

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun de Tiaret

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie Mécanique



MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie Mécanique

Parcours : Master

Spécialité : Construction Mécanique

Thème

Dégradation par corrosion et protection
des surfaces
métalliques des boulets de broyage.

Préparé par :

BOUREMEL Mohamed

BELFATMI Ali

Soutenu publiquement le : 19 / 07 / 2021, devant le jury composé de :

M. ATHMANI Houari	Maître Assistant "A"(Univ. Ibn Khaldoun)	Président
M. AISSAT Sahraoui	Maître de Conférences "A"(Univ. Ibn Khaldoun)	Examineur
M. El GURRI Mohamed	Maître de Conférences "A" (Univ. Ibn Khaldoun)	Examineur
M. SASSI Ahmed	Maître de Conférences "A" (Univ. Ibn Khaldoun)	Encadreur

Année universitaire : 2020 - 2021

DEDICACES

À

NOS CHERS PARENTS,

NOS FAMILLES,

NOS FRÈRES ET SŒURS,

NOS AMIS.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous remercions le Dieu, notre créateur de nous avoir donné le courage et la volonté pour terminer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à notre encadreur Monsieur SASSI Ahmed, qui a accepté de diriger ce projet, pour l'intérêt porté à notre travail, sa disponibilité, ses conseils précieux, et surtout sa patience.

Nos remerciements vont aux Enseignants qui ont pris le soin d'examiner le travail présenté dans ce mémoire.

Nous remercions également l'ensemble des membres du jury pour avoir examiné notre travail.

Nous tenons à présenter nos vifs remerciements aux personnes qui ont contribué à la préparation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Dédicace.....	I
Remerciement.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Nomenclature.....	xii
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Fabrication des boulets de broyage

1.1 Introduction.....	3
1.2. Principe de fabrication des boulets de broyage.....	3
1.3 Les fontes blanches.....	5
1.4 Appareils de fusion.....	6
1.4.1 Fours à induction de 5 tonnes.....	6
1.4.2 Caractéristique d'équipement.....	7
1.4.3 La charge métallique.....	7
1.4.4 Traitements du métal liquide.....	7
1.4.5 Décrassage.....	7
1.4.6 Moulage ensable.....	8
1.5 Procédé de moulage.....	8
1.6 Traitements thermiques réalisés sur les boulets de broyage.....	9
1.6.1 Relaxation des contraintes.....	9
1.6.2 Durcissement par trempe (déstabilisation de l'austénite).....	9
1.6.3 Revenu.....	10
1.6.4 Recuit d'adoucissement.....	10
1.7 Principe de fonctionnement d'un broyeur à boulets.....	11

CHAPITRE II

Généralités sur la Corrosion et la Protection des métaux

2.1 Introduction.....	14
2.2 Phénomène de Corrosion.....	14

2.2.1 Définition.....	14
2.2.2 Types de Corrosion.....	14
2.2.3 Facteurs de Corrosion.....	16
2.2.4 La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif.....	16
2.2.5 Formes de corrosion.....	17
2.2.6 Corrosion particulière rencontrées dans les installations pétrolières.....	19
2.2.6.1 Corrosion par CO ₂	19
2.2.6.2 Corrosion par H ₂ S.....	20
2.2.7 Corrosion par Bactéries.....	21
2.3 Protection contre la corrosion.....	22
2.3.1 Protection par revêtements.....	22
2.3.2 Protection par inhibiteurs.....	23
2.4 Protection par inhibiteurs.....	24
2.4.1 Définition d'un inhibiteur.....	24
2.4.2 Fonctions essentielles.....	24
2.4.3 Classification des inhibiteurs.....	25
2.4.3.1 Par domaine d'application.....	25
2.4.3.2 Par réaction électrochimique partielle.....	26
2.4.3.3 Par mécanisme réactionnel.....	26
2.4.3.4 Propriétés.....	27
2.4.3.5 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	27
2.4.3.6 Nature des inhibiteurs.....	28
2.4.3.7 Choix d'un inhibiteur.....	29

Chapitre 3

Protection des surfaces métalliques par action d'inhibiteurs

3.1 Introduction.....	31
3.2. Méthode électrochimique.....	32
3.2.1 Mesure du potentiel de corrosion.....	32
3.2.2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.....	33
3.2.3 le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.....	34
3.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34
3.3 Méthode Gravimétrique.....	35
3.4 Technique expérimentale.....	35
3.4.1 Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	35

3.4.2 : composition chimique de l'acier utilisé.....	36
3.4.3 Les milieux de travail	36
3.4.4 Résultats expérimentaux.....	36
3.5 Conclusion.....	45
Conclusion générale.....	47



Liste des figures et des tableaux

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Boulets de broyage	3
Figure 1.2. Moules en sable à vert pour boulets de broyage	4
Figure 1.3a. Plaque modèle supérieure	5
Figure 1.3b. Plaque modèle inférieure	5
Figure. 1.4 : Schéma descriptif d'un four à induction à creuset	6
Figure 1.5. Dureté et résistance à la traction d'une fonte modérément alliée trempée et revenue	10
Figure 1.6. Broyeur à boulets	11
Figure 2- 1: Pile de corrosion fer-platine en milieu acide, dissolution du fer et réduction des protons sur le platine.	15
Figure 2- 2: Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal .	17
Figure 2- 3 :les types de Corrosion souvent rencontrés	19
Figure 2.4: Classement des inhibiteurs de corrosion;	25
Figure 3.1:Schéma du dispositif pour le trace d'un courbe $i=f(E)$ en mode potentiostatique	33
Figure 3.2: Profil d'une courbe de polarisation	34
Figure 3.3: Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu aqueux	38
Figure 3.4: Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu acide	39
Figure 3.5: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu aqueux (voir tab.3. 4)	40
Figure 3.6: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu acide (voir tab.3.5)	41
Figure 3.7: Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu aqueux avec inhibiteur	42
Figure 3.8: Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu acide avec inhibiteur	43

Figure 3.9: Efficacité de l'inhibiteur à différentes températures en milieu acide et milieu aqueux	44
Figure 3.10: Efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps en milieux aqueux et acide Pour une concentration en inhibiteur de 0.005M	45

LISTE DES TABLEAUX

Tab1.1 : Caractéristiques des boulets de broyage	4
Tab2.1: Les principaux facteurs de corrosion	16
Tab 3.1 : Composition de l'acier utilisé pour la fabrication des boulets	36
Tab 3.2 : Echantillon plongé dans la solution légèrement acidifiée pendant 16 heures (perte de masse en fonction de la concentration en inhibiteur)	36
Tab 3.3 : échantillon plongé dans l'eau distillée pendant une durée de 04jours	37
Tab 3. 4 Taux d'efficacité d'un inhibiteur en fonction de sa concentration en milieu acide (H ₂ SO ₄) pendant 16 h	37
Tab 3. 5 Taux d'efficacité d'un inhibiteur en fonction de sa concentration en milieu aqueux pendant 4j	38
Tab 3.6 Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu aqueux	38
Tab 3. 7 Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu acide	39
Tab 3. 8 Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu aqueux (voir tab.3. 4)	40
Tab 3. 9 Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu acide (voir tab.3.5)	40
Tab 3. 10 Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu aqueux avec inhibiteur	41
Tab 3. 11 Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu acide avec inhibiteur	42
Tab 3. 12 Efficacité de l'inhibiteur à différentes température en milieu aqueux (à 20°C et pour une concentration en inhibiteur de 0,005M l'efficacité est meilleure)	43
Tab 3. 13 Efficacité de l'inhibiteur à différentes températures en milieu acide	43

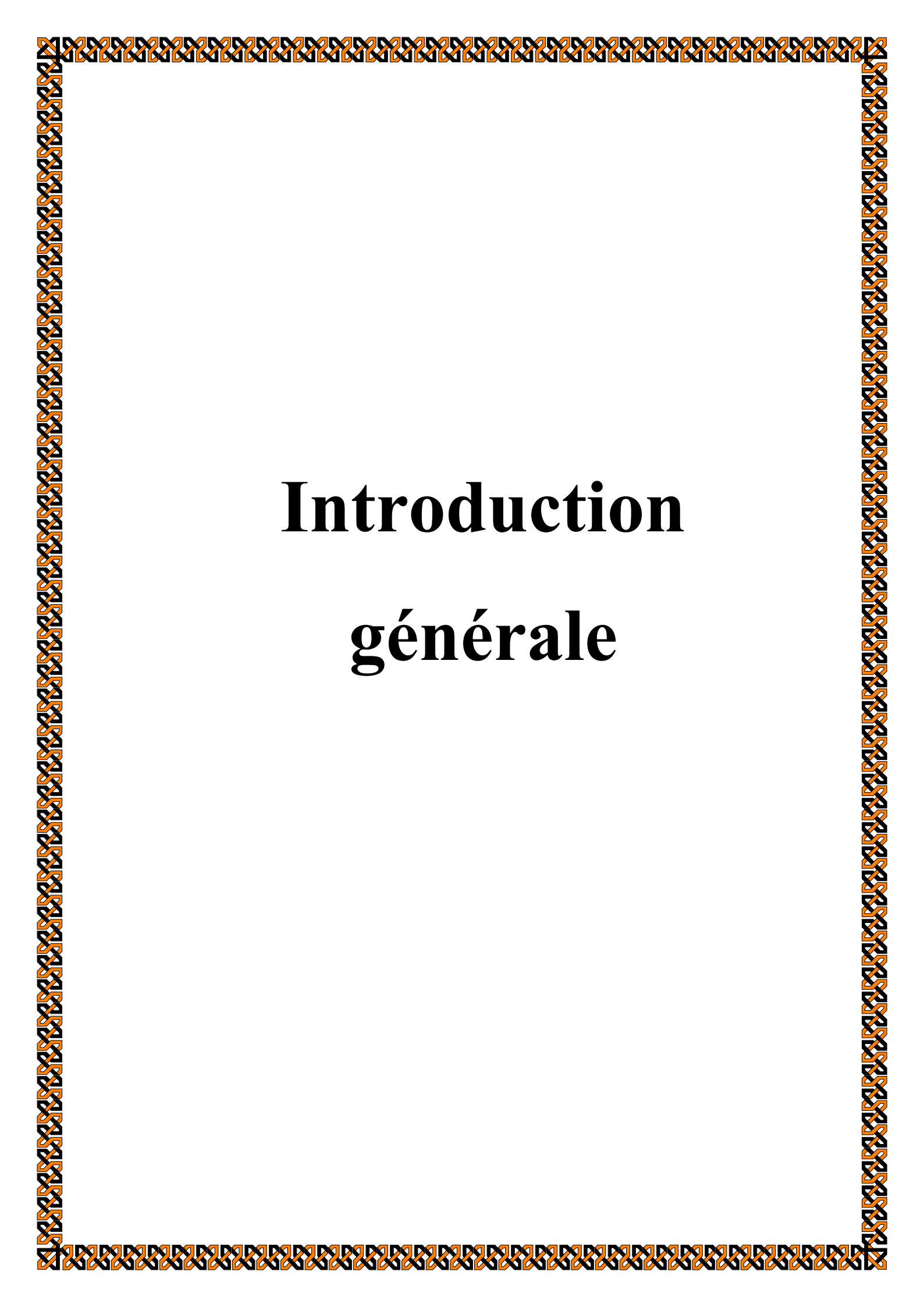
Tab.3.14 Efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps en milieux aqueux et acide Pour une concentration en inhibiteur de 0.005M	44
---	----



Nomenclatures

Nomenclatures

CO ₂	dioxyde de carbone [-]
(CO ₃) ⁻²	Carbonate [-]
Fe ₃ C	Carbure de fer [-]
Fe ³⁺	Ferrite [-]
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène [-]
H ₂ CO ₃	L'acide carbonique [-]
H ₂ H	Hydrogène sulfide [-]
NH ₃	Amminé [-]
H ₂	Dihydrogène [-]
S	Soufre [-]



Introduction

générale

Introduction générale

Le boulet de broyage est une pièce maîtresse dans les industries du ciment, il est utilisé pour transformer la roche en fines particules dont le calibre est inférieur au millimètre.

La surface métallique de cette pièce exposée au phénomène de corrosion dans des milieux humides ou acidifiée pour cela il faut protéger ces surfaces métalliques.

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont par fois à l'origine d'accidents corporelles.

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.


Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion du métal exposé.

L'objectif de notre travail c'est déterminer l'efficacité d'inhibiteur de benzoate de sodium et la concentration minimale efficace pour la protection des surfaces métalliques des boulets de broyage.

Notre mémoire se compose de trois chapitres : dans le premier chapitre, nous avons présenté le procédé de fabrication des boulets de broyage

Dans le second chapitre, nous avons traité les différents types de corrosion ainsi que les méthodes de protection en insistant sur la protection par inhibiteur qui est le thème principal de notre travail.

Le dernier chapitre a été consacré à la méthode de protection par inhibiteur dans laquelle, nous avons adopté la technique gravimétrique.



Chapitre I:

Fabrication des boulets

de broyage

1.1. Introduction

Le boulet de broyage est une pièce maitresse dans les industries de ciment, il est utilisé pour transformer la roche en fines dont le calibre est inférieur au millimètre (dimensions moyennes sont de 15 microns).

Cette pièce (boulet) subit des usures très fréquentes voire même la casse. Elle est soumise à l'action des produits abrasifs tels que la roche et le blindage du broyeur ainsi que les boulets entre eux-mêmes.

Elle doit répondre aux exigences suivantes :

- très bonne résistance aux suivantes ;
- très bonne résistance à l'abrasion ;
- très bonne résistance aux chocs.

Le critère important est la durée de vie utile du boulet de broyage (capacité du boulet à résister aux pertes de masse provoquée par abrasion). La durée de vie peut être limitée par l'aptitude du boulet de broyage à supporter, sans rupture, les chocs mécaniques répétés. Si les chocs mécaniques ne jouent pas un rôle important, la durée de vie du boulet dépend de sa capacité à résister à l'action des produits abrasifs avec un minimum de perte de métal [1].

1.2. Principe de fabrication des boulets de broyage

Les boulets de broyage (figure I.1) sont coulés en fonte blanche. Cette dernière est élaborée dans des fours à induction à haute fréquence à 1600°C. La fonte liquide ainsi préparée, est reçue dans des poches de fonderie à 1500°C, garnis de briques réfractaires.



Figure 1.1 Boulets de broyage

Les poches, sont vidées dans des moules en sable à vert confectionnés au préalable et destinés à la réalisation des boulets de broyage (figure I.2). Ces pièces sont fabriquées avec différents diamètres qui varient entre 20mm et 120mm. Le tableau I.1 donne quelques caractéristiques concernant les boulets de broyage

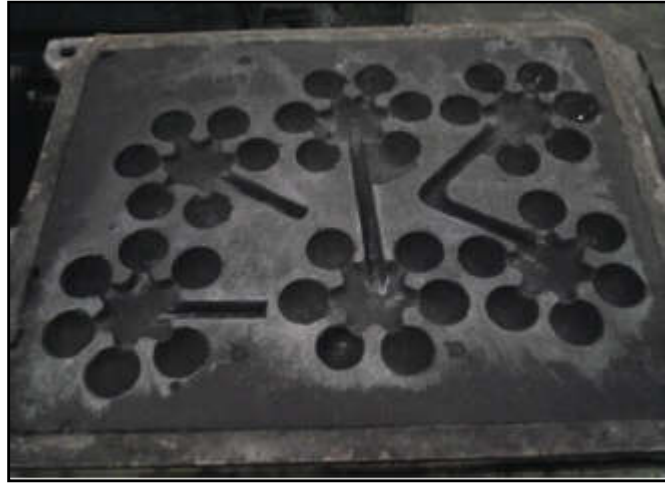


Figure 1.2 Moules en sable à vert pour boulets de broyage

Les boulets fabriqué avec des différent Caractéristiques et ils représenté dans le tableau suivant

Tab 1.1 Caractéristiques des boulets de broyage

Diamètre (mm)	Poids (kg/pcs)	Surface (cm ²)	Ecart moyen admissible de la sphéricité
20	0.033	12.57	0.6
25	0.064	19.64	0.75
30	0.111	28.27	0.9
40	0.264	50.27	1.2
50	0.514	78.54	1.0
60	0.888	113.10	1.2
70	1.410	153.94	1.4
80	2.105	201.06	1.6
90	2.999	254.47	1.8
100	4.111	314.16	/
120	8.029	490.87	/

Ces moules sont confectionnés à l'aide de plaques modèles simple face, en alliage d'aluminium, où les deux moitiés des boulets sont fixées sur deux plaques indépendantes (figures 1.3a et 1.3b), qui permettent de mouler séparément le châssis inférieur et le châssis supérieur. On assemble

ensuite les deux châssis et l'on coule les boulets. La juxtaposition parfaite des deux châssis est assurée par des goujons de centrage.



Figure 1.3a Plaque modèle supérieure



Figure 1.3b. Plaque modèle inférieure.

1.3 Les fontes blanches

Contrairement aux fontes grises, les fontes blanches sont obtenues à partir de minerais de fer pauvres en silicium mais riche en manganèse. Les fontes blanches sont très dures et cassante et se prêtent mal au moulage. Elles servent surtout de matière première pour la fabrication de l'acier par décarburation dans des fours spéciaux. Des traitements thermiques de la fonte blanche (chauffage et refroidissement lent) permettent de décomposer le carbure de fer en nodules fins de graphite, ce qui rend la fonte blanche plus apte au façonnage [2].

Le carbone se trouve sous forme de carbure de fer (Fe_3C). Possédant une bonne coulabilité, et un aspect blanc brillant, la fonte blanche est principalement utilisée pour les pièces d'aspect, les pièces d'usure.[3]

A) Propriétés des fontes blanches

Les fontes blanches représentent certaines propriétés, qui sont :

- Module d'Young inférieur à l'acier (environ 100 GPa)
- Limite élastique moyenne (entre 200 et 400 MPa)
- Grande dureté
- Résilience faible
- Faible allongement à la rupture
- Bonne coulabilité (Température de fusion entre 1100 et 1200°C) [4].

B) Utilisations des fontes blanches

Les fontes blanches sont utilisées dans plusieurs domaines, parmi lesquels :

- Pièces destinées à l'usure abrasive
- Boulet de broyeurs
- Mâchoires de concasseurs
- Plaques d'usure [4].

1.4 Appareils de fusion

1.4.1 Fours à induction de 5 tonnes

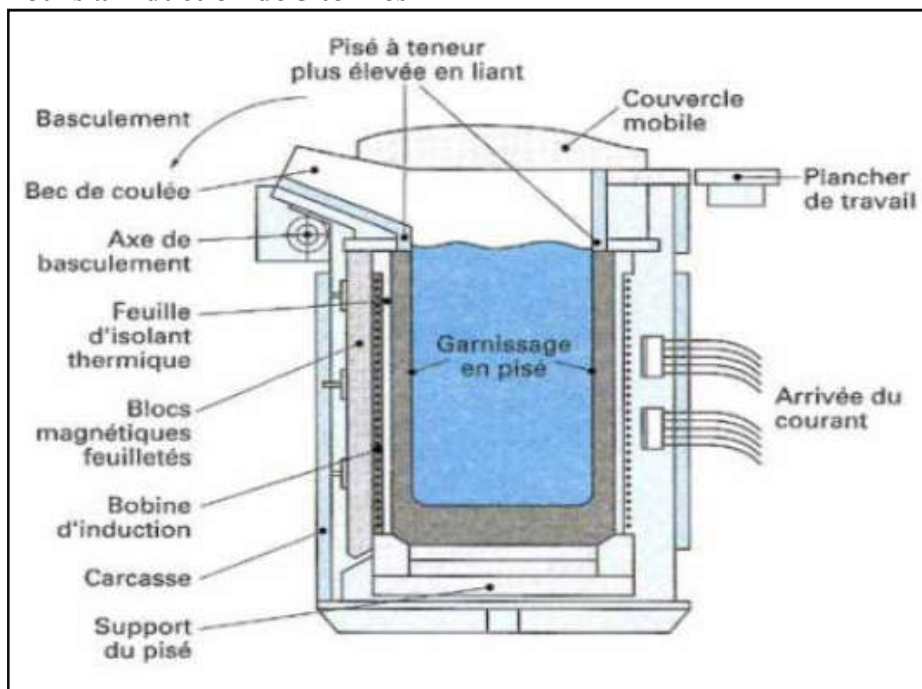


Figure 1.4 : Schéma descriptif d'un four à induction à creuset

1.4.2 Caractéristique d'équipement

- Masse nominale d'emploi 5 T.
- Rendement de transformation 1500 KVA.
- Gamme de tension 127 – 210 kV.
- Consommation d'eau réfrigérante 7 m³/h.
- Consommation spécifique d'énergie 470 kWh/to.
- La durée de fusion 90 à 180 min
- Rendement de fusion nominal référé à 1650 C° près de 4 t/h.

1.4.3 La charge métallique

La qualité de la fonte dépend fortement des matières premières utilisées. La charge métallique à fondre est constituée habituellement de :

- Des fontes neuves,
- Des ferrailles calibrées,
- Des paquets de chutes de tôles,
- Des bocages ou chutes de pièces de fontes diverses,
- Des retours de fabrication (descentes et jets de coulée, pièces rebutées en fonderie ou à l'usinage...),[5]

1.4.4 Traitements du métal liquide

Après fusion, il est nécessaire de traiter le métal liquide pour le débarrasser des crasses qui surnagent à la surface, l'affiner et améliorer ses caractéristiques avant de le couler dans les moules.

Ces traitements peuvent se faire directement dans le four, l'élimination des composants indésirables étant effectuée par partage entre deux phases (métal et laitier) par exemple le sulfure de Mg.

Après la fusion de tout la charge métallique, nous analyse les composants chimiques, puis nous corrigeons le résultat en ajoutant le Minerai du fer afin de réduire la proportion d'éléments ou d'augmenter la proportion d'un élément en ajoutant les Ferro alliage par exemple FeMn ;FeSi; FeCrEts.[5]

1.4.5 Décrassage

C'est une opération commune à tous les modes d'élaboration et à tous les métaux et alliages qui a pour but de débarrasser le métal liquide de toutes les scories qui ont décanté et qui seraient source de défauts dans les pièces.

Pour décrasser le métal liquide, on utilise différents produits (fondants à base de chaux, spath

fluor, ou dérivés), pour fluidifier les impuretés qui proviennent des charges métalliques, des retours (sable sur les jets, descentes de coulée...), etc., que l'on élimine par raclage sur la surface du bain, à l'aide de raclettes.

Le décrassage, en éliminant les impuretés du métal liquide est un facteur prépondérant pour la qualité des pièces coulées. Il doit être fait très soigneusement, à chacune des étapes du processus d'élaboration du métal ; au four de fusion, à la poche, et au moment de la coulée dans le moule. [5]

1.4.6 Moulage ensable

Le moulage en sable consiste à couler le métal en fusion dans l'empreinte du moule en sable, réalisée d'après un modèle ayant la forme de la pièce à obtenir. Le moulage ensable est le procédé le plus ancien et convient presque pour tous les métaux et alliages de moulage. Il s'adapte bien aux petites séries de production et surtout pour les pièces de grandes dimensions. .[5]

1.5 Procédé de moulage

- Le sable à mouler se compose du sable de remplissage à base de vieux sable et bentonite.
- La compression de sable de moulage s'effectue de manières mécaniques par secousses et pression.

a. La coulée

Le remplissage de l'empreinte est réalisé par une descente de coulée d'environ 20 à 120 mm de diamètre qui est fixée à proximité d'un des quatre sommets à une distance de 150 à 200 mm du bord de l'empreinte.

b. Décochage

On commence le décochage de la pièce, seulement lorsque la température est assez basse, c'est à dire, lorsque la pièce est totalement solidifiée.

Le système de coulée et, éventuellement la masselotte, sont séparés de la pièce à l'aide d'un marteau sans détérioration de cette dernière.

c. Dessablage

L'opération de dessablage est nécessaire, afin de débarrasser la pièce du sable qui adhère à ses surfaces. Au contact du sable froid, le métal se refroidit rapidement et sa surface extérieure est enrobée de grains de sable, on procède le plus souvent par décalaminage par sable (choc au sable siliceux bien sec) ou grenailage par acier projeté au moyen d'un jet d'air comprimé.

d. Ebarbage

Ici les pièces réparties en deux. L'un valable à l'expédition et l'autre non valable pour le recyclage et l'ébarbage consiste à éliminer le talon de coulée, les bavures aux joints, les picots de trous de coulée et les rugosités, on l'exécute le plus souvent à la meule.

1.6 Traitements thermiques réalisés sur les boulets de broyage

Par traitement thermique, on désigne toute opération faite à chaud et destinée à modifier la microstructure d'un métal pour lui donner de nouvelles caractéristiques. Pour les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés, certains traitements sont quasi obligatoires pour obtenir une performance optimale. Ces traitements sont la trempe et le revenu. Ils permettent de modifier et d'ajuster les propriétés mécaniques de l'acier: limite élasticité, résistance à la traction, ténacité, dureté et résilience aux besoins de l'utilisation. D'autres traitements, normalement désignés comme recuits, visent à amener le métal vers un équilibre structural et mécanique. Ils ont donc pour but de faire disparaître les états hors équilibre résultant des traitements antérieurs, thermiques ou mécaniques.

On applique généralement aux fontes blanches au chrome-molybdène, les traitements thermiques suivants :

1.6.1 Relaxation des contraintes

Les pièces moulées en fonte au chrome-molybdène, après coulée et refroidissement, peuvent subir des contraintes internes non négligeables. L'importance de ces contraintes dépend de la forme et des dimensions de la pièce, de la technique de coulée et de la nature du moule. Celles-ci risquent de réduire la capacité de charge des pièces, leur résistance mécanique, de provoquer certaines déformations, notamment après usinage, et, à la limite d'amorcer des criques.

Le traitement de détente des pièces en fonte blanche au chrome-molybdène utilisées à l'état brut de coulée est effectué à une température comprise entre 200 et 260°C, suivi d'un refroidissement contrôlé au four jusqu'à une température suffisamment basse.

1.6.2 Durcissement par trempe (déstabilisation de l'austénite)

Les caractéristiques mécaniques des fontes blanches au chrome-molybdène obtenues après coulée, peuvent être améliorées par un durcissement par trempe. Ce traitement a pour but la formation d'une matrice dure de martensite par suppression de la transformation normale de l'austénite en perlite au cours du refroidissement.

Le traitement de déstabilisation de l'austénite consiste à maintenir les pièces à des températures élevées comprises entre 950°C et 1050°C, pour favoriser la précipitation des carbures dans

l'austénite, suivi d'un refroidissement assez rapide. Les duretés correspondantes, atteignent facilement 650 à 800 HB.

Le refroidissement s'effectue le plus souvent par immersion de la pièce dans l'eau ou dans l'huile (risque de fissures) ou en utilisant de l'air soufflé.

1.6.3 Revenu

Les fontes au chrome-molybdène sont généralement soumises à un revenu après le traitement de durcissement par trempe, c'est à dire qu'elles sont chauffées à nouveau, mais cette fois à des températures inférieures au point de transformation. Le revenu adoucit la martensite, atténue les contraintes résiduelles, réduit les risques de criquage, décompose l'austénite résiduelle, et réduit la fragilité.

Le traitement de détente consiste à maintenir la pièce à 200°C pendant 4 à 8 heures, suivi d'un refroidissement à l'air calme ou au four [6].

La figure I.5, montre un exemple de la variation de la dureté et de la résistance à la traction d'une fonte modérément alliée trempée et revenue.

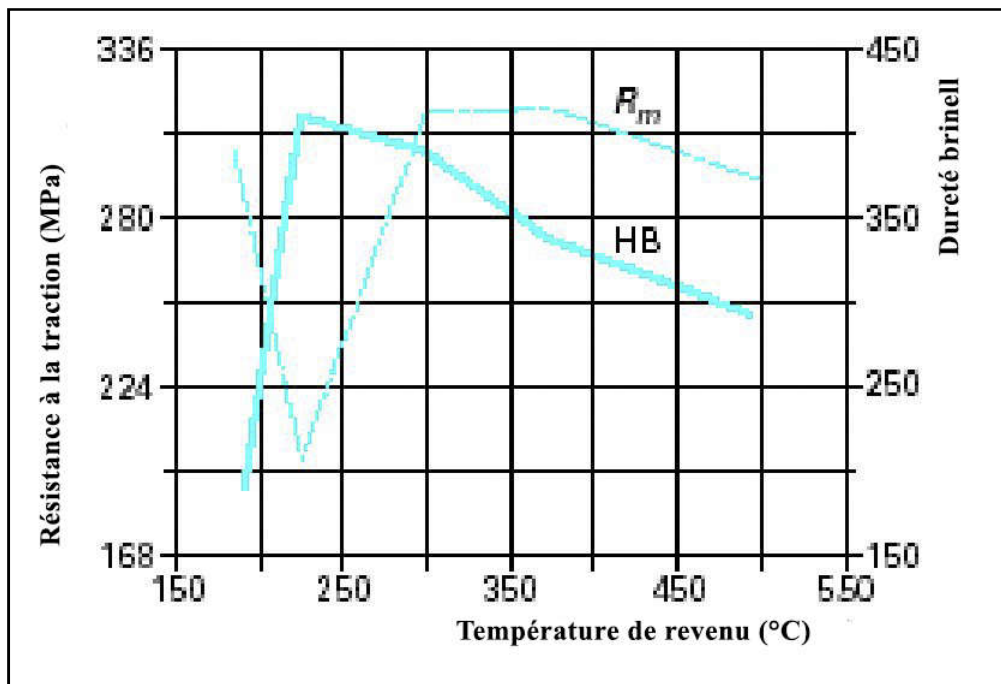


Figure 1.5 Dureté et résistance à la traction d'une fonte modérément alliée trempée et revenue [7].

1.6.4 Recuit d'adoucissement

Le recuit d'adoucissement des pièces en fonte au chrome-molybdène consiste à les maintenir à une température comprise entre 955°C et 1010°C pendant un temps déterminé, puis à les refroidir lentement au four ou à l'air calme, avec au besoin maintien dans le domaine des températures comprises entre 600 et 760°C.

Ce traitement modifie la structure de la fonte par décomposition de l'austénite, qui se transforme en perlite ou en ferrite, ou le plus souvent, en ces deux constituants, juxtaposés et en proportions variables suivant la vitesse de refroidissement. Cette modification s'accompagne d'une amélioration de l'usinabilité et d'une atténuation des contraintes internes mais aussi d'une diminution des caractéristiques mécaniques de la fonte (dureté par exemple).

1.7 Principe de fonctionnement d'un broyeur à boulets

Le boulet de broyage développé et commercialisé par la fonderie de Tiaret (ALFET - Tiaret) est une pièce maîtresse dans les industries de ciment, il est utilisé pour transformer la roche en fines dans des broyeurs à boulets (figure I.6).

Un broyeur à boulets est un cylindre en rotation contenant des boulets, qui agissent comme des médias de meulage. Il est monté horizontalement, et est contrôlé par une roue dentée extérieure. Le matériau à broyer est mis dans le baril cylindrique, qui tourne à une vitesse comprise entre 4 et 20 tours par minute, Plus le diamètre de l'appareil cylindrique est large, plus la vitesse de rotation est lente. La rotation produit des forces centrifuges qui soulèvent les boulets à une hauteur donnée, et les font tomber dans le cylindre et sur le matériau pour être broyé. Le produit est mélangé et broyé en poudre par le média de meulage à la suite de la rotation. Si la vitesse du moulin est trop grande, le cylindre agira comme une centrifugeuse, ce qui permet aux boulets de rester sur le périmètre du moulin au lieu de retomber. Le moment où un broyeur à boulets agit comme une centrifugeuse est appelée la «vitesse critique». La vitesse de fonctionnement du broyeur à boulets est généralement comprise entre 65% et 75% de la vitesse critique [8].

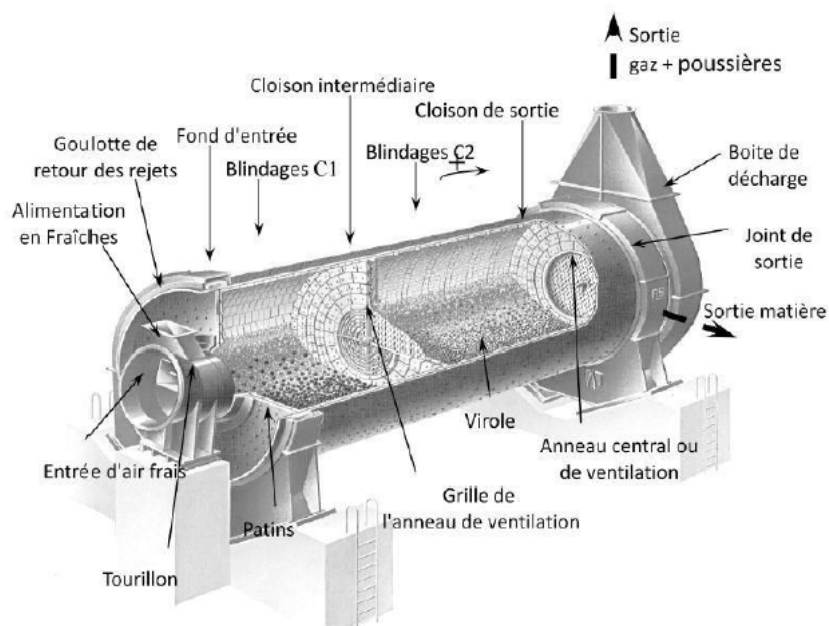


Figure 1.6 Broyeur à boulets

Cette pièce subie des usures très fréquentes, voire même la casse, elle est soumise à l'action des produits abrasifs, tels que la roche, le blindage du broyeur ainsi que les boulets entre eux mêmes.

Les boulets de broyage sont fabriqués en fontes blanches alliées au chrome et au molybdène. Ces fontes assurent de nombreuses et importantes performances nettement supérieures à celles des fontes courantes pour des applications demandant une résistance à l'usure par abrasion élevée.

Ces types de fontes ne contiennent pas de graphite. La majeure partie du carbone est présente sous la forme de carbure de fer (cémentite). La prédominance des carbures dans leur microstructure leur donnent la dureté élevée qui est nécessaire pour concasser ou broyer les autres matériaux sans qu'elles soient dégradées elles-mêmes, mais les rendent plus fragiles et inusinables par les procédés normaux d'usinage.



CHAPITRE II

Généralités sur la Corrosion et la Protection des métaux

2.1 Introduction

La corrosion métallique est le phénomène suivant lesquelles métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc., plus stables dans le milieu environnant [9]. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique. La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, inter granulaire, par fissuration etc. [9].

2.2 Phénomène de Corrosion

2.2.1 Définition

La corrosion est une réaction inter faciale irréversible d'un matériau, avec un agent corrosif de son environnement (milieu corrosif), qui implique une consommation du métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif [10]

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue par réaction chimique avec l'environnement, cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible [11].

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde

2.2.2 Types de Corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en quatre grands types

2.2.2.1 La corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

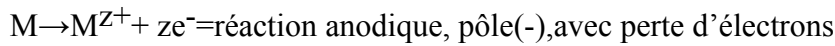
2.2.2.2 La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

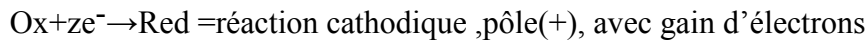
La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont: la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique», la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».[12]

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

➤ **Une réaction d'oxydation:**



➤ **Une réaction de réduction:**



Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé **courant de corrosion**. [13]

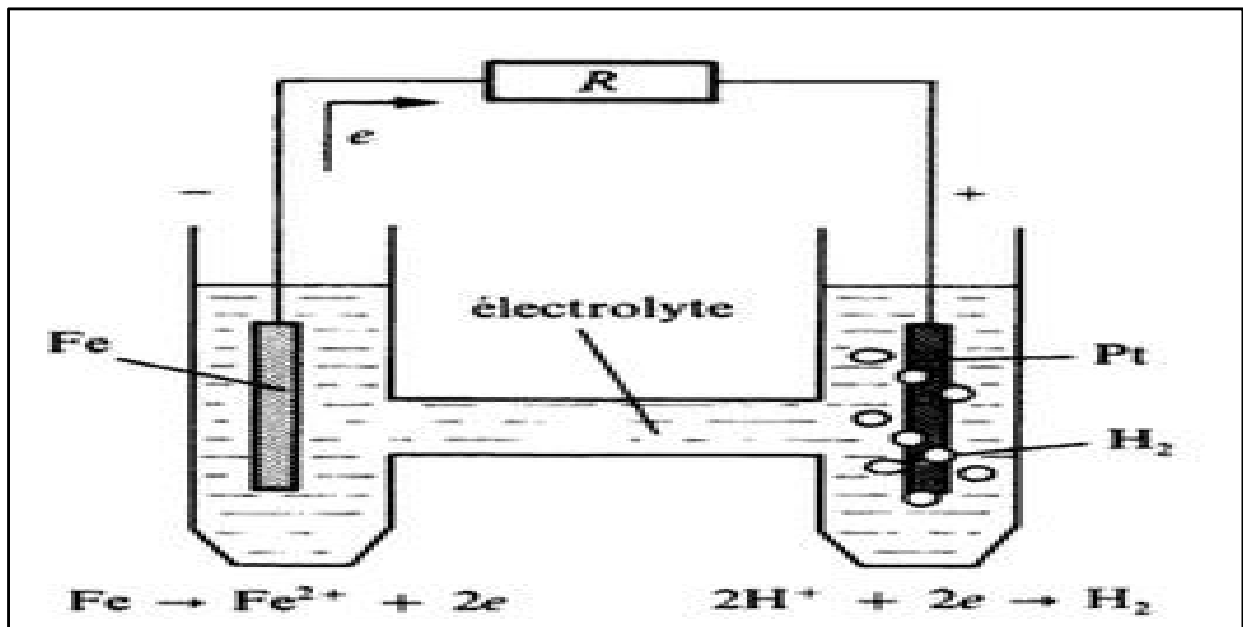


Figure 2.1: Pile de corrosion fer-platine en milieu acide, dissolution du fer et réduction des protons sur le platine.

2.2.2.3 **La corrosion bactérienne :**

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [14]. Dans le domaine pétrolier, il s'agit toujours de la corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie. Ces bactéries transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer [15].

2.2.2.4 La corrosion érosion

Ce type de corrosion est produit par le mouvement du fluide sur la surface d'un métal [16].

2.2.3 Facteurs de Corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 2.1).

Tab 2.1: Les principaux facteurs de corrosion [17].

Factures du milieu corrosive	Factures métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps exposition.
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • PH du milieu • Température • Pression 	Composition chimique de l'alliage <ul style="list-style-type: none"> • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique les éléments d'addition 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs. Formation de dépôts e corrosion

2.2.4 La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif

Elle dépend de :

2.2.4.1 Effet de la température

Accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport.

2.2.4.2 Effet de l'acidité

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

2.2.4.3 Régime hydrodynamique

Hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

2.2.4.4 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. [18]

2.2.5 Formes de corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée [19].

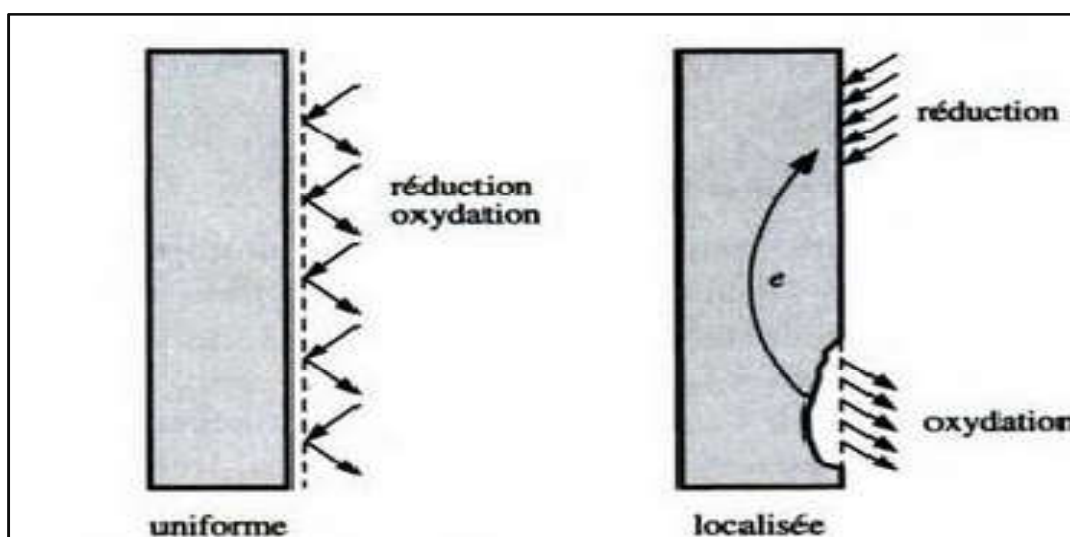


Figure 2.2: Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal .

2.2.5.1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

2.2.5.2 Corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir :

✓ **Corrosion par piqûre :**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

✓ **Corrosion inter granulaire :**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.

✓ **Corrosion par crevasse :**

Appelée aussi corrosion cavernueuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

✓ **Corrosion galvanique :**

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents immergés dans la solution. Il est largement indépendant des données métalliques des matériaux. La polarisation des surfaces par couplage galvanique a pour but d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (anode).

✓ **Corrosion et dissolution sélective :**

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

✓ **Corrosion par frottement :**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

✓ **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [20].

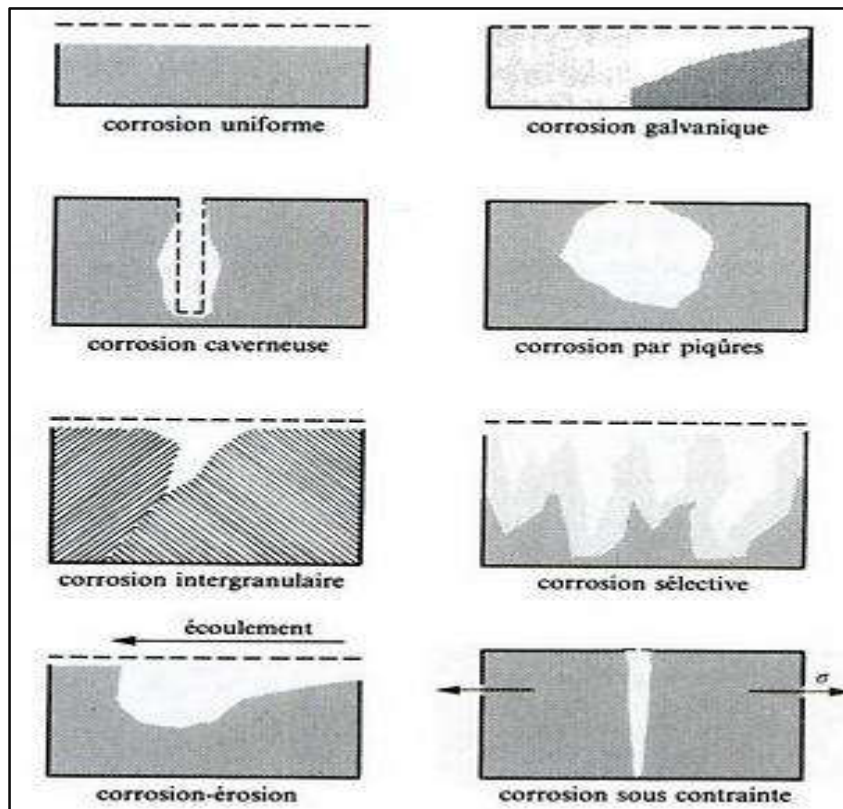


Figure 2.3 : les types de Corrosion souvent rencontrés .

2.2.6 Corrosion particulière rencontrées dans les installations pétrolières

2.2.6.1 Corrosion par CO₂

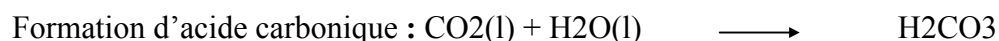
➤ Equipements concernés par la corrosion par le CO₂ :

Comme le CO₂ est un gaz acide présent dans les chantiers pétroliers en quantité plus ou moins importante, cette corrosion concerne tous les équipements de production pétrolière pour les quels il peut y avoir contact d'eau libre contenant de l'acide carbonique avec les aciers au carbone et faiblement alliés : on peut citer les tubings de puits, séparateur, pipeline...etc. [21].

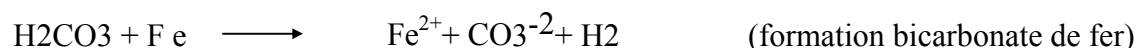
➤ Mécanismes et paramètres influant sur la corrosion par CO₂ :

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau conduit à plusieurs formes de corrosion d'aciers au carbone et faiblement alliés : corrosion généralisée ainsi que trois variantes de corrosion localisée qui sont la corrosion par piqure et la corrosion localisée provoquée par des turbulences hydrodynamiques. La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau conduit à la formation d'acide carbonique qui réagit avec avec les aciers au carbone et faiblement alliés pour former des carbonates et hydrogencarbonates de fer :





Réaction de corrosion du fer :



2.2.6.2 Corrosion par H₂S :

➤ **Equipements concernés par la corrosion par le H₂S :**

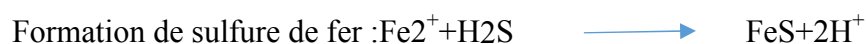
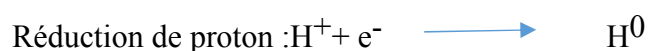
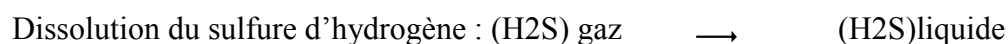
Au même titre que le CO₂, le sulfure d'hydrogène est gaz acide facilement soluble dans l'eau. En solution aqueuse, la corrosivité de l'H₂S vis-à-vis des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés est très proche de celle du CO₂. Mais, l'H₂S possède une caractéristique supplémentaire : il favorise fortement l'absorption d'hydrogène dans les aciers et peut conduire à des problèmes de fissuration par fragilisation par l'hydrogène.

Comme l'H₂S est un gaz acide présent dans de nombreux champs pétroliers, ces formes de corrosion concernent tous les équipements de production pétrolière pour lesquels il peut y avoir contact d'eau libre contenant du sulfure d'hydrogène avec les aciers au carbone et faiblement alliés : on peut citer les tubings de puits, tête de puits, tuyauteries, appareils à pression (séparateurs), pipelines, pompes.

➤ **Mécanismes et paramètres influant sur la corrosion par H₂S :**

Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré qui provient à la fois du brut mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés soufrés. Cette corrosion est essentiellement fonction de la concentration en H₂S et de la température, mais elle est indépendante de la pression [22].

L'eau la corrosion par H₂S est provoquée selon le mécanisme suivant :



Néanmoins, le risque majeur en présence d'H₂S n'est pas la corrosion uniforme, mais les différentes formes de fissuration par fragilisation par l'hydrogène. Suite à la réaction de réduction de proton, l'hydrogène atomique peut suivre deux voies distinctes :

- Soit réagir avec un autre atome d'hydrogène pour former une molécule de dihydrogène (H₂) en solution,
- Soit pénétrer dans le métal sous forme d'hydrogène absorbé.

Ces deux réactions se produisent en surface de métal et font intervenir des intermédiaires adsorbés.

En présence H₂S, l'équilibre entre deux réactions (recombinaison et absorption) est fortement déplacé au profit de l'absorption. Le mécanisme précis n'est pas clairement établi : certains auteurs considèrent que l'H₂S adsorbé en surface de l'acier joue un rôle de poison à la recombinaison de l'hydrogène, favorisant la réaction de chargement ; d'autres auteurs évoquent un mécanisme de chargement direct de l'hydrogène depuis la solution vers le métal, par l'intermédiaire de l'H₂S adsorbé. Quel que soit le mécanisme exact, on retiendra que la présence d'H₂S favorise le chargement en hydrogène atomique dans le métal, entraînant des problèmes très spécifiques de fragilisation qui peuvent conduire à la fissuration. Ces modes de défaillance constituent le principe de risque en milieu H₂S [23].

2.2.7 Corrosion par Bactéries :

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés :

ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal [24].

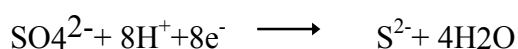
Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

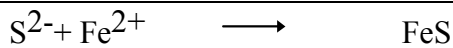
Les bactéries aérobies capables d'oxyder soufre selon la réaction suivant :



b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe²⁺ aux anodes.



c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [25].

2.3 Protection contre la corrosion :

2.3.1 Protection par revêtements :

2.3.1.1 Revêtement métallique :

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 :

A) 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 .

B) 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.

2.3.1.2 Revêtement inorganiques non métalliques :

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat. Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (phosphatation, anodisation et chromisations), tandis que les couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat (émaillage, etc.), la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat.

2.3.1.3 Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- Les revêtements polymériques,
- Les peintures et vernis.

Les revêtements polymériques sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc. Leur efficacité dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts.

Les peintures constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plus part des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures [26].

2.3.2 Protection électrochimique

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 un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection[27]:

- La protection cathodique .
- La protection anodique.

2.3.2.1 La protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service.

Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle;
- la protection par courant imposé.

➤ **Protection par anode sacrificielle**

L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode, donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieure à celui du métal que l'on veut préserver. δa f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle.

➤ **Protection parcourant imposé**

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la F_e moule courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur)[27].

2.3.2.2 La protection anodique

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passive}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité découvrant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour le quel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité. La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [28].

2.4 Protection par inhibiteurs :

2.4.1 Définition d'un inhibiteur :

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

2.4.2 Fonctions essentielles :

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce

milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [29].

2.4.3 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

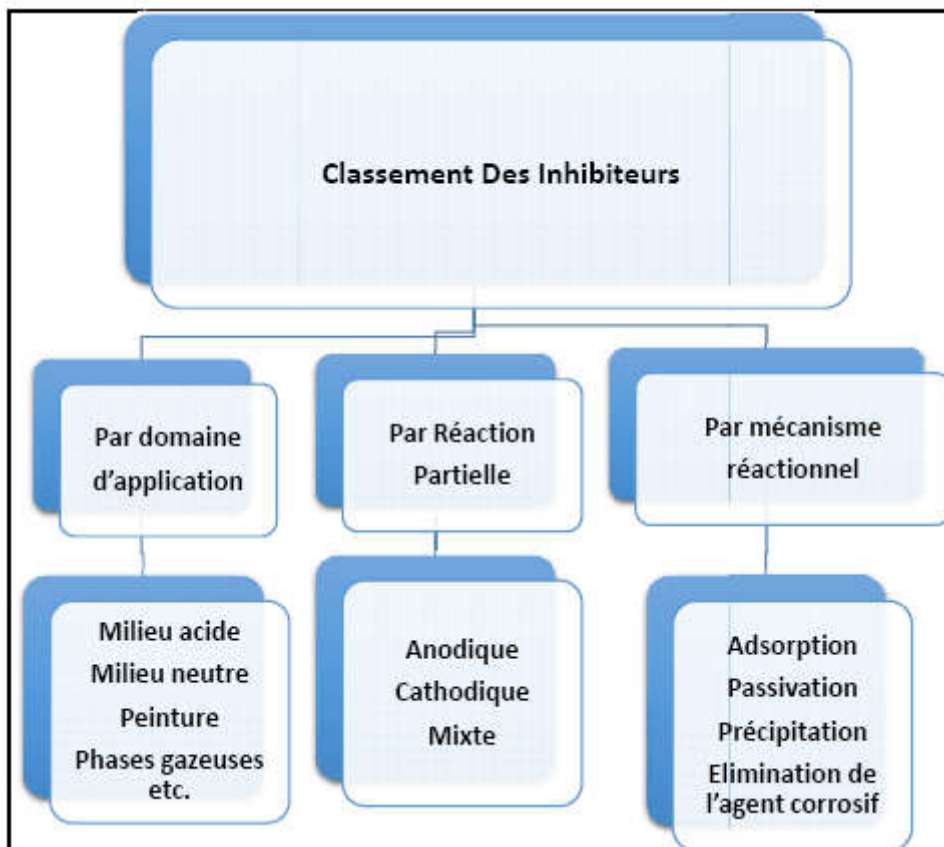


Figure 2.4: Classement des inhibiteurs de corrosion.

2.4.3.1 Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les Inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque

chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

2.4.3.2 Par réaction électrochimique partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

➤ **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH⁻ sur les cathodes.

➤ **Les inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion.

2.4.3.3 Par mécanisme réactionnel :

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- par adsorption, par passivation.
- par précipitation d'un film.
- par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par

précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

2.4.3.4 Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire :
durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsque il est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.).

2.4.3.5 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste en coreassez mal connu. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés.

En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal+ solution) en présence duquel il se trouvera.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial :
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion :
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins :

- La stabilisation de films d'oxyde protecteurs (anodiques) par les nitrites, chromates, silicates, phosphates, borates ...etc.
- La participation aux réactions d'électrode en jouant le rôle de « catalyseur »,
- Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que :

- ✓ La température: l'adsorption décroît quand la température augmente.
- ✓ Le pH du milieu.
- ✓ La concentration en inhibiteur.

2.4.3.6 Nature des inhibiteurs:

➤ Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition ...etc. Selon la nature de l'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes:

- Les composés azotés: Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc.). En plus de leurs rôles importants par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action film ante à la surface du métal et l'hydrophilisation de la surface du métal.

- Les composés soufrés : Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée.

L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

- Les composés oxygénés : Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment.

➤ **Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :**

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO ($x=1, 2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (Phosphates et poly phosphates, Phosphorâtes, sels de zinc...etc.).

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu.

2.4.3.7 Choix d'un inhibiteur :

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils. Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates ... etc. [28].



Chapitre III
Protection des
surfaces métalliques
par action
d'inhibiteurs

3.1 Introduction

Presque la totalité des métaux et alliages placés dans des environnements variés sont affectés d'une forme de corrosion. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications) ou sur sa surface (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface ...) ; on peut aussi agir sur l'environnement avec lequel le matériau est au contact (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie des traitements de surface (décapage, détartrage) [30].

Bien que leurs utilisations puissent être théoriquement envisagées dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'applications [31].

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux des chaudières...).
- L'industrie du pétrole (l'utilisation des inhibiteurs est primordiale pour la sauvegarde des installations).
- Protection temporaire des métaux (incorporation aux huiles, traitement des huiles de coupe).

Avant toute investigation, il est très utile d'évaluer le pouvoir de l'inhibiteur:

- Abaisser la vitesse de corrosion sans affecter les caractéristiques du métal.
- Être stable en présence d'autres produits
- Être plus ou moins stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace aux faibles concentrations.
- Être compatible avec les normes de non toxicité.
- Être onéreux.

Deux méthodes d'étude sont préconisées pour évaluer la corrosion des métaux et alliages:

La méthode électrochimique qui nécessite un appareillage adéquat, les résultats sont rapidement définis et la méthode gravimétrique qui consiste à la détermination des pertes de masse en fonction du temps.

Les boulets de broyage travaillent généralement dans un procédé de broyage du ciment ; il se trouve que dans certain cas et pour les boulets en acier ; ils sont confrontés au problème de la corrosion en milieu aqueux, cette corrosion atteint généralement les surfaces métalliques les plus exposées et influe sur la durée de vie des boulets et les blindages de broyeurs.

Pour palier à ce phénomène, nous avons proposé l'introduction d'inhibiteur, ceux sont des produits (les citrates et les benzoates de sodium) utilisés en petite quantité [32] ; leurs action et de bloquer les sites actifs au niveau du métal [33] et arrêtent le processus en réduisant la vitesse de la corrosion.

Dans les broyeurs, il existe une humidité causée par les liants hydrauliques ajoutés afin d'améliorer le rendement énergétique des broyeurs et de former avec l'eau des composés hydratés stables à cela, il faut ajouter la composition du ciment qui contient généralement de l'argile dont les propriétés de rétention de l'eau sont remarquables. Suite à l'échauffement dû aux chocs et aux frottements ainsi que les poussières au sein du broyeur ceci demandent un refroidissement par circulation d'air ou d'eau. Les surfaces métalliques peuvent être attaquées de manière uniforme lorsque le film passif disparaît dans le cas des aciers inoxydables [32]

3.2. Méthode électrochimique

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion de type électrochimique ou non [34]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer :

3.2.1 Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

3.2.2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion, de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se résorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités.

Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ)

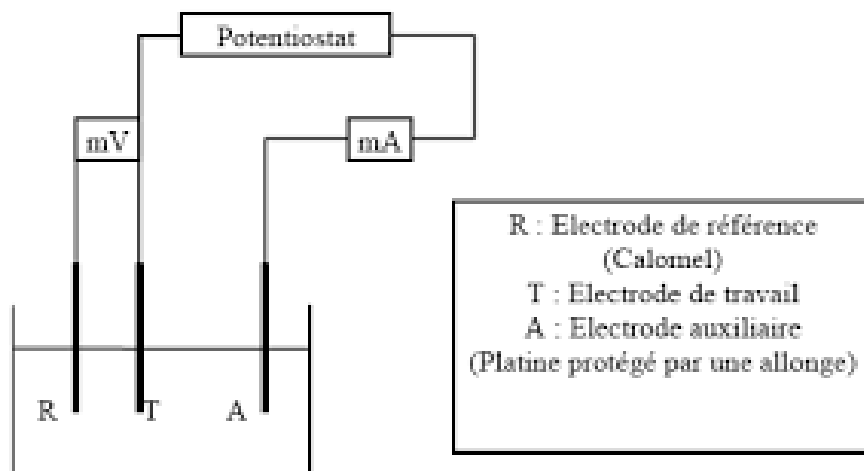


Figure 3.1: Schéma du dispositif pour le tracé d'une courbe $I=f(E)$ en mode potentiostatique

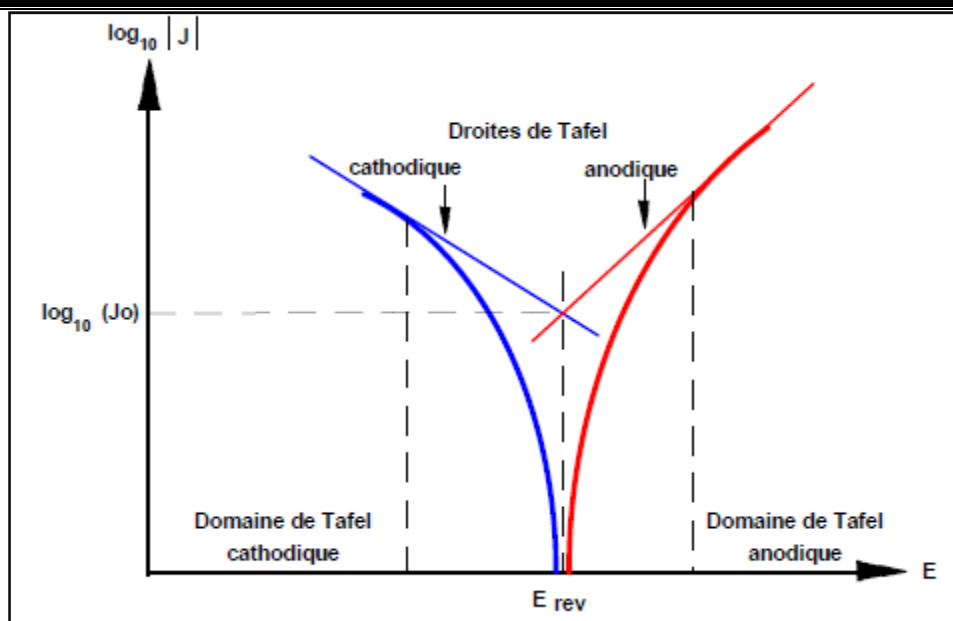


Figure 3.2: Profil d'une courbe de polarisation

3.2.3 Le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

3.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

3-3 Méthode Gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

3.4 Technique expérimentale

3.4.1 Théorie et principe de la technique de masse perdue

L'utilité de mesure de la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et est exprimé en $(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante:

$$\Delta m / s \cdot t \text{ où } \Delta m = m_i - m_f$$

m_i : Masse de l'échantillon avant l'essai en (mg),

m_f : Masse de l'échantillon après l'essai en (mg),

S : surface de l'échantillon en (cm^2) ,

t : temps de l'expérience en heure.

➤ Manipulation de la technique de masse perdue

Cette méthode dont le dispositif nécessite le matériel de laboratoire suivant:

-Echantillons : acier découpé en petits carrés, les surfaces exposées seront polies grâce à un polissage mécanique puis lavées à l'eau distillée ensuite lavées avec une solution d'alcool et séchées dans une étuve.

-béchers,

-Balance de précision

-fil de potence,

(Fil en nylon, brosse à dent souple).

L'étude consiste à faire séjourner un échantillon d'acier dans :

- milieu aqueux sans inhibiteur
- milieu aqueux avec inhibiteur

L'évolution des pertes de masse seront observées en fonction du temps (avec et sans inhibiteur)

Etudier la vitesse de corrosion dans les deux cas ; la cinétique de la corrosion est longue [42]

3.4.2 : composition chimique de l'acier utilisé :

- La composition de l'acier utilisé lors de cette étude est donnée dans le tableau 3.1

Tab 3.1 Composition de l'acier utilisé pour la fabrication des boulets

Elément	C	Mn	Si	S	Al	P	Cr	Ni
%	0.57	0.62	0.24	0.04	0.04	0.03	0.26	0.35

3.4.3 Les milieux de travail :

- Milieu aqueux : eau
- Milieu acide : solutions d'acide sulfurique 1M
- le benzoate de sodium comme inhibiteur : $C_7H_5NaO_2$ $M=144g/mol$

3.4.4 Résultats expérimentaux :

- Les tableaux suivants (Tab 3.2 et Tab 3.3) représentent les masses perdu (Δm) en fonction des concentrations en inhibiteur ajouté en deux milieux (acidifiée et l'eau distillée).

Tab 3.2 Echantillon plongé dans la solution légèrement acidifiée pendant 16 heures (perte de masse en fonction de la concentration en inhibiteur)

Δm : mg	380	230	190	122	140	155	174	180	185
Inhi: Mol/l	0	0.001	0.003	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03

Tab 3.3 échantillon plongé dans l'eau distillée pendant une durée de 04 jours

$\Delta m: mg/cm^2$	48	23	20	14	16	16.8	17.4	18.1	19
Inhi. Mol/l	0	0.002	0.003	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03

On a pris un temps de séjour égal à 4 jours du fait que dans l'eau la perte de masse est faible par rapport à l'acide

L'efficacité de l'inhibiteur est définie par l'expression suivante :

$$\eta = \frac{W - W_{inh}}{w} \times 100$$

w : perte de masse à blanc

w_{inh} : perte de masse avec inhibiteur

- Les deux tableaux suivants (Tab3.4 et TAB 3.5) représentent l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration dans les milieux acidifiée et aqueux.

Tab 3.4 Taux d'efficacité d'un inhibiteur en fonction de sa concentration en milieu acide (H_2SO_4) pendant 16 h

Concentration en inhibiteur mg/l	Vitesse de corrosion $mg/cm^2.h$	Perte de masse (mg/cm^2)	η (%)
Blanc	23.75	380	-----
0.001	14.38	230	39.47
0.003	11.86	190	50
0.005	7.63	122	67.90
0.01	8.75	140	63
0.015	9.69	155	59.20
0.02	10.86	174	54.20
0.025	11.25	180	52.63
0.03	11.56	185	51.31

Tab 3.5 Taux d'efficacité d'un inhibiteur en fonction de sa concentration en milieu aqueux pendant 4j

Concentration en inhibiteur mg/l	Vitesse de corrosion Mg /cm ² .h	Perte de masse (mg/cm ²)	η (%)
Blanc	0.50	48	-----
0.001	0.210	20	58.3
0.003	0.20	14	70.8
0.005	0.170	16	66.7
0.01	0.175	16.8	65
0.015	0.180	17.4	63.5
0.02	0.190	18.1	62.3
0.03	0.198	19	60.4

- L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de corrosion dans les deux cas de l'absence ou la présence du l'inhibiteur dans les deux milieux .

Tab 3.6 Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu aqueux

Température	20	40	50	60	70
Vcor (sans. inh)	0.52	0.63	0.75	0.88	0.96
Vcor (avec inh)	0.24	0.32	0.36	0.38	0.40

✓ Représentations graphiques :

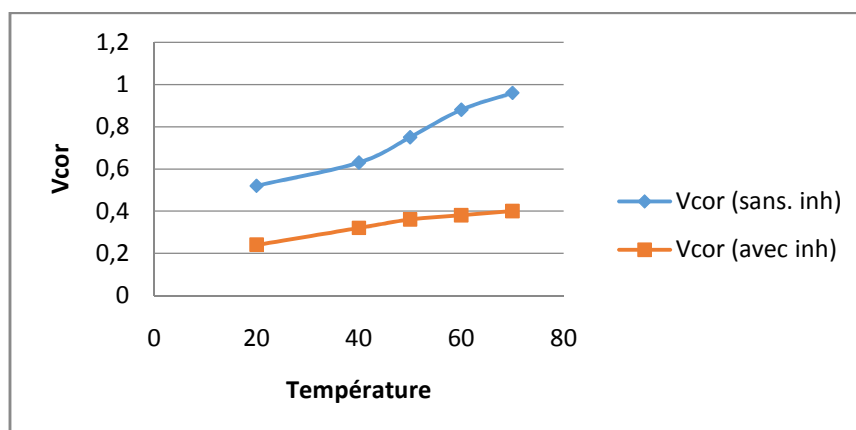


Figure 3.3: Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu aqueux

Sur la Figure 3.3: sont représentées les variations de la vitesse de corrosion en fonction de la température pour l'acier en milieu aqueux avec et sans inhibiteur; on remarque que dans le cas où il y'a l'inhibiteur la vitesse de corrosion croît légèrement avec la température par contre dans le cas sans inhibiteur la vitesse croît presque linéairement avec la température.

- La variation des vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu acide représenté sur le tableau suivant :

Tab 3. 7 Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu acide

Température	20	40	50	60	70
Vcor (sans. inh)	24.2	27.5	32.3	42	53.2
Vcor (avec inh)	8.2	9.1	9.6	10.2	10.6

✓ **Représentations graphiques :**

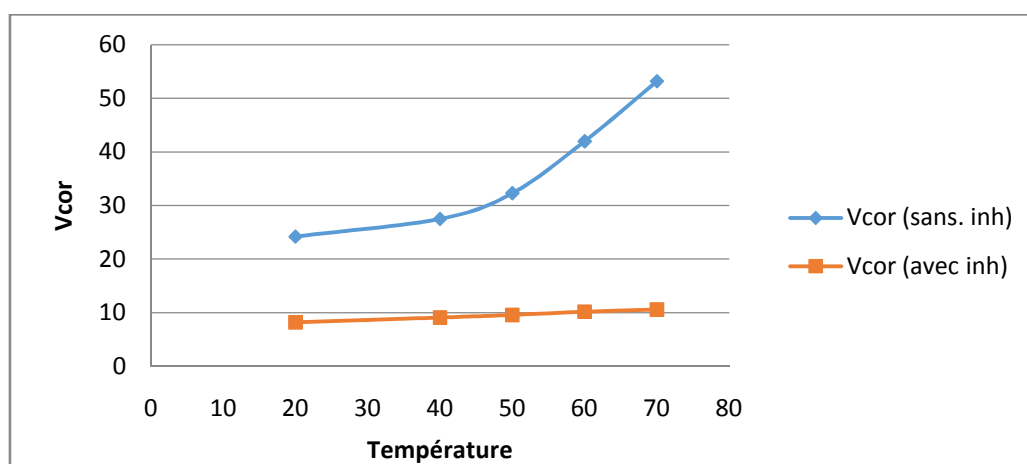


Figure 3.4: Vitesse de corrosion en fonction de la température avec et sans inhibiteur en milieu acide

Sur la Figure 3.4: sont représentées les variations de la vitesse de corrosion en fonction de la température pour l'acier en milieu acide; l'introduction de l'inhibiteur dans la solution laisse la vitesse constante à une valeur minimale par rapport à celle sans inhibiteur.

➤ On choisit la concentration de l'inhibiteur dont l'efficacité est la meilleure.

Tab 3. 8 Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu aqueux (voir tab.3. 4)

Conc. Inh (mg/l)	blanc	0.001	0.003	0.005	0.01	0.015	0.02	0.03
Vcor (mg/cm ² .h)	0.5	0.21	0.2	0.17	0.175	0.18	0.19	0.198

✓ **Représentations graphiques :**

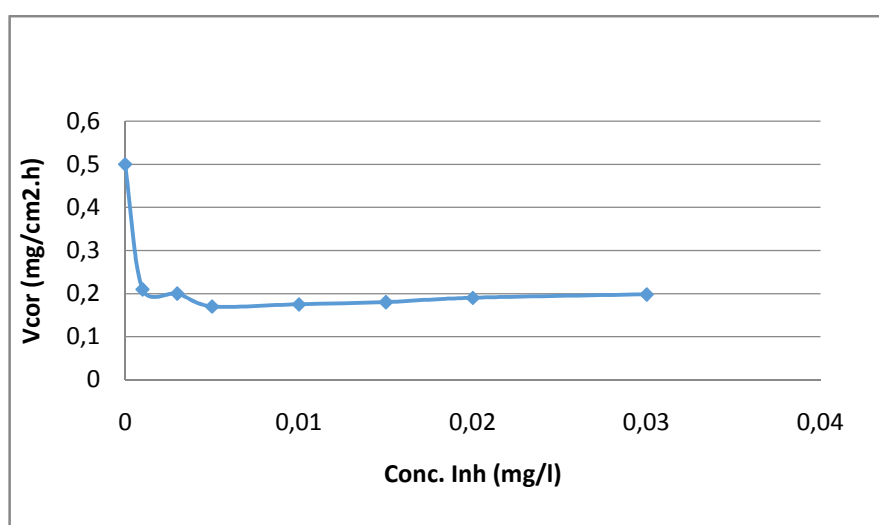


Figure 3.5: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu aqueux (voir tab.3. 4)

Sur la Figure 3.5: nous avons représenté les variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de l'acier en milieu aqueux; on remarque qu'elle décroît jusqu'à une valeur limite de la concentration en inhibiteur cette valeur de la concentration est appelée vraisemblablement la concentration minimale efficace (CME) au alentour de 0.005M.

Tab 3.9 Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu acide (voir tab.3.5)

Conc. Inh (mg/l)	blanc	0.001	0.003	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
Vcor (mg/cm ² .h)	23.75	14.38	11.86	7.63	8.75	9.69	10.86	11.25	11.56

✓ Représentations graphiques :

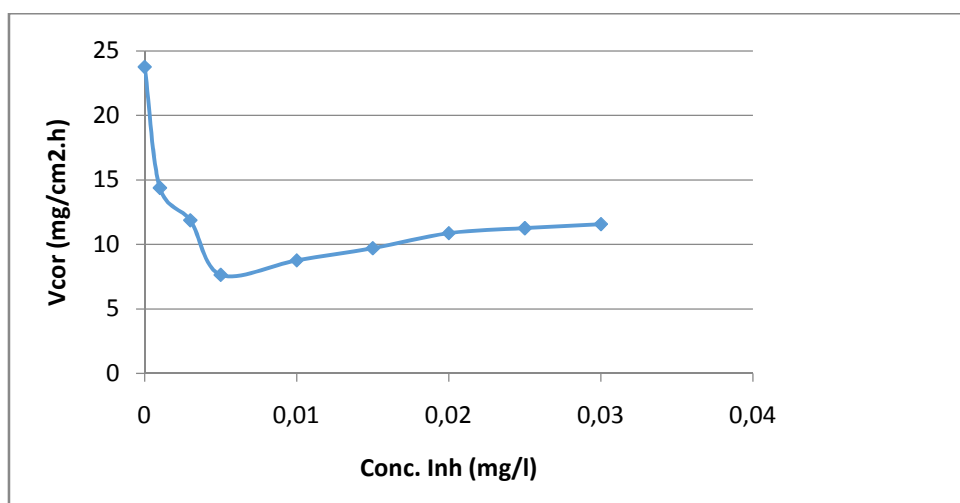


Figure 3.6: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur en milieu acide (voir tab.3.5)

La Figure 3.6: donne les variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de l'acier en milieu acide; elle décroît mais reste toujours supérieure à celle dans l'eau (on peut expliquer par le phénomène de la passivation de l'acier) et atteint finalement une valeur minimale pour une concentration en inhibiteur de l'ordre de 0.005M.

- L'influence du temps sur le fonctionnement de l'inhibiteur sans les deux milieux acidifiée et aqueux.

Tab 3.10 Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu aqueux avec inhibiteur

Temps d'immersion (h)	4	6	8	12	16
Vcor (mg/cm ² .h)	0.52	0.32	0.20	0.22	0.28

✓ Représentations graphiques :

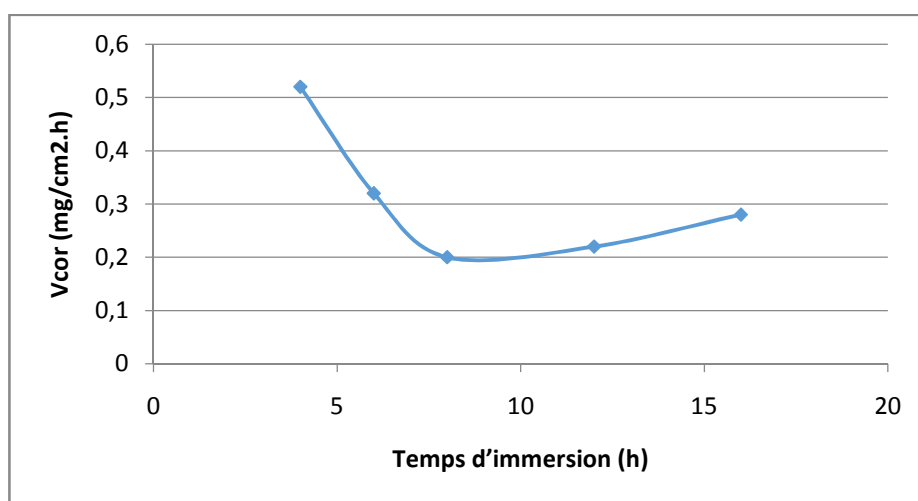


Figure 3.7: Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu aqueux avec inhibiteur

La Figure 3.7:représente les variations de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier en milieu aqueux avec inhibiteur et dont la CME est définie précédemment. On remarque que l'effet de l'inhibiteur commence à partir de dix heures; la vitesse reste constante dans le domaine exploré.

- Les changements de la Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu acide avec inhibiteur représenté sur le tableau suivant :

Tab 3.11 Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu acide avec inhibiteur

Temps d'immersion (h)	4	6	8	12	16
Vcor (mg/cm ² .h)	23.5	17.3	10.1	7.8	8.2

✓ Représentations graphiques :

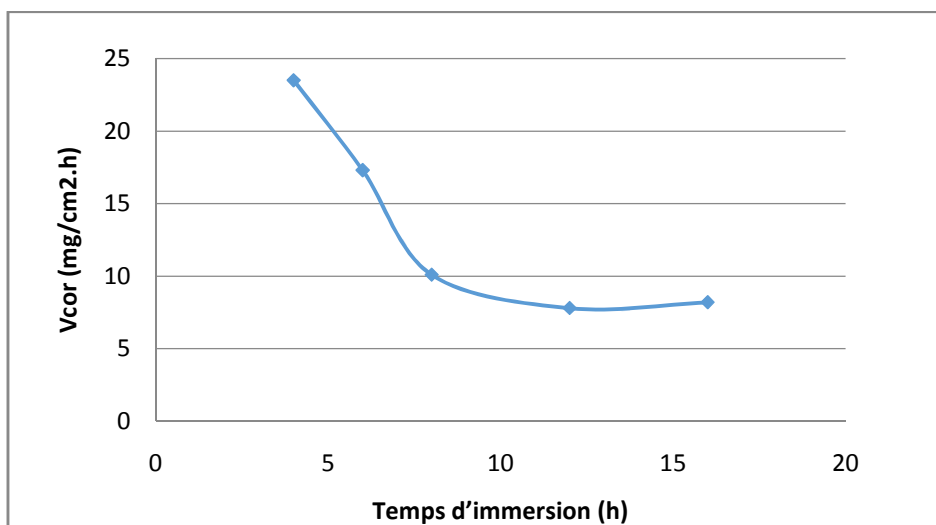


Figure 3.8: Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en milieu acide avec inhibiteur

Sur la figure 3.8 : nous avons représenté les variations de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier en milieu acide en présence de l'inhibiteur à une concentration de 0.005M; l'inhibition commence à partir de dix heures d'immersion ; le phénomène de passivation de l'acier en milieu acide explique l'importance de la vitesse de corrosion.

- L'influence de température sur l'efficacité de l'inhibiteur dans les milieux aqueux et acide.

Tab 3. 12 Efficacité de l'inhibiteur à différentes température en milieu aqueux (à 20°C et pour une concentration en inhibiteur de 0,005M l'efficacité est meilleure)

Température	20	40	50	60	70
Efficacité (η)	70,8	53	42	38	26
%					

Tab 3. 13 Efficacité de l'inhibiteur à différentes températures en milieu acide

Température	20	40	50	60	70
Efficacité (η)	68	48	38	27	18

✓ Représentations graphiques :

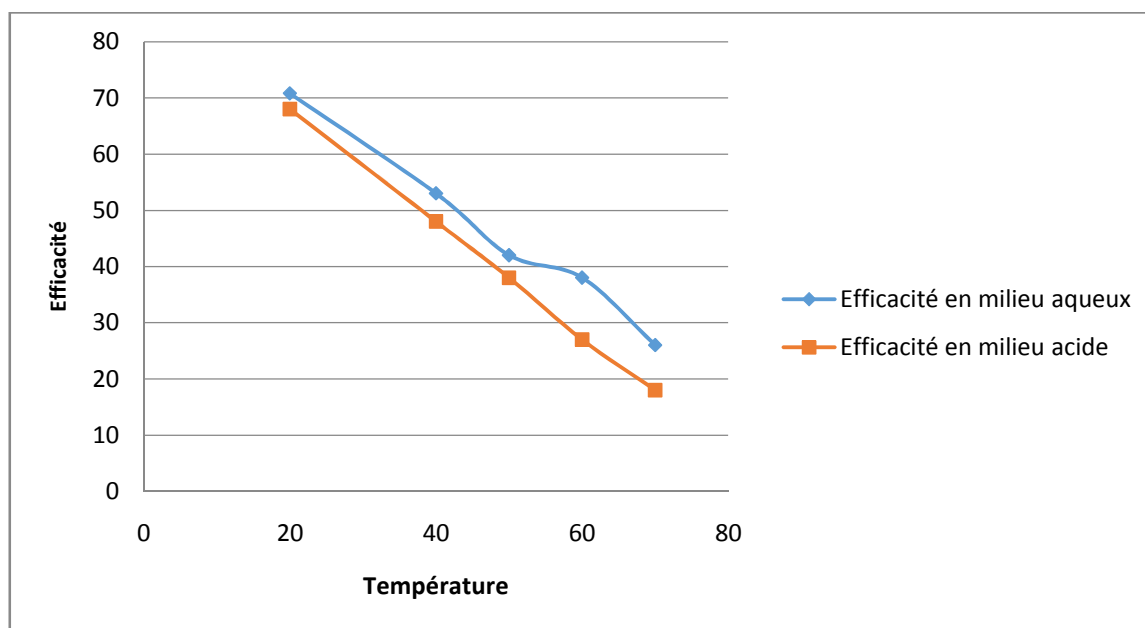


Figure 3.9: Efficacité de l'inhibiteur à différentes températures en milieu acide et milieu aqueux

Sur la figure 3.9 : nous avons représenté les variations de l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de la température dans les deux milieux (aqueux et acide);

nous remarquons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la température; les molécules actives de l'inhibiteur commencent à se dégrader aux hautes températures.

- L'influence du temps sur l'efficacité de l'inhibiteur (0.005M) dans les deux milieux.

Tab.3.14 Efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps en milieux aqueux et acide

Pour une concentration en inhibiteur de 0.005M

Temps (h)	4	6	8	12	16
Efficacité (η) Milieu aqueux	38	50	71	70	68
Efficacité (η) Milieu acide	32	44	68	67	65

✓ Représentations graphiques :

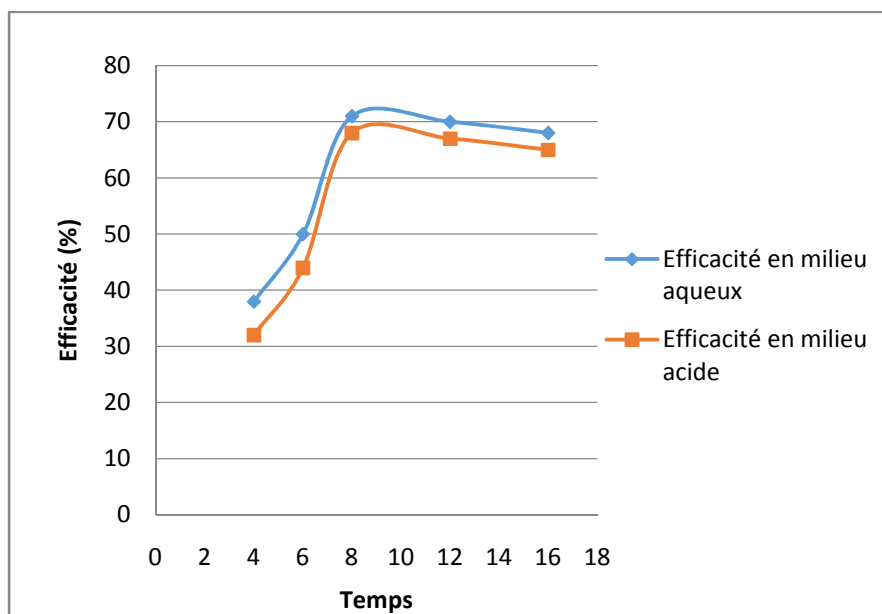


Figure 3.10: Efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps en milieux aqueux et acide

Pour une concentration en inhibiteur de 0.005M

La figure 3.10 : montre les variations de l'efficacité de l'inhibiteur en milieu acide et aqueux en fonction du temps ; ces variations augmentent dans les deux cas pour atteindre une valeur limite qui se situe à $\eta = 70\%$ pour cette étude la CME est de l'ordre de 0.005M.

3.5 Conclusion

En conclusion, nous avons montré que l'inhibiteur benzoate de sodium ajouté au milieu conduit à une bonne protection de l'acier, il diminue la corrosion et évite les pertes de masse considérables ; l'inhibiteur sera adsorbé sur la surface métallique en changeant la structure du métal.

Les diminutions brutales des vitesses de corrosion durant les premières heures d'immersion et qui se stabilise finalement après un certain nombre d'heures confirment le comportement de l'inhibiteur sur l'acier.

L'ensemble des résultats a permis de mieux comprendre les phénomènes de corrosion en milieux aqueux et acide; la concordance des résultats témoigne du bon usage de la technique adoptée.

Les brusques changements d'état, nous amène à réfléchir sur le caractère résistif de la couche protectrice qui se forme et dans le temps devient moins stable. [35]



Conclusion générale

Conclusion générale

En général, les surfaces des boulets de broyage ou les blindages des broyeurs sont exposés au phénomène de corrosion dans des milieux humides ou acidifiée pour cela il faut protéger ces surfaces métalliques par un inhibiteur pour diminuer la corrosion et éviter les pertes de masse.

L'objectif de ce travail est de définir le comportement en corrosion des aciers utilisés, soit dans la fabrication des boulets de broyage ou les blindages des broyeurs qui s'usent dans le temps.

Cette étude est menée à partir de tests classiques sur un acier d'emploi particulier et qui sera généralisé dans un cadre plus spécifique.

Les principaux paramètres retenus sont les pertes de masse en fonction du temps, les concentrations en inhibiteur employées et l'eau de dilution dont la nature n'a pas été considérée dans ce travail et qui joue un rôle non négligeable.

Le benzoate de sodium est industriellement utilisé surtout dans l'industrie automobile (liquide de refroidissement et autres applications) ; il bloque la dissolution métallique en formant une couche protectrice, d'après notre étude, il apparaît qu'il ne faut pas trop acidifier le milieu et c'est aux industriels de prévoir le mode d'action.

Nous avons montré à partir des mesures gravimétriques l'inhibition de la corrosion d'un acier dans deux milieux différents (aqueux et acide) en présence de benzoate de sodium; les résultats de cette étude montrent que ce composé peut inhiber la corrosion de l'acier dans l'eau ou dans l'acier

L'étude en fonction de la température apparaît également nécessaire et montre dans cette étude que ses effets ne sont pas négligeables.

Comme perspectives, cette étude nous ouvre les voies vers le développement de nouveaux inhibiteurs naturels synthétisés au laboratoire.

Référence Bibliographique :

- [1] S. AISSAT, Amélioration des caractéristiques mécaniques du boulet de broyage, mémoire de Magister, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, 2000.
- [2] Sami, Cour sur les fontes, Présentation, principales fontes, 2012
- [3] HENRI DE LEIRIS, métaux et alliages aciers et fontes.
- [4] thomas-eyraud.e-monsite.com/pages/les-fontes-blanches.html.
- [5] Documentation technique de l'entreprise Nationale de fonderie de TIARET, Appareil pour essais de perméabilité, 1976
- [6] ALBI, Traitement Thermique et de Traitement de surface (Le revenu des alliages fer carbone trempés), paris 2015.
- [7] MAUCHE Hichem, Étude de l'influence des éléments carburières sur la structure et les propriétés des fontes au chrome, mémoire de magister, université badji mokhtar, Annaba, 2005.
- [8] A.ROOS, B.MILET, Précis de métallurgie appliqué, technique et documentation LAVOISIER, 1992
- [9] Gharbi Kheira ; Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel ; mémoire master 2015 ; Introduction générale ; P 1
- [10] Meddahi Khalida ; Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt ; mémoire de magister ; 2014 ; P 11.
- [11] Dieter Landolt ; Livre : Corrosion et chimie de surface des métaux ; Chap 1 ; P 1-2
- [12] Dr. Hakim Bensabra ; Cours de corrosion et protection des métaux ; Université de Jijel ; 2016 ; Chap 1 ; P 3-4.
- [13] G Rosgogeat ; Colon ; document la corrosion ; 2009-2010 ; P 2
- [14] Acila Zakaria ; Etude de l'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion (Cortron7130 ET Norust 720) dans l'eau de l'albien.
- [15] Meddahi Khalida ; Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt ; mémoire de magister ; 2014 ; P 14.
- [16] Corrosion des métaux ; ENSPM ; formation industrie-IFP training ; France ; 2005.
- [17] G.Daufin ; J.Talbot ; Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière ; P379.
- [18] Bouzekri Omayma ; Contribution a l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier C en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques ; mémoire master 2016 ; Chap 1 ; P 5.

- [19] Dr. Hakim Bensabra ; Cours de corrosion et protection des métaux ; Université de Jijel ; 2016 ; Chap 1 ; P 4.
- [20] G Rosgogeat ; Colon ; document la corrosion ; 2009-2010 ; P 3-4.
- [21] François Ropital ; professeur TFP ; livre : Corrosion et dégradation des matériaux métallique ; P 3-7.
- [22] Khoukhi Faiza ; Etude d'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans le milieu multiphasiques (Eau, huile, gaz) ; mémoire magister ; 2008 ; Chap 1 ; P 6-7.
- [23] Froncois Ropital ; professeur TFP ; livre : Corrosion et dégradation des matériaux métallique ; P 10.
- [24] Gharbi Kheira ; Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel ; mémoire master 2015 ; Chap 1 ; P 6.
- [25] Berdjouh Nawel, Degachi Meriem ; Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide ; mémoire master ; 2014 ; P3.
- [26] Dr. Hakim Bensabra ; Cours de corrosion et protection des métaux ; Université de Jijel ; 2016 ; P 76.
- [27] C.Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [28] Nace Glossary of Corrosion Terms, Mat. Prot, 4, (1965), 79 .
- [29] P. Bommerbash ; Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique et caractérisation par techniques électrochimique ; INSA ; Lyon 2005.
- [30] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [31] M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [32] **Benamara S, choulhi**, étude de l'action d'un inhibiteur de corrosion en milieu liquide sur la surface d'un métal
- [33] **Bouguettaf S, kablia A** ,étude de la protection contre la corrosion des réseaux de transport du gaz naturel.
- [34] A. J.Bard., I.R.Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris 1983.
- [35] AT. Faritov and al. "Improvement of the linear polarization resistance method for testing steel corrosion inhibitor" Russian Metallurgy (metally) 2016, 1035-1041

Résumé:

L'opération de broyage du ciment dans un environnement humide, engendre une corrosion selon des formes bien déterminées et contribue pour autant à la dégradation du boulet par la formation des produits de corrosion ce qui influe sur la durée de service du produit.

L'introduction des inhibiteurs de corrosion permet de diminuer la perte de masse du boulet; la méthodologie adoptée permet la mise au point d'un produit en quantité suffisante et de bonne qualité relatives à la durée de vie du boulet.

L'objectif de ce travail est de diminuer la corrosion par l'inhibiteur benzoate de sodium avec une concentration minimale efficace (CME) au égale 0.005M qu'elle est utilisée dans les essais sur les échantillons de l'acier utilisé

Mots clés : corrosion, boulet, inhibiteur, broyeur, perte de masse, courant de corrosion

Summary

the grinding of cement in a humid environment, corrosion occurs in certain forms and contributes to the degradation of the ball through the formation of corrosion products, which affects the service life of the product.

The introduction of corrosion inhibitors allows to reduce the loss of mass of the ball; the adopted methodology allows the development of a product in sufficient quantity and of good quality relative to the life of the ball.

The objective of this work is to reduce the corrosion by the sodium benzoate inhibitor with a minimum effective concentration (MEC) equal to 0.005M which is used in the tests on the steel samples used

Key words: corrosion, ball, inhibitor, mill, mass loss, corrosion current

المخلص

عملية طحن الأسمنت في بيئة رطبة مما يسبب تآكل و صدأ كرات الطحن في أشكال محددة وبالتالي يساهم في تدهور عمر الكرة,

يتيح إدخال مثبتات التآكل تقليل فقد كتلة الكرة؛ تسمح المنهجية المعتمدة بتطوير المنتج بكميات كافية ونوعية جيدة مقارنة بعمر الكرة.

الهدف من هذا العمل هو تقليل التآكل بواسطة مثبت بنزوات الصوديوم و بأقل تركيز فعال (CME) ذات القيمة 0.005M والتي استعملناها في التجارب على عينات المعدن المستخدم

الكلمات المفتاحية: التآكل، الكرة الحديدية، المانع، المطحنة، فقدان الكتلة، تيار التآكل