traitées (bandes d'acier, boîtes de conserve, ...etc;
- Produits utilisés : solvants, solutions aqueuses, ...etc ;
- Mode de dégraissage (par immersion, par aspersion, à froid ou à chaud, en phase liquide ou en phase vapeur, avec ou sans courant.

Cette technique est employée pour les surfaces des corps gras, de toutes les matières étrangères qui les souillent.

Il est nécessaire de prévoir après polissage un dégraissage soigné, suivi le plus souvent d'un léger décapage afin de réactiver les surfaces.

Tableau III.4. Méthodes de dégraissage

Alcalin	Electrolytique
- Solution alcaline + mouillants (à chaud)	- Electrolytique alcalin (avec dégagement gazeux)
- Au trempé au jet ou brouillard, aux ultrasons	- Pièces en anode ou en cathode (positions alternées)

III.3.2. Le polissage :

On distingue trois types de polissage :

III.3.2.1. Le polissage mécanique :

Il a pour but de donner à une surface quelconque, par des actions mécaniques d'abrasifs, une finition qui dépendra de l'usage que l'on désire faire de la surface.

Le polissage mécanique se réalise souvent en deux étapes :

- avec un abrasif grossier (carbure de silicium) ;
- avec un abrasif fin (alumine, ou pâte diamantée).

Lors du polissage mécanique, la surface du matériau poli est perturbée par la formation d'une couche mince dont les caractéristiques sont différentes du métal sous-jacent.

Cette couche mince est fortement écrouie et n'est pas une caractéristique du métal de base. Il est donc nécessaire de la faire disparaître soit par une légère attaque chimique qui dissout ces couches minces, soit en complétant le polissage mécanique par un polissage chimique ou électrochimique.

III.3.2.2. Le polissage électrolytique :

Le polissage électrolytique consiste à traiter la surface d'une pièce métallique en plaçant cette dernière en anode dans un électrolyte de composition déterminée, et sous des conditions électriques telles que les aspérités de la surface se trouvant dissoute préférentiellement. On obtient ainsi un effet de nivellement améliorant les qualités de polissage et de brillance des surfaces.

Le polissage électrolytique se différencie des procédés de polissage mécanique par l'obtention de surfaces propres avec des micro-profils nettement plus adoucis.

Le principal avantage du polissage électrolytique est le gain de temps et l'absence de la couche mince superficielle écrouie.

III.3.2.3. Le polissage chimique :

Le polissage chimique n'est en fait qu'une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir.

Les échantillons ont été préparés à l'université de Batna .

III.3.3. Nettoyage :

Les échantillons polis ont été nettoyés avec de l'eau distillée, et ensuite rincés dans une solution d'acétone pour éliminer toutes les matières étrangères. Les échantillons préparés ont été séchés et ensuite protégés pour éviter leur oxydation par l'air atmosphérique.

III.4. Choix des solutions :

Le choix des solutions a été dicté par le fait qu'elles répondent aux critères suivants :

- reproduction des conditions réelles dans lesquels les aciers choisis évoluent ; effets des variations de la température ;
- détermination de la concentration qui donne le maximum de protection ;
- comparaison des différentes efficacités des inhibiteurs; selon que la solution est la même ou différente d'un test à un autre.

III.4. 1. La solution utilisée

La solution utilisée dans les circuits de refroidissement contient les éléments suivants :

L'UMMIR BD23 est un bactéricide base Thiazoline. Il s'agit d'un produit à utiliser en choc (Choc de 80 g/m³, fréquence : 1 fois par mois) pour éviter les développements bactériens dans les circuits fermés.

Il est particulièrement adapté aux circuits fermés traités en anticorrosion avec du Nitrite de Sodium.

L'UMMIR BD23 est adapté aux conditions citées (qualité d'eau, température, présence de Nitrite de Sodium dans le circuit).

Pour le circuit :

Si le volume est de $20 \text{ m}^3 \Rightarrow$ Quantité par choc = 4 Kg, soit 50 kg/an ,

le NS40 est un inhibiteur de corrosion base Nitrite de Sodium (Teneur en matière active =40%).

L'inhibition de la corrosion est obtenue avec une teneur de 600 g/m^3 de Nitrites, soit 1500 g/m³ de NS40.

Les circuits de refroidissement fermés doivent être vaccinés au démarrage avec 1500 g/m^3 D'UMMIR NS40.

Tout appoint devra également être traité par le même dosage.

L'UMMIR NS40 est un produit développé pour l'inhibition de la corrosion dans les circuits de refroidissement fermés (alimentés en eau pure, y compris distillée) et est donc stable dans les conditions citées dans le descriptif des installations.

Pour le circuit :

Si le volume est de $20 \text{ m}^3 \Rightarrow$ Vaccination de la totalité du volume = 30 Kg

Formule chimique: NaNO_2

Aspect: Solide cristallin blanc ou légèrement jaunâtre.

Teneur % 99,00- 99,40

- Carbonate de sodium ppm 600,0 -200,0
- Chlorure de sodium ppm 50,0 20,0
- Eau % 0,2000- 0,1000
- Insolubles ppm 50,0 -20,0
- Nitrates (NaNO_3) % 0,8000- 0,5000
- Sulfate de sodium % 0,0300 -0,0200

III.5. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

III.5.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

III.5.1. 1 La description du système expérimental:

Le VoltalabTM 21 est un laboratoire électrochimique, est constitué de PGP201 potentiostat/galvanostat et le logiciel VoltaMaster 1 pour les techniques électrochimiques.

III.5.1. 2. L'installation du système :

- Connecter le PGP201 potentiostat avec la cellule électrochimique (électrodes)
- Connecter le PGP201 potentiostat par P.C (personal Computer)
- Pour plusieurs informations voir User's Manual disponible avec le PGP201.

III.5.1. 3. Description de PGP201:

Le PGP201 comprend les éléments suivants :

L'affichage LCD alphanumérique à 2 lignes à 16 caractères (8 mm de hauteur). La première ligne est réservée aux données entrées et la seconde à la lecture du potentiel ou du courant

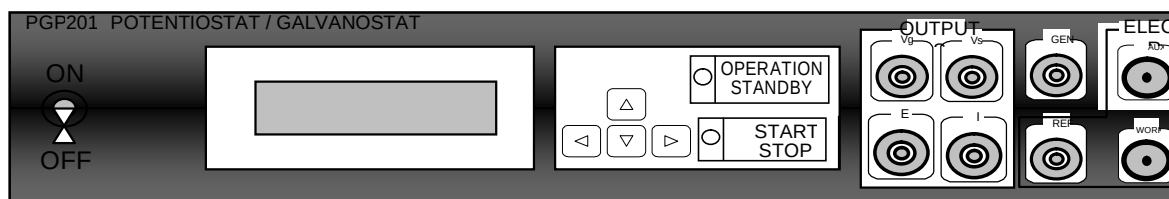


Figure III. 2. Image de PGP201

Description de la cellule utilisée :

Thermostat type CEC/TH B70A050

- Le volume effectif : 300 à 450 ml
- La surface effective de l'électrode : 0,95 cm²
- Le diamètre de l'échantillon effectif : 1,1 cm.

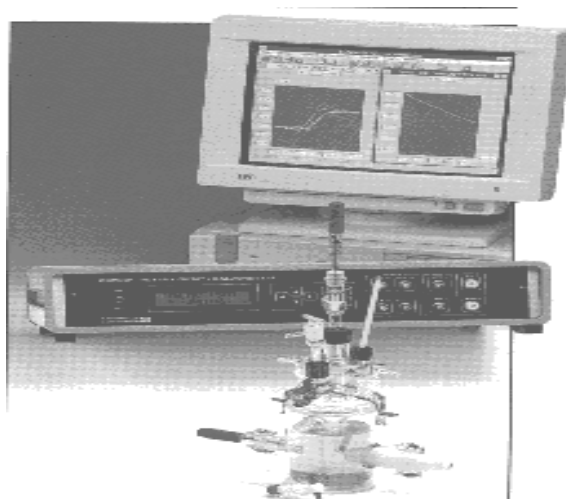


Figure III. 3. Image de dispositif expérimental

Désignation

Le CEC/TH B70A050 comprend les éléments suivants:

N°	Qtité	Type	Description
A50T700	1	RMT-RL	Thermostat transparent
A50T710	1	C5R-CS	Couvercle à 5 joints
A50T780	1	RS29/V22/J10	Joint pour SVL22
A50T770	1	RS29/V15/J6/J8	Joint pour SVL15 (2pcs)
B35A850	1	CE-PTD-K	Electrode auxiliaire
A50T650	1	PEK29-TH	Porte échantillon (électrode de travail)
B40A380	1	MDL2/CEC	Capillaire de Luggin
A50T810	1	RESS/CEC	Ressort de maintient (4 pcs)
B20B100	1	XR100	Electrode de référence (Calomel)

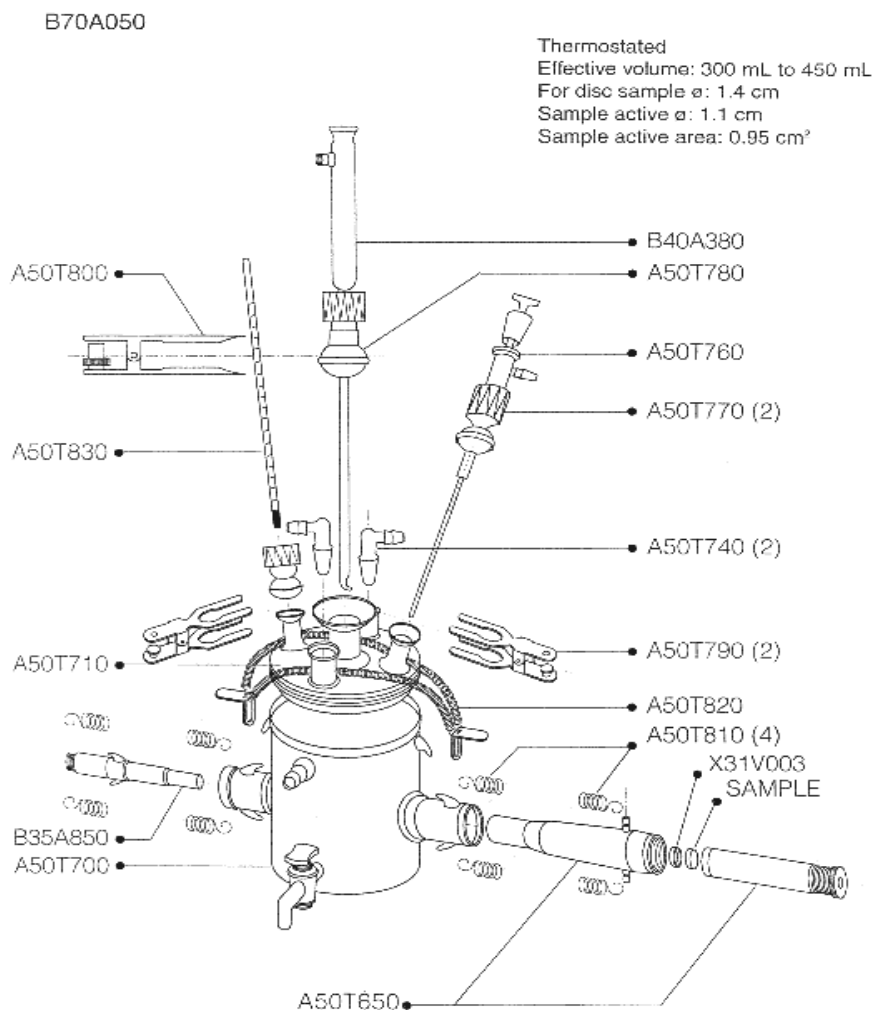


Figure III. 4. Image de Cellule de corrosion de type CEC/TH B70A050

III.5.2. Description fonctionnelle de système

La voltamètre est une méthode d'électroanalyse ,basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Les dénominations voltammétrie et voltammogramme -avec deux m-, sont des anglicismes dérivés des termes anglais voltammetry et voltammogram

Les termes français synonymes sont voltampérométrie et voltampérogramme. Il convient d'éviter la confusion entre la "voltammétrie" -avec deux m- qui donne accès à la cinétique électrochimique à partir du tracé des courbes intensité-potentiel (avec un potentiostat) et la "voltamétrie" -avec un seul m- qui consiste à mesurer une quantité d'électricité (en Coulomb) grâce à l'utilisation d'un voltamètre (synonyme de coulomètre).

III.5.2.1. Composants et principes des techniques voltammétriques

Les unités de base d'un analyseur voltammétrique sont:

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:
- une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice),
- une électrode de référence
- une électrode auxiliaire



Figure III. 5. Image de Cellule de corrosion

- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

Il est ainsi possible de connaître le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant s'écoulant par l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Il n'y a jamais de courant s'écoulant par l'électrode de référence, la différence de potentiel entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence n'est pas connue (on parle alors de résistance non-compensée par le potentiostat).

III.5.2.2. Les électrodes

III.5.2.2.1 L'électrode de travail

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques.

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation.

Ainsi le domaine dans lequel le potentiel imposé à une électrode de Hg peut être varié est limité typiquement de: +0,2 à -1,7 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé.

La limite négative de potentiel est similaire pour tous les types d'électrodes de travail (réduction de H ou Na). La limite positive de potentiel est due à l'oxydation soit du substrat (Pt, Au) soit de l'eau en O₂.

Notons qu'étant donné que les potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau dépendent tous deux du pH de la solution, les limites de polarisation correspondantes dépendent également de ce paramètre.

Les électrodes de Pt, Au, Ir et C sont complémentaires aux électrodes de Hg : les éléments réduits à des potentiels redox négatifs sont généralement analysés sur une électrode de Hg, tandis que les éléments ayant un potentiel redox supérieur à 0,2 V sont analysés sur une électrode solide.

III.5.2.2.2.L'électrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique.

Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques.

Il y a trois principales électrodes de référence qu'on utilise au laboratoire.

- La première est l'électrode d'hydrogène standard ($E = 0$ choisi arbitrairement) ; celle-ci est moins utilisée car elle est peu commode.

- Les deux autres sont plus communes. Il s'agit de l'électrode au calomel standard (ECS) et de l'électrode d'argent (Ag/AgCl). En théorie, l'électrode de référence idéale possède les qualités suivantes :

- Un potentiel toujours constant vs EHS
- Un potentiel exact
- Donne une réponse indépendante de la composition de l'analyte
- Est facile d'utilisation

l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$

l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$.

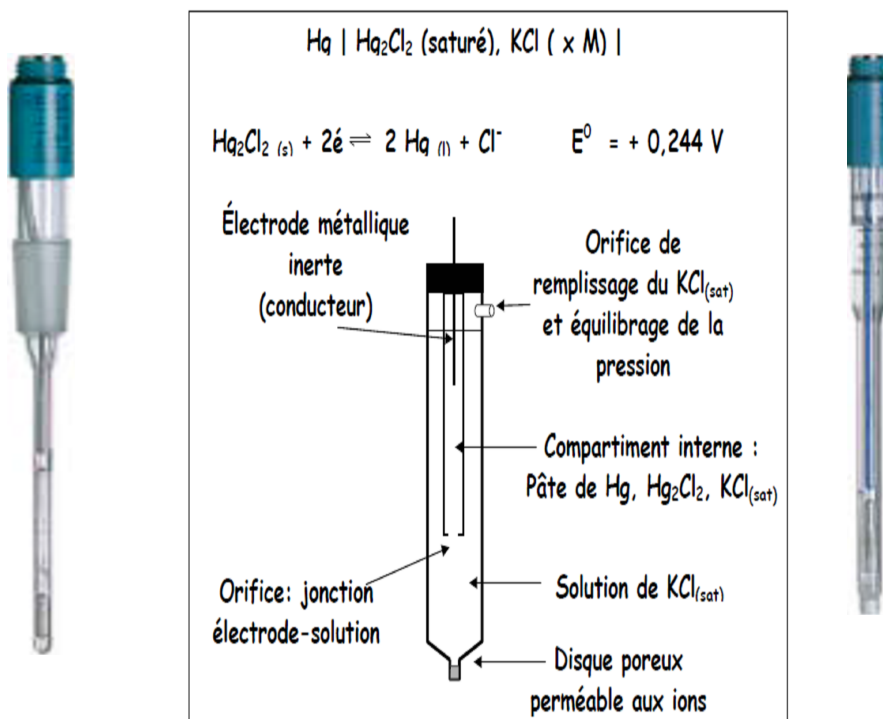


Figure III. 6. Image de l'électrode de calomel saturé

III.5.2.2.3. L'électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure, elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

Les électrodes inertes sont utilisées surtout pour la mesure des potentiels redox, elles sont aussi appelées sonde d'oxydoréduction

Elles sont fabriquées avec des matériaux qui ne réagissent pas dans la majorité des conditions expérimentales.

Ainsi on peut retrouver des électrodes de platine, d'or, de palladium ou de graphite, la plus courante étant l'électrode de platine qu'on utilisera avec une électrode de référence au calomel ou Ag/AgCl.

$$E_{\text{ind}} = E^0 - (0,0592/n) \log (\text{espèces réduites/espèces oxydées})$$

III.5.2.3. La solution

La solution contient le solvant (eau déminéralisé), un inhibiteur de corrosion

III.5.3. Méthodes d'analyses électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par méthodes électrochimiques pseudo-stationnaires classiques (évolution du potentiel libre en fonction du temps, tracés voltampérométriques, mesure de l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps, voltammétrie cyclique).

III.5.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [33]. 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 [35].

Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [48]. Il

donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [47].

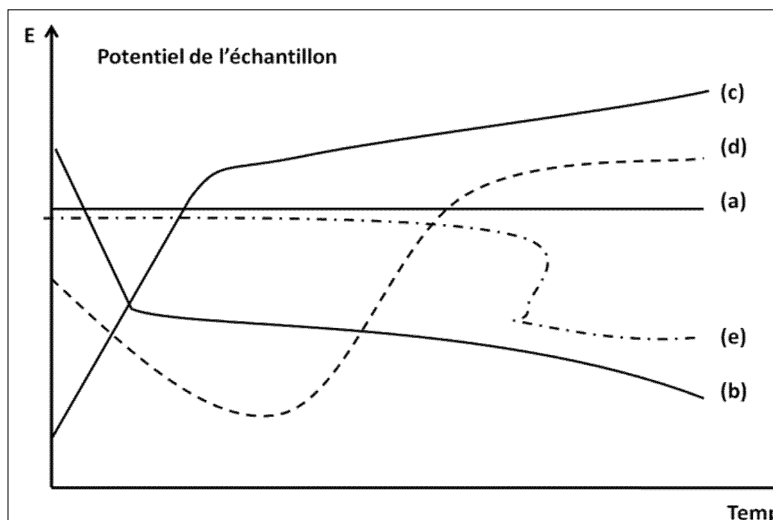


Figure III. 8. Suivi du potentiel-schéma [34]

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (Figure III. 8) où:

- le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement

[48].

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 [49].

La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

III.5.3.2. Tracés des courbes de polarisation

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail.

Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur... En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [47].

L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire ($i=f(E)$) ou logarithmiques $\log i = f(E)$ [48], étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en mm/an) [50].

La détermination de V_{corr} n'a de sens que dans les cas de corrosion uniforme ou de corrosion galvanique si, dans ce dernier cas, il est possible de mesurer ou d'estimer les surfaces anodiques.

La courbe obtenue permet aussi de mettre en évidence la sensibilité du métal à la corrosion localisée. L'apparition de piqûres sur l'échantillon se traduit, lors du tracé à potentiel croissant, par une brutale augmentation de courant. La possibilité de repassivation spontanée est décelée à potentiel décroissant (tracé "retour").

La valeur de I_{corr} a été pour la première fois déterminée dans les publications originales de Stern et al. [51], qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et au courant d'échange correspond le courant de corrosion. Aux difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

La 1ère méthode est une méthode d'extrapolation, la 2ème une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique de relation élémentaire $I=f(E)$: la loi de Tafel [35].

La première méthode de Stern

L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous) [35]. Les processus cathodiques sont plus souvent de type tafélien que les processus anodiques [48]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la Figure III. 9.

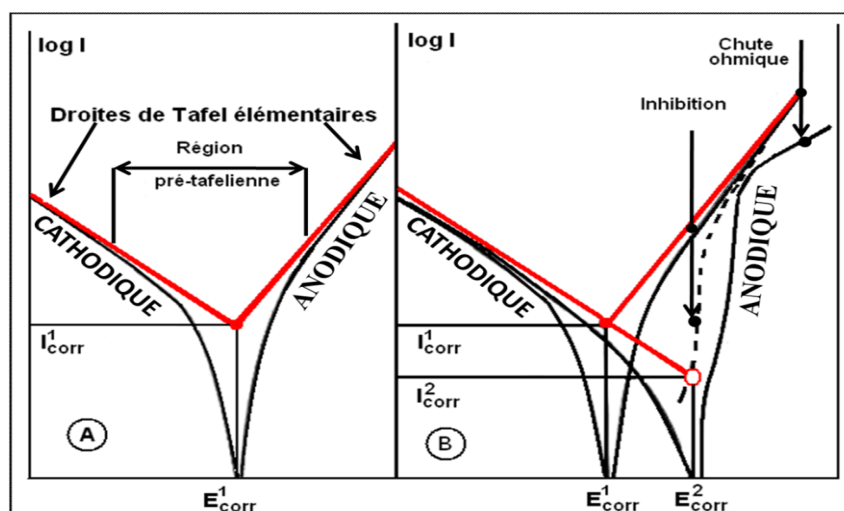


Figure III. 9. Première méthode de Stern:

- A. détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $\log I=f(E)$;
- B. lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafélienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} [48].

L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel sur la courbe $\log I=f(E)$ aboutit au point (I_{corr}, E_{corr}) [51]. A partir de l'expression de Stern et Geary et avec les coefficients β_a et β_c déterminés à partir du graphe, il est possible de calculer i_{corr} .

$$E_p = E_o + \frac{RT}{zF} \ln 10^{-6} \quad \text{III.1}$$

- R - constante des gaz parfaits, 8,314 J/mol.K,
- α - coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$),
- F - constante de Faraday, 96500 C/mol, z - valence du métal,

La compilation des données de la littérature montre qu'il est exceptionnel de trouver et souvent arbitraire de choisir des portions linéaires sur les courbes $\log I=f(E)$ et que l'approximation de I_{corr} est assez médiocre.

La contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel ou la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation, sont des facteurs qui rendent plus difficile la mise en œuvre de cette première méthode [52].

Les différentes courbes qui seront présentées dans la suite de ce mémoire ont été effectuées dans un domaine du potentiel - 250 à + 900 mV par rapport au potentiel d'abandon, à une vitesse de balayage de 10 mV/min après deux heures d'immersion en solution.

III.5.3.3. Evolution de la résistance de polarisation (R_p)

La seconde méthode de Stern

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette seconde méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou du côté cathodique de E_{corr} [48]. La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance [07], Figure III. 10.

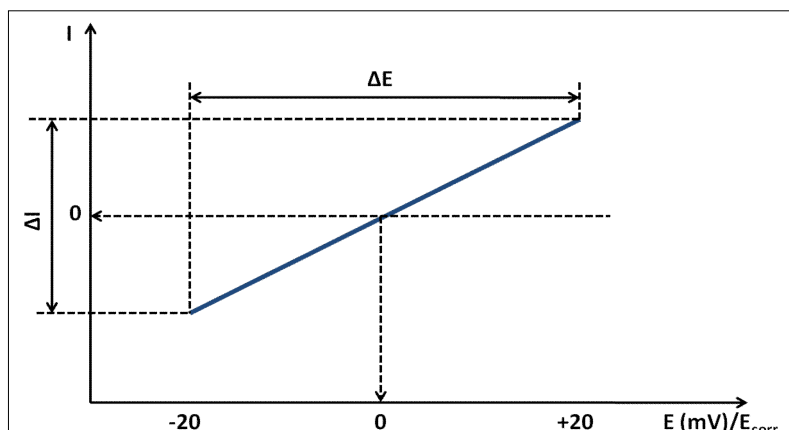


Figure III. 10. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [34]

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (\Omega \cdot cm^2) \quad (III.2)$$

Où β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles [48].

Cette méthode est peu destructive et elle permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait d'une part de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part, parce que son application est limitée principalement au mécanisme d'activation. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est petit: une faible R_p correspond donc à une forte vitesse de corrosion et inversement.

Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes.

III.5.3.4. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou cyclique voltampérométrie) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. C'est une technique plus qualitative que quantitative.

Pour un métal à l'état passif, l'enregistrement de la courbe de polarisation en mode cyclique permet l'observation des éventuelles apparitions ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) et la détermination de deux grandeurs caractéristiques du couple métal/milieu: le potentiel de germination de piqûre E_{gp} (correspondant à la rupture de la couche passive) et le potentiel de repassivation E_{rp} plus E_{gp} est éloigné de E_{corr} , meilleure est la résistance à la piqûration. Plus E_{rp} est proche de E_{gp} , moins grave est l'amorçage d'une piqûre, qui peut se repasser naturellement. Le cas où E_{rp} est plus faible que E_{corr} correspond à une impossibilité de repassivation, (Figure II. 14) [48].

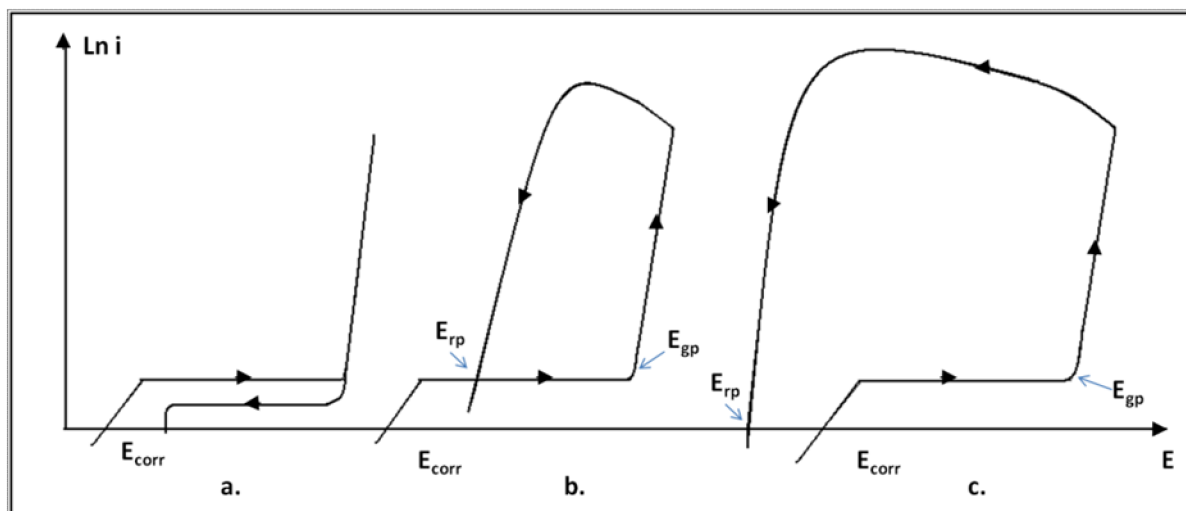


Figure II. 11. Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp} > E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp} < E_{corr}$) [34]

Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. La détermination de ces grandeurs nécessite de prendre les précautions suivantes:

- vitesse de balayage en tension faible (typiquement de l'ordre de 20 mV/min)
- inversion du balayage en potentiel effectuée avant que la densité de courant de piqûre ne soit trop importante (inférieure par exemple à 0,1 mA/cm²) [48].

CHAPITRE IV

Introduction

Ce chapitre pour but de réalisation des essais expérimentales pour des différents matériaux empoilés dans le système de refroidissement avec la variation des concentrations de l'inhibiteur de corrosion NS40 en volume en comparants les résultats pour déterminé la valeur optimale de concentration de NS40.

La prévision du comportement à long terme d'ouvrages métalliques c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important notamment sur le plan économique et scientifique.

Sur le plan économique, toute augmentation de la durabilité des matériaux métalliques entraîne un gain financier important, connaître la vitesse de corrosion permet par ailleurs un ajustement plus pertinent de la quantité de matériaux utilisés dans la fabrication des ouvrages métalliques en fonction de la durée de vie souhaitée ; de même, la mise en place de la surveillance de ces ouvrages peut se faire selon un cahier des charges défini et optimisé en fonction des modèles prédictifs établis en prenant en compte chaque élément constituant l'ouvrage.

Sur le plan scientifique, la prévision du comportement à long terme est un défi car la corrosion est une combinaison de multiples phénomènes d'origine physique, chimique et mécanique. La compréhension de ces phénomènes doit permettre de lutter plus efficacement contre la dégradation des matériaux en choisissant la méthode de protection la mieux appropriée.

IV.1. Données obtenus par prélèvement sur cite

Les données obtenues par prélèvement locale et analysées dans notre labo montrent une augmentation impotente des paramètres contrôlés l'état des circuits représentées dans les bulletins d'analyse 2010 et 2012.

L'augmentation de la conductivité électrique donne une point sur un phénomène de corrosion généralisé touche la majorité de circuit de refroidissement, il ya lieu a des ions circulent dans le circuit, mais ces valeurs ne donnent pas un aspect plus profonds sur toutes les phénomènes rencontrés ; une étude spécifique est impérativement nécessaire pour comprendre les mécanismes réactionnelles produites.

IV.1.1. Bulletin d'analyse eau circuit noria (année 2010)

Groupe N° 01

	Date de prélèvement :	24/06/2010
	Date d'analyse :	02/08/2010
norme ou méthode utilisée	analyses et essais faite par DPE /R	
	Aspect g/cm	
	Densité	1.026
	PH	10.02
	Conductivité électrique $\mu\text{s/cm}$	2264
	Salinité	1.530
	SiO ₂ $\mu\text{g/l}$	705.25
	fer $\mu\text{g/l}$	10.92

Groupe N° 02

	Date de prélèvement :	24/06/2010
	Date d'analyse :	02/08/2010
norme ou méthode utilisée	analyses et essais faite par DPE /R	
	Aspect g/cm	
	Densité	1.028
	PH	9.63
	Conductivité électrique $\mu\text{s/cm}$	1980
	Salinité	1.276
	SiO ₂ $\mu\text{g/l}$	52.3
	fer $\mu\text{g/l}$	85.94

IV.1.2. Bulletin d'analyse eau circuit noria (année 2012)

Groupe N° 01

	Date de prélèvement :	18/04/2012
	Date d'analyse :	06/05/2012
norme ou méthode utilisée	analyses et essais faite par DPE /R	
	Aspect	/
	Densité à 15°C	1.035
ISO 10523	PH	10.018
ISO 7888	Conductivité électrique $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C	2430
	Salinité	1.248
	TDS mg/l	

Groupe N° 02

	Date de prélèvement :	18/04/2012
	Date d'analyse :	06/05/2012
norme ou méthode utilisée	analyses et essais faite par DPE /R	
	Aspect	/
	Densité à 15°C	1.036
ISO 10523	PH	9.75
ISO 7888	Conductivité électrique $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C	2023
	Salinité	1.025
	TDS mg/l	

IV.2. Caractérisation de la tenue en corrosion à la température ambiante

Afin de comprendre le comportement électrochimique de ces matériaux dans le liquide de refroidissement, on a d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps puis, pour compléter et valider ces premiers résultats, des mesures de polarisation et résistance de polarisation ont été réalisées.

IV.2.1. Influence de la concentration de NS40 - Nature de l'inhibiteur

IV.2.1.1. Comportement électrochimique de ASTM A106

IV.2.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de NS40

La Figure V.1 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps (2 h d'immersion) de ASTM A106, à la température ambiante pour différentes concentrations de NS40 (de 0 à 60% vol.) équivalant à Nitrites (NaNO_2) % 0,8000 0,5000. La solution à 0% est le "blanc" (30% vol. éthylène glycol et sans inhibiteur) pour comparaison.

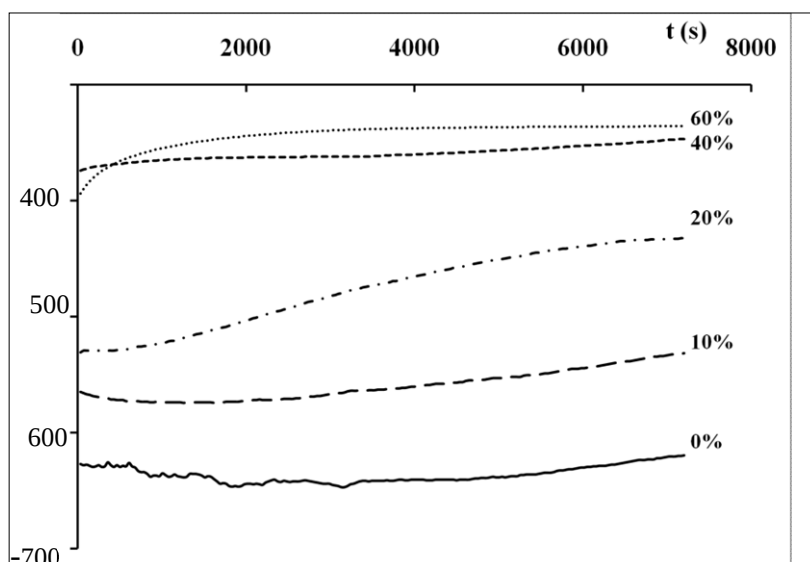


Figure IV. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'alliage ASTM A106 dans la solution NS40 + Nitrites (NaNO_2) % 0,8000 0,5000 à différentes concentrations volumiques

En absence de NS40 ("blanc"), on observe que la stabilisation du potentiel libre de l'alliage ASTM A106 est atteinte après une heure d'immersion. L'évolution du potentiel naturel présente des variations qui caractérisent la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion (oxydes d'Fe) voir figure (IV.2.b).

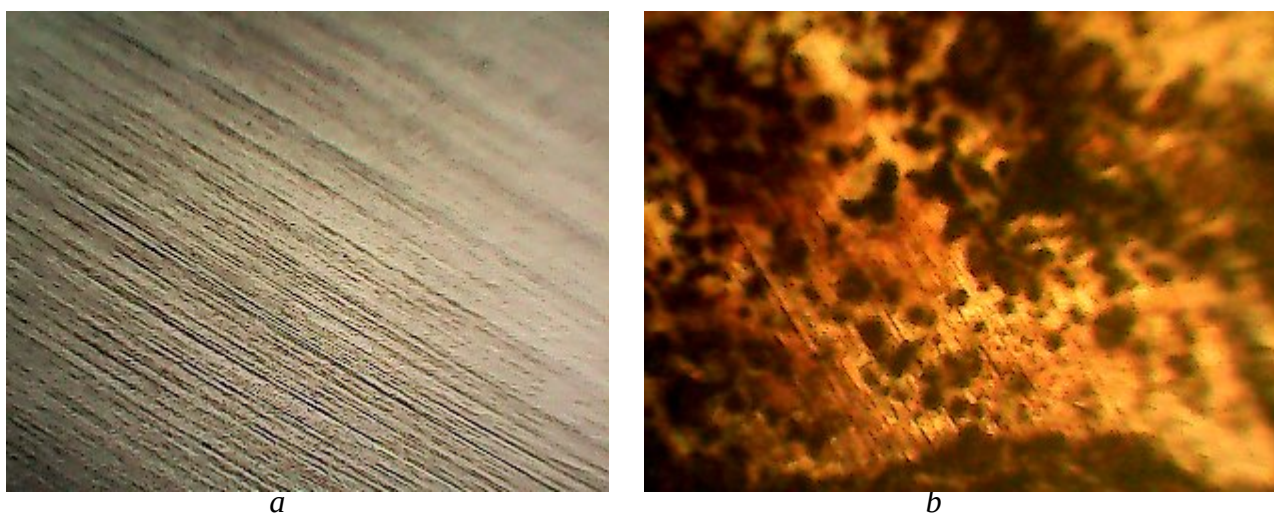


Figure IV. 2. Image microscopique l'alliage ASTM A106 dans la solution de basse sans inhibiteur S40 / a : avant l'essai, b : après l'essai

D'autre part pour la même période d'immersion dans le milieu NS40, on peut observer un anoblissement du potentiel, ce qui signifie que sur la surface métallique se forme une couche protectrice (probablement Fe_2O_3 + tolytriazole).

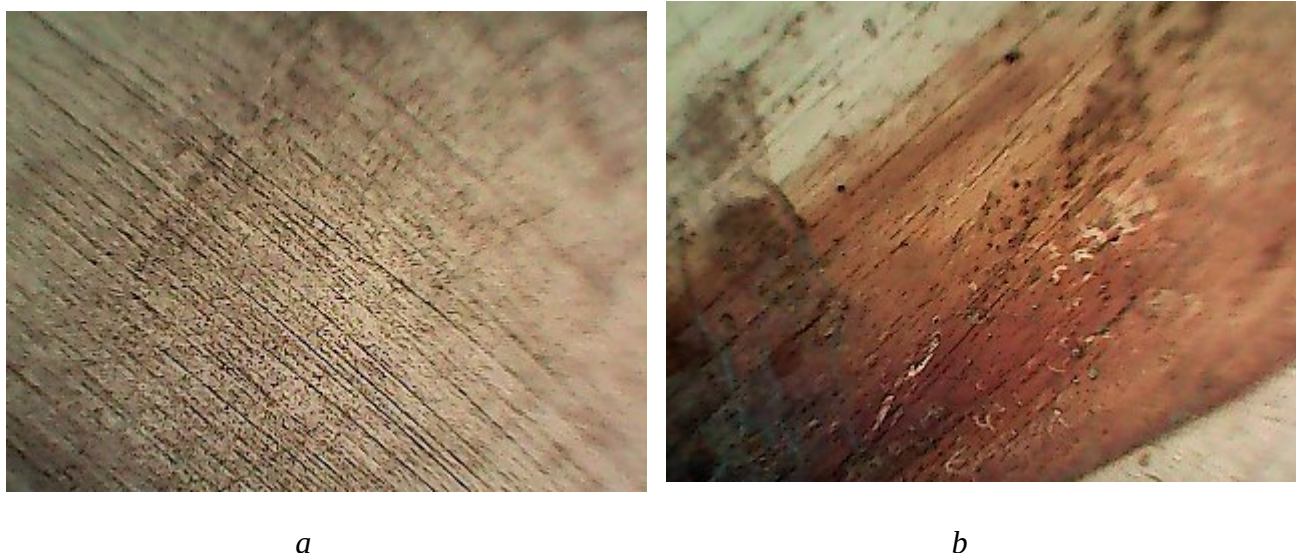


Figure IV. 3. Image microscopique de l'alliage ASTM A106 dans la solution de basse avec une concentration de 35% de **S40** / *a* : avant l'essai, *b* : après l'essai

Les valeurs du potentiel libre stabilisées de ASTM106 en fonction de la concentration de **NS40** à la température ambiante, après 2h d'immersion (quand le potentiel arrive à une stabilisation), sont présentées dans la Figure IV. 4.

C(%vol **NS40**)

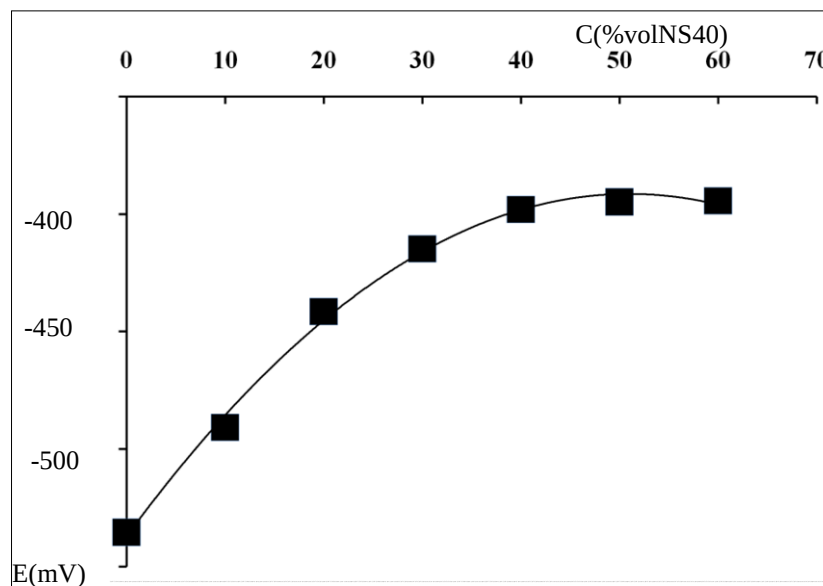


Figure IV. 4. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de **NS40** pour ASTM A106 après 2h d'immersion

Pour des concentrations plus importantes de **NS40**, donc également de la teneur en inhibiteur, l'anoblissement du potentiel libre est de plus en plus important (de -600 à -400 mV/ECS). Lorsqu'à la solution testée est ajoutée plus de 40% vol. **NS40**, la valeur du potentiel

libre reste constante (environ -430 mV/ECS). Cette valeur pourra être considérée optimale pour la protection à la température ambiante

III.2.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NS40

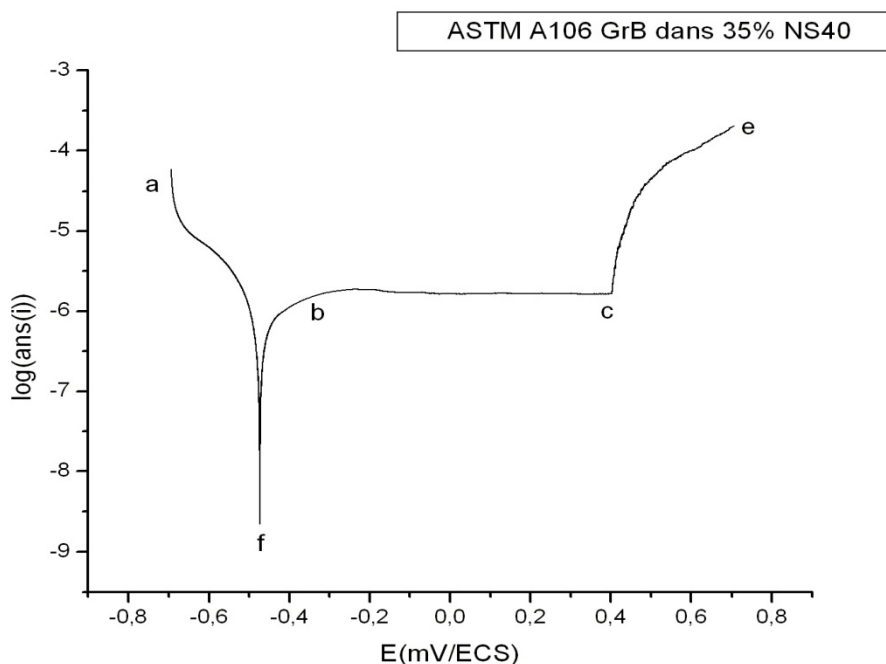


Figure IV. 5. Tracé potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à 35% de concentrations volumiques (après 2h d'immersion)

La courbe présentée sur la figure IV.5 montre les différents pontes du phénomène de corrosion comme suit :

La ponte af : c'est la tranche de domaine cathodique ; pour les différentes concentrations on remarque la même forme alors notre inhibiteur n'a aucune influence sur le domaine cathodique par contre la ponte fbc marque un changement de concentration à l'autre

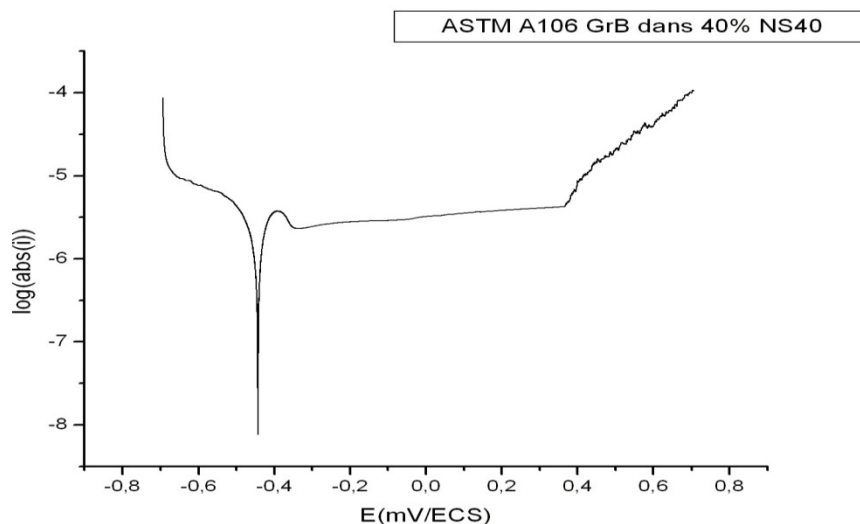


Figure IV. 6. Tracé potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à 40% de concentrations volumiques (après 2h d'immersion)

En général, les réactions anodique et cathodique d'un ASTM A106 dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation de l'Fe et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu:

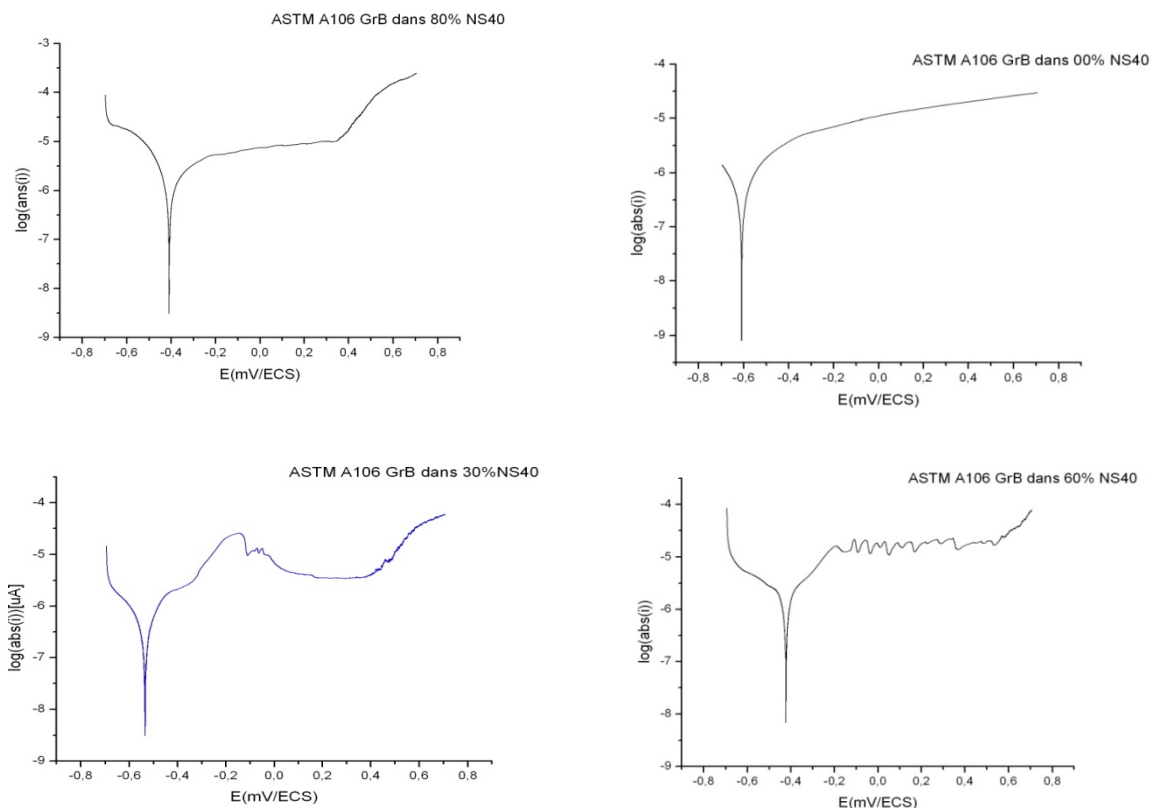


Figure IV. 7. Tracés potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion)

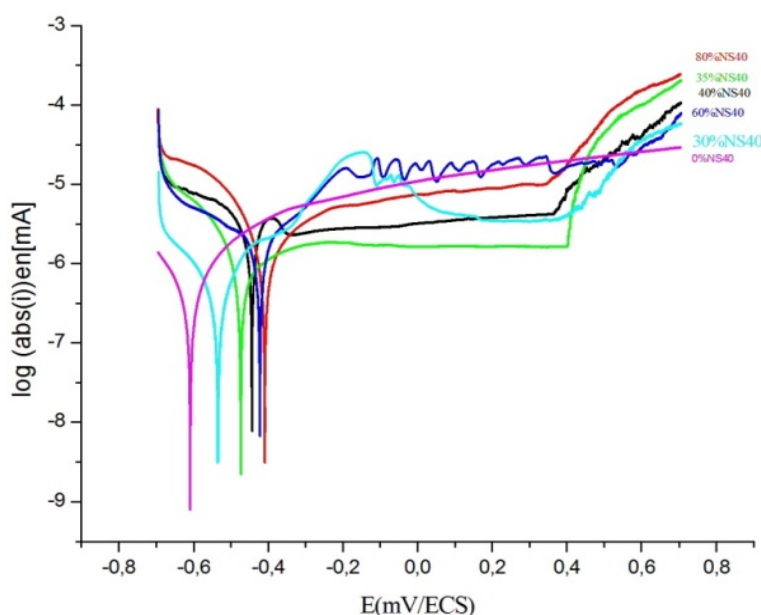


Figure IV. 8. Tracés potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion)

On peut remarquer que l'ajout des différentes concentrations de NS40 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion anodiques. Il peut être également observé un changement de l'allure des courbes; il apparaît un grand domaine de passivation anodique.

Le Tableau IV.1 présente les paramètres électrochimiques de ASTM A106 déterminés à partir des courbes de polarisation.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur ont été calculés à partir de la relation I.6 définie au chapitre II. Les densités de courant i_{corr} et E_{corr} ont été déterminées par intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion, conformément au paragraphe II.6.3.2.

Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour ASTM A106 dans la solution **NS40** à différentes concentrations volumiques

C (% vol.)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	R_p (kohom. cm^2)	v ($\mu\text{m}/\text{y}$)
0	-609.3	0.247	95.7	-102.7	61.5	2.89
30	-535	0.219	82.1	-91	62.85	2.56
35	-473.9	0,552	152.5	-82.5	29.79	6.46
40	-443.8	1.319	84.4	-100.4	8.42	15.43
60	-422.4	1.075	124	-124.5	94	12.57
80	-409.1	0.712	108.6	-73.3	19.77	8.33

Le paramètre θ , qui représente le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices, a été déterminé comme indiqué dans le chapitre I, par la formule I.5. Bien évidemment θ augmente avec l'augmentation de la concentration de **NS40**, donc celle de l'inhibiteur contenue dans la formulation de ce liquide de refroidissement, le tolytriazole.

Une inspection de ce tableau montre que le tolytriazole agit comme un inhibiteur de corrosion anodique. Une valeur plus réaliste de l'intensité des courants de corrosion serait donnée par la position des paliers passifs, ce qui augmenterait leurs valeurs, mais sans modifier nettement l'évolution en fonction du taux d'inhibiteur introduit.

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur **NS40** est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption.

Avec ces hypothèses, et pour une température donnée (température ambiante) on peut tracer la courbe C/θ en fonction de la concentration volumique, C de **NS40**, Figure III. 4. Ce tracé donne une droite jusqu'à 10% vol., indiquant que l'adsorption de **NS40** à la surface de ASTM A106 suit l'isotherme de Langmuir.

L'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface métallique étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface car le nombre de couches adsorbées ne peut pas croître librement. Pour des faibles concentrations ($< 10\%$ vol. **NS40**) l'isotherme de Langmuir indique que le film formé sur la surface métallique dans ces conditions est soit moins stable, soit moins couvrant.

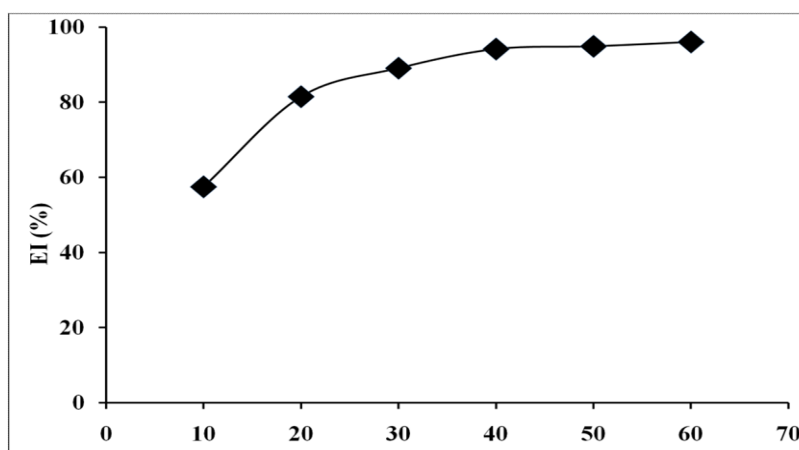


Figure IV. 9. Efficacité de l'inhibiteur NS40 pour ASTM A106 à température ambiante

Le pouvoir protecteur atteint 54% pour une concentration de 10% vol. NS40 et plus de 95% pour une concentration de 60% vol. NS40, voir Figure III. 5.

III.2.1.2. Comportement électrochimique du matériau INOX 304

III.2.1.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations NS40

Les essais électrochimiques ont été réalisés sur une face l'INOX304. L'évolution du potentiel libre en fonction de la période d'immersion, à la température ambiante, du matériau INOX304, pour différentes concentrations de NS40 (de 0 à 60% vol.) avec est présentée Figure III. 6.

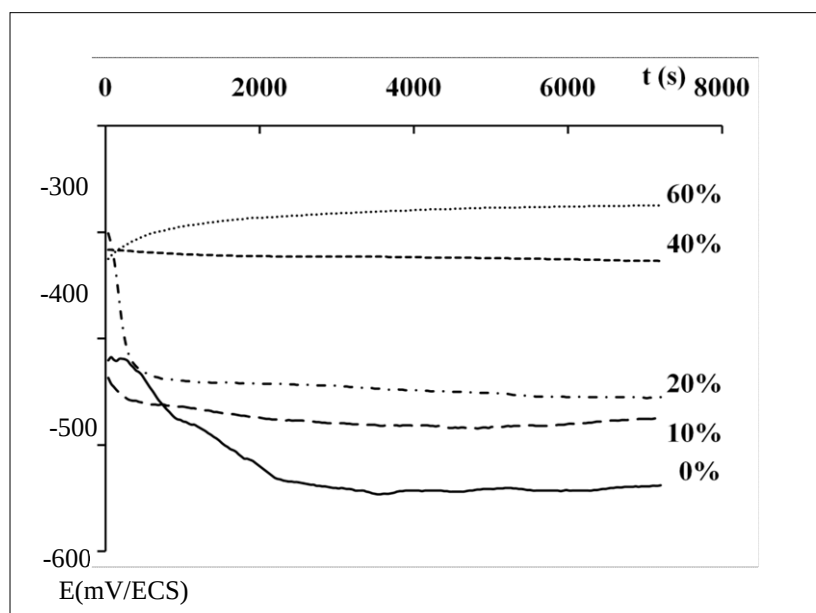


Figure IV. 10. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise, comme

précédemment, la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation à une valeur de -540 mV/ECS du potentiel libre est atteinte après une heure d'immersion.

On peut observer une augmentation du potentiel libre avec l'augmentation de la concentration de NS40; cet anoblissement indique la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'échantillon. Pour la concentration de 20% vol. NS40, on observe une chute du potentiel très forte dans les premières minutes d'immersion, ce qui peut présager une attaque de la surface, après le potentiel reste constant, indiquant une stabilité de l'interface surface métallique/NS40.

III.2.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NS40

Ayant le même objectif, à savoir l'effet de l'inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques pour le matériau 304L on a tracé les courbes de polarisation dans les mêmes conditions que pour ASTM A106 (paragraphe III.1.1.1.2).

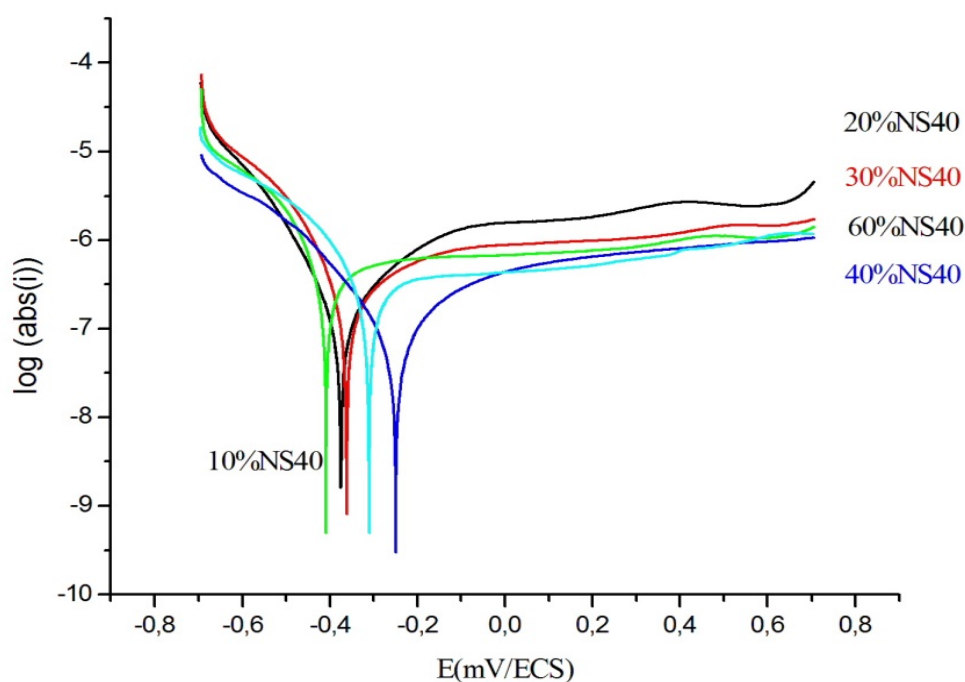


Figure IV. 11. Tracés potentiodynamiques pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques à la température ambiante (après 2h d'immersion)

La Figure III. 10 montre les tracés potentiodynamiques obtenus dans la solution électrolytique NS40 avec différentes concentrations volumiques.

Pour la solution NS40 pour une concentration de 60%, la branche anodique de la courbe de polarisation présente un pseudo plateau de "passivation" suivi par une forte augmentation des densités de courants anodiques, qui prédit une attaque par piqûres de la surface. Le processus de diffusion de l'oxygène régit le processus cathodique.

L'ajout d'inhibiteur en solution induit un déplacement du potentiel de corrosion vers de valeurs plus nobles et une diminution importante du courant partiel anodique. Comme auparavant dans le cas ASTM A106, on observe des grands domaines de passivation anodique pour toutes les concentrations du NS40 sauf à la concentration de 60% quantité importante de NaNO_2 .

Tous les paramètres électrochimiques ont été déterminés, comme auparavant pour ASTM A106, à partir des courbes de polarisation, et regroupés dans le Tableau IV. 2.

Les densités de courant de corrosion ont diminué avec l'ajout de NS40 (de 1,874 à 0,297 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). On a pu observer que l'inhibiteur NS40 agit sur la réaction anodique. Ce qui signifie que pour ce système NS40 est un inhibiteur anodique.

Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques

Conc. (% vol.)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	R_p (kohom.cm ²)	v ($\mu\text{m}/\text{y}$)
10	-408.80	0.1603	129.5	-65.9	92.26	1.874
20	-375	0.0642	99.4	-76.7	218.47	0,751
30	-310.6	0,0972	117.2	-74.4	145.43	1.136
40	-249.6	0.0254	79	-73.7	448.71	0.297
60	-361.9	0,0892	112.3	-66.3	165.67	1.042

Le pouvoir protecteur atteint le maximum à une concentration de 40% de NS40. L'observation du Tableau IV. 2 révèle que le taux de recouvrement, augmente avec l'augmentation de la concentration en NS40, cela indiquant que l'adsorption de NS40 à la surface du 304L suit l'isotherme de Langmuir, comme auparavant, dans le cas ASTM A106.

III.2.1.3. Bilan

L'inhibiteur NS40 contenu dans le liquide de refroidissement est un inhibiteur anodique. L'adsorption de NS40 suit l'isotherme de Langmuir, la couche étant de type mono moléculaire et la surface métallique étant saturée lors du remplissage de la monocouche.

Les quantités importantes de NS40 déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus électropositives et conduisent aussi à une diminution des densités de courant anodiques. On remarque aussi un changement d'allure des courbes, avec la présence des paliers de passivation anodique.

Le film formé dépend du taux d'inhibiteur introduit. En effet, après une période de 2h d'immersion, le NS40 présente une efficacité satisfaisante pour des concentrations plus importantes.

A partir de la présence d'une couche sur les surfaces analysées et les résultats électrochimiques obtenus, on peut conclure que la concentration de 40% vol. NS40 pourrait être optimale pour la température ambiante.

III.2.2. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure

Un matériau présente une vitesse de corrosion plus petite s'il est pur et homogène. La plupart des matériaux métalliques utilisés dans l'industrie sont des alliages avec une structure hétérogène. La présence des impuretés et des éléments d'alliage ou d'addition dans les solutions solides peuvent influencer leur comportement à la corrosion. Parfois, l'effet de ces hétérogénéités peut être bénéfique, par exemple le cas du zinc qui est utilisé comme anode sacrificielle dans la protection cathodique, parfois l'effet peut être néfaste, par exemple dans le cas des aciers où le carbone forme des carbures, qui ont un rôle déterminant dans la corrosion [ION 11].

Du point de vue des propriétés électrochimiques il peut être retenu d'une manière générale que les éléments: Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes. Si, Ti, Zn, Zr sont sans effet.

III.2.2.1. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

L'addition des éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [CRO 94]. Pour voir l'effet des éléments d'alliage, ou

plus précisément l'effet des particules intermétalliques trouvées dans la microstructure des alliages étudiés.

Les résultats sont pour une concentration de 40% vol. NS40, mais des essais à d'autres concentrations ont été réalisés.

Si pour les premières heures d'immersion on peut noter un léger anoblissement du potentiel libre; pour des périodes plus longues (plus de 10h), l'interface ASTM A106 milieu devient instable; cela étant représenté par une forte diminution du potentiel libre d'approximativement -550 mV/ECS qui pourront être attribuée à une rupture de la couche protectrice. Pour le matériau 304L on observe une variation moins importante que pour l'alliage ASTM A106, l'interface étant plus stable pendant toute la période d'immersion.

III.2.2.2. Effet des éléments d'alliage sur les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation présentées dans la Figure IV. 12 ont été tracées après 2h d'immersion dans 40% vol. NS40 pour les matériaux étudiés.

Les trois tracés potentiodynamiques présentent la même allure, avec un grand palier de passivation anodique. On peut observer que pour 304L, le potentiel de corrosion est plus noble que celui du matériau ASTM A106 (-249.6 par rapport à -609.3mV/ECS), mais moins noble que pour 316L (-241.2 mV/ECS).

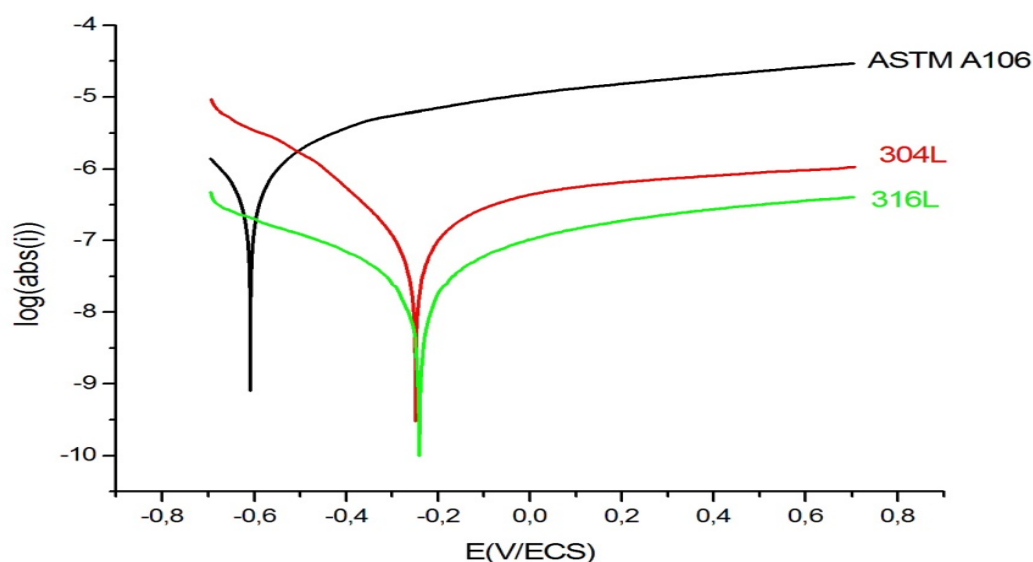


Figure IV. 12. Courbes potentiodynamiques obtenues pour ASTM A106, 304L et 316L après 2h d'immersion dans une solution 40% vol. NS40 à la température ambiante

Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques déterminés pour les matériaux ASTM A106, 304L et 316L dans la solution NS40 à une concentrations volumiques de 40%

Conc. (% vol.)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	R_p (kohom.cm^2)	$V(\mu\text{m/y})$
ASTM A106	-609.3	0.2470	95.7	-102.7	61.50	2.8900
304L	-249.6	0.0254	79.0	-73.7	448.71	0.2970
316L	-241.2	0.0045	63.5	-70.8	2950.00	0.0523

Les densités de courant ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion; on a obtenu une valeur de $0,247\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour ASTM A106, $0,0254\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour le matériau 304L et $0,0045\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour 316L. Par rapport aux densités de courants anodiques enregistrées pour 316L, celles correspondant aux matériaux ASTM A106 et 304L sont plus importantes (d'un facteur 10 à 100).

En général, pour la corrosion localisée des alliages fer avec des niveaux significatifs des éléments d'addition et impuretés, il est admis qu'elle est contrôlée par des micro couplages galvaniques, phénomène électrochimique entre la matrice riche en fer et les particules intermétalliques. La vitesse de corrosion dans les alliages pluri phasiques est influencée par la nature, la quantité et la distribution des phases.

Comme montré dans le paragraphe II.1, l'alliage 304L est constitué des phases riches en Mn et Ni, Cr : comme Fe_3Mn , Fe_2Mn , Fe_3Cr , $\alpha\text{-Fe}(\text{Mn Ni})$.

Le nombre des particules intermétalliques de petite taille dans la matrice de l'alliage 304L est plus important par rapport à celles existant dans l'alliage 316L dont une partie importante de la surface représente des particules de grosses tailles.

La différence de comportement entre les deux matériaux, en faveur du matériau sandwich peut être expliquée par:

- Une interface particules/matrice plus importante dans le cas de l'alliage 304L;
- Une proportion plus importante des phases intermétalliques ayant un comportement cathodique par rapport à 316L dans l'alliage 304L et un nombre plus important des particules riches en Si, particules qui ne participent pas au processus de corrosion.

On remarque une augmentation de la résistance de polarisation pour les nuances des

matériaux, ce qui se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion et par conséquent une vitesse de corrosion qui diminue avec la nuance des matériaux.

L'316L présente des résistances de polarisation plus importantes que 304L et ASTM A106 ($448.71 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ et $61.5 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$), par contre pour le matériau 316L on a obtenu des valeurs de R_p plus noble ($2950 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$).

Ce qui confirme encore une fois l'effet bénéfique de l'inhibiteur NS40 sur les comportements électrochimiques de ces matériaux et montre l'effet donné par la nature des particules intermétalliques en fonction du temps.

III.2.2.3. Bilan

La corrosion des alliages fer avec des niveaux significatifs des éléments d'addition et impuretés est contrôlée par des micros couplages galvaniques. Sa vitesse est influencée par la nature, la quantité et la distribution des phases. La différence du comportement électrochimique a été reliée au phénomène des micros couplages galvaniques entre la matrice en fer et les particules contentant dans la matrice.

Les vitesses de corrosion des matériaux diminuent avec la période d'immersion, mais le matériau 316L présente une résistance plus importante dans les milieux étudiés (40% vol. NS40).

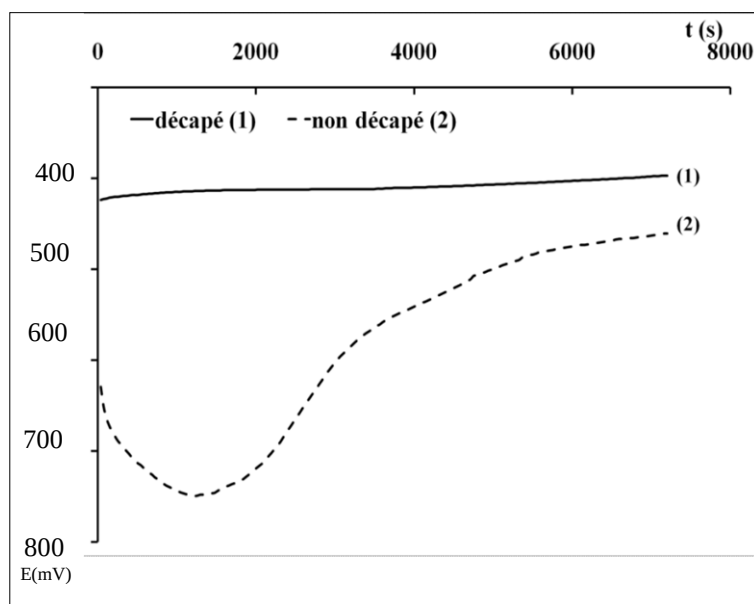
III.2.3. Influence de l'état de la surface métallique

Il est connu que les surfaces métalliques très rugueuses présentent une vitesse de corrosion quelquefois plus grande que celles avec une petite rugosité et l'influence du degré d'usinage de la surface se manifeste plutôt dans la première période de la corrosion.

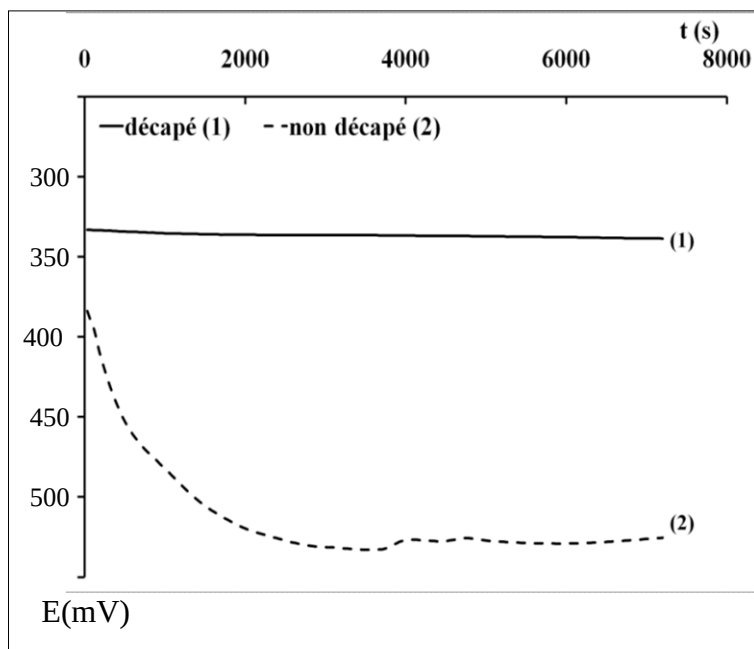
Afin de mettre en évidence l'influence de l'état de surface, des essais électrochimiques ont été menés sur des échantillons avec des surfaces décapées à la soude ou non décapées et sur de échantillons à l'état de livraison, et dégraissés à l'éthanol.

III.2.3.1. Effet de l'état de surface sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

Dans la Figure III. 23 on peut observer l'évolution du potentiel libre en fonction de la période d'immersion dans la solution 40% vol. NS40, pour l'alliage ASTM A106 et pour 304L Si dans un état décapé et dans son état non décapé, ou brut.



a



b

Figure IV. 13. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 40% NS40-
Influence de l'état de la surface: a. ASTM A106 et b. 304L

Si les surfaces métalliques sont juste dégraissées à l'éthanol et sans décapage, le potentiel naturel présente une diminution importante dans la première période d'immersion, suivie par une croissance donnée par la formation d'une couche protectrice, dans le cas de l'alliage ASTM A106 et par une stabilité donnée par la formation des produits de corrosion dans le cas matériau 304L. Ces réponses pourront être liées à la présence des différentes impuretés ou oxydes sur les surfaces métalliques. Par contre, pour les deux matériaux étudiés on note un potentiel libre constant quand on applique un décapage à la soude, ce qui indique une stabilité à l'interface métal/solution d'électrolyte.

IV.2.3.2. Effet de l'état de surface sur les courbes de polarisation

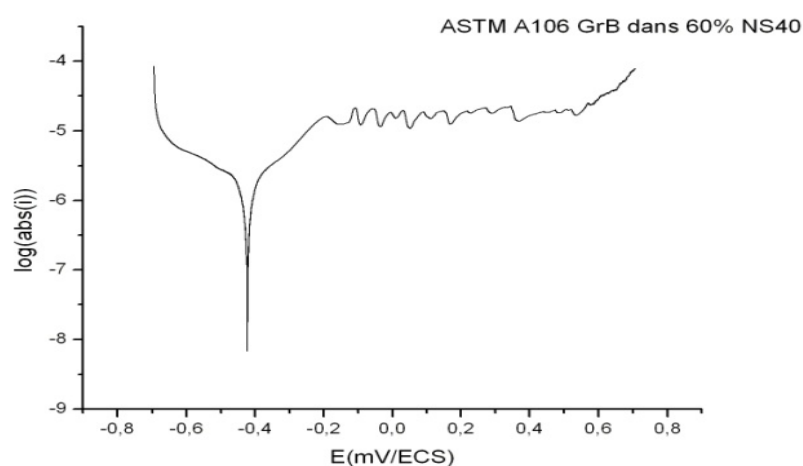


Figure IV. 14. Evaluation de la courbe de polarisation dans 60% NS40- Influence de l'état de la surface: ASTM A106

Si les surfaces métalliques sont juste dégraissées à l'éthanol et sans décapage, le potentiel naturel présente une diminution importante dans la première période d'immersion, suivie par une croissance donnée par la formation d'une couche protectrice, dans le cas de l'alliage ASTM A106 et par une stabilité donnée par la formation des produits de corrosion dans le cas matériau 304L. Ces réponses pourront être liées à la présence des différentes impuretés ou oxydes sur les surfaces métalliques. Par contre, pour les deux matériaux étudiés on note un potentiel libre constant quand on applique un décapage à la soude, ce qui indique une stabilité à l'interface métal/solution d'électrolyte.

III.2.3.3. Bilan

Pour les deux matériaux on note un potentiel constant quand on applique un décapage, ce qui indique une stabilité des matériaux à l'interface métal/solution d'électrolyte. Les tests électrochimiques suivants seront réalisés à l'état décapé.

Les densités de courant de corrosion de ASTM A106 ont des valeurs similaires à l'état décapé et non décapé. Le matériau 304L décapé présente une vitesse de corrosion plus petite qu'à l'état initial non décapé.

La diminution de la densité de courant de corrosion d'un facteur 102 et le déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles du matériau 304L ont montré l'effet des particules de Cr, Ni existantes au-dessous de cette couche.

Pour les deux matériaux, la résistance de polarisation augmente avec le temps d'immersion. L'ajout de NS40 dans la solution électrolytique a un effet bénéfique, il agit sur la résistance de polarisation à toutes les températures. L'augmentation de la R_p avec l'ajout de NS40 est plus importante à basses températures.

III.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des matériaux en milieu réel

L'analyse des résultats électrochimiques permettent de conclure que, à la température ambiante, en absence de NS40, pour les matériaux, l'évolution du potentiel libre caractérise une tendance marquée à la corrosion uniforme, atténuée toutefois par la formation de la couche d'Oxyde de fer protectrice.

En présence de NS40, à la température ambiante, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et la diminution des densités de courant de corrosion sont de plus en plus importants quand la concentration de NS40 ajoutée est plus importante. L'allure des courbes est changée par la présence des paliers de passivation anodique.

La vitesse de corrosion des ces matériaux diminue avec le temps d'immersion et avec la concentration, montrant l'effet favorable de l'inhibiteur NS40.

L'inhibiteur contenu dans le liquide de refroidissement est un inhibiteur anodique. Il bloque la dissolution métallique en formant une couche mono moléculaire sur la surface. Il n'influe pas sur la réduction de l'oxygène dissous en solution. L'adsorption du NS40 sur les surfaces suit l'isotherme de Langmuir.

Les caractéristiques de la couche protectrice formée (épaisseur, continuité,

stabilité...) dépendent du taux d'inhibiteur introduit. NS40 présente une efficacité protectrice assez moyenne pour des concentrations de 10% pour ASTM A106 et 304 L ce qui sera insuffisant pour protéger correctement les matériaux surtout A60. Au contraire, pour une concentration de 40% vol. NS40 l'efficacité de l'inhibiteur est d'est remarquable pour ces matériaux.

Après les résultats électrochimiques et l'analyse métallographique des surfaces ont peut conclure que pour la température ambiante, la concentration de 40% vol. NS40 semble être optimale pour la protection de ces matériaux.

A la température ambiante, le matériau 316L présente des résistances de polarisation plus importantes par rapport à ASTM A106 et 304L, ayant un meilleur comportement à la corrosion en milieu NS40.

L'influence de la nature des éléments d'addition a été mise en évidence par l'étude, dans les mêmes conditions expérimentales de 304L. Le matériau 316L a montré un comportement similaire à celui de 304L, par contre ASTM A106 est plus sensible à la corrosion. La différence de comportement a été liée à la microstructure des matériaux, à la présence du phénomène des microcouplages galvaniques entre la matrice en Fer et les particules intermétalliques. La vitesse de corrosion étant influencée par la nature, la quantité et la distribution des phases. Ces particules intermétalliques riches en Ni se comportent comme cathodes dans la réaction de dissolution de la matrice en Fer.

L'influence des particules intermétalliques présentes en surface a été mise en évidence par une pré-étape de décapage qui a enlevé ces particules intermétalliques existantes sur la couche naturelle d'oxydes.

***CONCLUSION GENERALE ET
RECOMMANDATION***

Conclusion générale et recommandation

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier le comportement en corrosion des matériaux destinés à être utilisés pour la fabrication de pièces intégrées à des circuits de refroidissement. Ces matériaux ASTM A106, 304L et 316L sont prévus pour être en contact avec un liquide de refroidissement, contenant dans sa formulation un inhibiteur de corrosion le NS40.

Cette étude de caractérisation comportementale de ce matériau a été menée à partir de tests électrochimiques stationnaires classiques (suivi de potentiel en temps, tracés de courbes intensité potentiel, détermination de résistances de polarisation).

Les principaux paramètres retenus ont été d'une part l'influence d'un prétraitement de surface du métal, et les conditions physicochimiques du milieu d'étude comme la teneur en produits actifs (en choisissant la dilution du NS40, on fixe la teneur en inhibiteur), la nature de l'eau de dilution (eau déminéralisée) et la température ambiante.

Outre cet inhibiteur classique et industriellement utilisé, contenu dans la formulation du produit commercial recommandé par l'industrie des turbines. Une telle étude n'avait jamais été menée sur ce produit pour cette application dans nos conditions. Aussi, il s'agit là d'un point original de notre travail.

En ce qui concerne les résultats obtenus à température ambiante, en absence de NS40, pour le matériau ASTM A106, on peut conclure que l'évolution du potentiel libre caractérise une tendance marquée à la corrosion uniforme, atténuée toutefois par la formation de la couche d'oxyde de fer protectrice.

Par contre la présence du NS40 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion; ces changements sont de plus en plus marqués quand la concentration de NS40 ajoutée est plus importante.

L'inhibiteur étudié, le NS40 contenu dans le liquide de refroidissement, a été identifié comme étant un inhibiteur anodique. Il bloque la dissolution métallique en formant une couche mono moléculaire en surface et n'influe pas sur la réaction de réduction de l'oxygène dissous en solution. La formation de cette couche physisorbée de NS40 suit l'isotherme de Langmuir et pour les faibles concentrations (10 ou 20% vol. en NS40) la couche formée est moins stable ou moins couvrante. Il apparaît donc nécessaire de ne pas trop diluer le liquide de refroidissement, et à température ambiante, la concentration de 40%

vol. NS40 semble être optimale pour la protection de ces matériaux.

Déjà, pour une concentration de 40% vol. NS40 l'efficacité de l'inhibiteur est de maximum pour ASTM A106 et 304L, valeurs déterminées après stabilisation du couple matériau/milieu. En effet les caractéristiques électrochimiques (comme la résistance de polarisation par exemple) évoluent au cours de la première heure d'immersion, généralement dans le sens d'une amélioration de comportement (la R_p augmente) en raison de la cinétique de formation du film adsorbé protecteur. A température ambiante, et pour cette teneur de 40%, le matériau 304L a un meilleur comportement en corrosion que A60.

L'influence de la nature des éléments d'addition sur le comportement de ces matériaux, ASTM A106 et le matériau 304L, a été déterminée par rapport à 316L, testé dans les mêmes conditions et selon les mêmes procédures expérimentales. Le matériau 304L a montré un comportement similaire à celui de 316L, par contre ASTM A106 s'est avéré plus sensible à la corrosion. Cette différence de comportement est liée à la microstructure des matériaux, à une proportion plus importante des phases intermétalliques riches en Fe ayant un comportement cathodique dans la réaction de dissolution de la matrice fer, à une interface particule/matrice plus importante dans le cas de ASTM A106.

Cette étude a aussi permis d'établir la supériorité du matériau 304L par rapport à ASTM A106 pour toutes les concentrations testées, c'est-à-dire de 10 à 60%. Il serait intéressant de poursuivre cette étude pour des températures plus élevées, ce qui avec notre dispositif expérimental n'a pas été possible.

Pour terminer, nous voudrions revenir sur les deux principaux aspects originaux de notre travail. Il s'agit d'une part de la détermination du comportement électrochimique du matériau ASTM A106 en milieu NS40 qui doit être vitrifié au cours de haute température si le film protecteur formé par action de l'inhibiteur inclus à la formulation est endommagé lors des montées en température, il se reconstitue ensuite lors du retour à température ambiante, propriété qui doit être vérifiée, mais il ne nous est pas possible de préciser, dans l'état actuel de nos recherches s'il s'agit d'une repassivation ou d'une réadsorption, ou d'un tout autre mécanisme.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail:

- soit pour poursuivre dans le domaine des inhibiteurs classiques, comme le NS40, et le développement de nouveaux matériaux mieux adaptés à l'action protectrice de tels produits dans des conditions définies, afin de mieux comprendre le rôle de la microstructure et des particules intermétalliques sur la sensibilité à la corrosion métallique et les possibilités de protection en présence de tels inhibiteurs;
- soit pour développer de nouvelles approches dans le domaine des inhibiteurs verts et biodégradables non polluants dont l'emploi pourra être de plus en plus souvent souhaité dans les années à venir, en raison de leur caractère éco-compatible ou de leur faible coût; il s'agit là d'un champ d'investigation assez nouveau et pour lequel il apparaît intéressant d'entreprendre des études suivies afin d'établir en particulier les potentialités de nouveaux composés, de mieux comprendre les mécanismes par lesquels ils agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion, et de déterminer les éventuelles limites d'utilisation possibles, en particulier selon les conditions de température.

Bibliographie

- [01] NIU, L., FRANK CHENG Y., Electrochemical characterization of metastable pitting of 3003 aluminium alloy in ethylene glycol-water solution, *Journal Material Science*, **42**, 8613-8617, 2007; NIU, L., CHENG, Y.F., Synergistic effects of fluid flow and sand particles on erosion - corrosion of aluminium in ethylene glycol-water solutions, *Wear*, **265**, 367-374, 2008;
- [02] ZAMIN, M., The role of Mn in the Corrosion Behavior of Al-Mn Alloys, *Corrosion, NACE*, **37**, 11, 627-632, 1981;
- [03] REBOUL, M., Méthodes de mesure de la corrosion généralisée de l'aluminium et de ses alliages, *Revue de l'Aluminium*, **419**, 62-73, 1973;
- [04] BROWN, R.H., MEARS, R.B., The electrochemistry of corrosion, *Transactions of the Electrochemical Society*, **74**, 495-513, 1938;
- [05] REBOUL M., "Durabilité des alliages d'aluminium, mécanisme de corrosion", Mémoires et Etudes Scientifiques, *Revue de Métallurgie*, **84**, 61-74, 1987;
- [06] FUKUZUKA, T., SHIMOGORI, K., FIJIWARA, K., Relationship between the initiation of microscopic pitting corrosion and the composition of the Al-MnxFe1-x intermetallic compounds in aluminium-manganese alloys, *Boshoku Gijutsu*, **28**, 323-328, (1973);
- [07] VARGEL, Ch., Corrosion de l'aluminium, Dunod, 502 pp., ISBN 2 10 004191 6, Paris, 1999;
- [08] MERCER, A.D., WORMWELL, F., Research and Experience with Sodium Benzoate and Sodium Nitrite Mixtures as Corrosion Inhibitors in Engine Coolants, SCI Monograph **4**, The Protection of Motor Vehicles from Corrosion, *Society of Chemical Industry*, Belgrave Square, London, **69**, 1958.
- [09] KNUTSSON, L., MATTSON, E., RAMBERG, B.E., Erosion-corrosion in copper water tubing, *Brithis Corrosion Journal*, 208-213, 1972;
- [10] OLUSEGUN, K.A., OTAIGBE, J.O.E., Effect of common water contaminants on the corrosion of aluminium alloys in ethylene glycol-water solution, *Corrosion Science*, **50**, 242-247, 2008;
- [11] AGNEW, R.J., TRUITT, J.K., ROBERTSON, W.D., Corrosion of Metals in Ethylene Glycol Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry, SO*, **649**, 1958;
- [12] AUDISIO, S., Ed. Le Livre multimédia de la corrosion, II édition [CD ROM], Lyon: LPCI, INSA de Lyon, 2003;
- [13] ZAHARIEVA, J., MILANOVA, M., MITOV, M., LUTOV, L., MANEV, S., TODOEOWSKI, D., Corrosion of aluminium and aluminium alloys in ethylene

- glycol - water mixtures, *Electrochimica Acta*, **470**, 397-403, 2009;
- [14] XU, L.Y., CHENG, Y.F., Effect of fluid hydrodynamics on flow-assisted corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution studied by a microelectrode technique, *Corrosion Science*, **51**, 2330-2335, 2009;
 - [15] BARKER, K.C., BAL, A., Synergistic abrasive-corrosive wear of chromium containing steels, *British Corrosion Journal* **24**, 3, 222-225, 1989;
 - [16] PARVIZI, M.S., ALADJEM, A., CASTLE, J.E., Behaviour of 90-10 cupronickel in sea-water, *International Materials Reviews*, **33**, 4, 169-200, 1988;
 - [17] DAVID HUANG, K., TZEN, S.C., MA, W.P., Effects of the antifreeze concentration in the engine coolant on the cavitation temperature of the water pump, *Applied Energy*, **79**, 261-273, 2004;
 - [18] TEWARI, P.H., BAILEY, M.G., CAMPBELL, A.B., The corrosion of carbon steel in aqueous H₂S solutions up to 120°C and 1.6 MPa pressure, *Corrosion Science*, **19**, 7, 573-585, 1979;
 - [19] HEITZ, E., Mechanistically based prevention strategies of flow-induced corrosion, *Electrochimica Acta*, **41**, 4, 5035-1996;
 - [20] GODFREY, D.J., Cavitation Damage-A Review of Present Knowledge, *Chemical and Industry*, **23**, 686-702, 1959;
 - [21] KARIMI, A., LEO, W.R., Phenomenological model for cavitation erosion rate computation, *Materials Science and Engineering*, **95**, 987, 1-14, 1987;
 - [22] RICHMAN, R.H., Mc NAUGHTON, W.P., Correlation of cavitation-erosion behaviour with mechanical, *Wear*, **140**, 63-82, 1990;
 - [23] DILLON, R.L., HOPE, R.S., Erosion-corrosion of aluminum alloys, REV, rapport HW743953;
 - [24] FRANKEL, G.S., Pitting corrosion of metals, *Journal Electrochemistry Society*, **145**, 2186-2198, 1998;
 - [25] GEHRES, E., An Analysis of Engine Cooling in Modern Passenger Cars, SAE Preprint 660C, National Meeting, Detroit, 1963;
 - [26] ROSS, T.K., Corrosion and Heat Transfer-A Review, *British Corrosion Journal*, **2**, 131-142, 1967;
 - [27] CESSNA, J.C., Problems in the Use of Corrosion Inhibitors in Automobile Engine Cooling Systems, Interim Report of Committee T-3A, *Materials Protection*, **5**, 3, 37-45, 1964;
 - [28] SZKLARSKA - SMIALOWSKA, Z., Pitting corrosion of aluminium, *Corrosion Science*, **41**, 17431-767, 1999;

- [29] WONG, D., SWETTE, L., Aluminium Corrosion in Uninhibited Ethylene Glycol- Water Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, **126**, 1, 11-15, 1979;
- [30] JANIK-CZACHOR, M., WOOD, G.C., THOMPSON, G.E., The stability of the passive state on Al-Mo sputter-deposited glassy metals, *British Corrosion Journal*, **15**, 4, 154,1980;
- [31] ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Pennsylvania:ASTM. E 407, 21pp, 1999;
- [32] NACE, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, **4**, 1, 79-80, 1965;
- [33] AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984;
- [34] MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008;
- [35] KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B., PEBERE, N., RICHARD, C., WERY, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-543-8, 2004;
- [36] ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M., Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești, 1997;
- [37] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990;
- [38] BADAWEY, W.A., AL-KHARAFI, F.M., EL-AZAB, A.S., The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: I. Passivation in acid solution, *Corrosion Science*, **39**, 4, 681-700, 1997;
- [39] BADAWEY, W.A., AL-KHARAFI, F.M., EL-AZAB, A.S., Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions, *Corrosion Science*, **41**, 709-727, 1991;
- [40] ZEIN EL ABEDIN, S., Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminum in chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 711-718,2001;
- [41] SALGHI, R., Effet d'inhibition de la corrosion de deux alliages d'aluminium 6063 et3003 par quelques cations métalliques en milieu chlorure, *Acta Chimica Slovenica*, **50**, 491-504,2003;

Bibliographie

- [42] SINKO, J., Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in organic coatings*, **42**, 267-282, 2001;
- [43] NOTOYA, T., POLING, G.W., Benzotriazole and tolyriazole as corrosion inhibitors for copper and brasses, *Boshoku Gijutsu*, **30**, 7, 381-389, 1981;
- [44] O'NEAL, C.Jr., BORGER, R.N., The effect of chlorine on the performance of cuprous metal corrosion inhibitors, *Material Performance*, **16**, 11, 12-16, 1977;
- [45] BOIES, D. B., NORTHAN, B. J., Aluminum Corrosion: Possible Mechanisms of inhibition, *Materials Pro*, **11**, 7, 27-30, 1968;
- [46] HUISERT, M. H.M., SHARMAN, J.D.B., VAN ROOIJEN, H.W., VAN WESTING, E., P.M., DE WIT, J.H.W., KATGERMAN, L., Electrochemical characterisation of surface layers of aluminium of the 3000 series in relation with filiform corrosion, *International symposium of aluminium surface science and technology*, Royaume Uni, **2**, 461-466, 2000;
- [47] BOMMERSBACH, P., ALEMANY-DUMONT C., MILLET J.P., NORMAND B., Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, **51**, 6, 1076-1084, 2005;
- [48] KEDDAM, M., MILLET, J.P. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, 2002;
- [49] PECH, S.R., Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, *Thèse génie de matériaux*, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, 2006;
- [50] ASSOULI, B., Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, *Thèse génie de matériaux*, Lyon: INSA de Lyon, 164pp, N° 02 ISAL 0103, 2002;
- [51] STERN, M., GEARY, A.L., Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, **104**, 1, 559-563, 1957;
- [52] DIN, E.L., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, *Thèse en co-tutelle*, Lyon, Pitești: Institut National des Sciences Appliquées; Université de Pitești, 2005;

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation graphique des interactions entre les différents problèmes de qualité de l'eau	14
Figure I.2 : Principales formes de corrosion localisée : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c)	15
Figure I.3 : Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c).	16
Figure I.4 : Oscillations de courant sur une courbe courant-potentiel correspondant à la formation des piqûres métastables.....	17
Figure I.5 : Processus de propagation d'une piqûre.....	17
Figure I.6 : Attaque localisée dans un trou de plaque (crevasses et piqûres).....	19
Figure I.7 : Attaque sous forme de piqûres autour des inclusions métalliques dans l'acier inoxydable 316L.....	19
Figure II - 1 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.....	31
Figure II - 2 : Protection contre la corrosion galvanique :	
(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.....	32
Figure II - 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.....	33
Figure II - 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....	33
Figure II - 5 : Principe de la protection cathodique : courant et potentiel de protection.....	36
Figure II - 6 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.....	39
Figure II- 7: Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques :	
• courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion E1 et I1);	
• courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion E2 et I2);	
• courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion E3 et I3).....	42
Figure I I. 8. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [MIL 08].....	43
Figure III. 1. Image de microscopie optique: surface de ASTM A160 après attaque chimique (1 mL HF et 100 mL eau permutée); a,c . Section longitudinale à la direction du laminage, b,d. Section transversale à la direction du laminage.....	54
Figure III. 2. Image de PGP201	60
Figure III. 3. Image de dispositif expérimental.....	61
Figure III. 4. Image de Cellule de corrosion de type CEC/TH B70A050.....	62
Figure III. 5. Image de Cellule de corrosion.....	63

Figure III. 6. Image de l'électrode de calomel saturé.....	65
Figure III. 8. Suivi du potentiel-schéma [MIL 10].....	67
Figure III. 9. Première méthode de Stern.....	69
Figure III. 10. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [MIL 10].....	71
Figure II. 11. Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp} > E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp} < E_{corr}$) [MIL 10].....	72
Figure IV. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'alliage ASTM A106 dans la solution NS40 + Nitrites (NaNO_2) % 0,8000 0,5000.à différentes concentrations volumiques.....	76
Figure IV. 2. Image microscopique l'alliage ASTM A106 dans la solution de basse sans inhibiteur S40 / a : avant l'essai, b : après l'essai.....	76
Figure IV. 3. Image microscopique de l'alliage ASTM A106 dans la solution de basse avec une concentration de 35% de S40 / a : avant l'essai, b : après l'essai.....	77
Figure IV. 4. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de NS40 pour ASTM A106 après 2h d'immersion.....	77
Figure IV. 5. Tracé potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à 35% de concentrations volumiques (après 2h d'immersion).....	78
Figure IV. 6. Tracé potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à 40% de concentrations volumiques (après 2h d'immersion).....	79
Figure IV. 7. Tracés potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion).....	79
Figure IV. 8. Tracés potentiodynamiques pour ASTM A106 à température ambiante en milieu NS40 à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion).....	80
Figure IV. 9. Efficacité de l'inhibiteur NS40 pour ASTM A106 à température ambiante	82
Figure IV. 10. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques	82
Figure IV. 11. Tracés potentiodynamiques pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques à la température ambiante (après 2h d'immersion).....	83
Figure IV. 12. Courbes potentiodynamiques obtenues pour ASTM A106, 304L et 316L après	

2h d'immersion dans une solution 40% vol. NS40 à la température ambiante.....86

Figure IV. 13. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 40% NS40-
Influence de l'état de la surface: a. ASTM A106 et b. 304L.....89

Figure IV. 14. Evaluation de la courbe de polarisation dans 60% NS40- Influence de
l'état de la surface: ASTM A10690

Liste des tableaux

<i>Tableau 1.1: Caractéristiques techniques et thermodynamiques des différents systèmes de Refroidissement industriel.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau II - 1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées.....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau III.1. de composition en % des éléments d'addition.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau III.2. de composition en % des éléments d'addition.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau III.3 Méthode de décapage.....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III.4. Méthodes de dégraissage.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour ASTM A106 dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau 304L dans la solution NS40 à différentes concentrations volumiques.....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques déterminés pour les matériaux ASTM A106,304L et 316L dans la solution NS40 à une concentrations volumiques de40%.....</i>	<i>87</i>