

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr: Mouchkhar Omar.

Mr : Lahcene Mokhtar.

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : chimie

Spécialité: chimie de polymère

Sujet :

***Etude de la corrosion et l'évolution du
pouvoir protecteur des polymères***

Soutenu le : 07 juin 2015

Devant le jury:

• Mr	A- Bouaziz	MAA	Président
• Mr	H- Chadli	MAA	Examineur
• Mme	H- Mebrak	MAA	Examineur
• Mme	S- Soualmi	MCB	Encadreur

Remerciements

Ce travail a été réalisé, au laboratoire des polymères à l'université de Ibn Khaldoun Tiaret sous la direction de Mme SOUALMI. On voudrait bien évidemment la remercier très sincèrement pour nous avoir apporté toute son énergie et son aide contribuées à la réalisation de ce travail.

On exprime nos plus sincères remerciements à Monsieur Bouaziz pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Également on exprime, nos plus sincères remerciements à madame mebrak pour avoir accepté d'être l'examineur de ce mémoire.

Nos remerciements vont enfin à Monsieur Chadli pour avoir accepté d'être le rapporteur pour de cet mémoire.

On adresse tous nos remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire techniciens et étudiants qui, sans leurs contributions et leurs soutiens la réalisation de ce travail n'aurait pas abouti.

Enfin, merci à tous qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Liste des figures

Figure I.1: Biofilm sur acier.....	4
Figure I.2: observation d'une corrosion localisée initiée en 6 mois par des bactéries sulfato réductrices sur un circuit en acier au carbone.....	5
Figure I.3 : Corrosion généralisée.....	6
Figure I.4 : corrosion par piqûres.....	7
Figure I.4.a : Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage).....	7
Figure I.4.b : Schéma du processus de corrosion par piqûres (propagation).....	8
Figure I. 5 : Corrosion Inter granulaire.....	8
Figure I. 6 : Corrosion Galvanisé.....	9
Figure I. 7 : Schéma du processus de corrosion galvanique.....	9
Figure I. 8 : Corrosion Caverneuse.....	10
Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	11
Figure II.10: Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel en milieu acide chlorhydrique.....	11
Figure I.11: Représentation schématique du mécanisme de la corrosion par frottement.....	12
Figure I.11: Corrosion sous contrainte.....	13
Figure I.12: Réactions électrochimiques produisant pendant la corrosion du magnésium dans l'eau neutre.....	15
Figure I.13: Diagramme potentiel - pH simplifié du fer.....	20
Figure II.1: Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.....	22
Figure II. 2 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.....	23
Figure II. 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.....	24
Figure II. 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....	24
Figure II. 5 : Métal au contact d'un milieu agressifs.....	25
Figure II.6: Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques.....	27
Figure II.7: Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.....	28
Figure II.8: Exemples de protection cathodique par anode sacrificielle.....	29
Figure II.9 : protection cathodique à courant imposé.....	30
Figure II.10: Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.....	33
Figure II.11: Structures chimiques de quelques polymères utilisés pour la Manipulation chimique...37	37
Figure II.12: Schéma décrivant le mécanisme de protection contre la corrosion d'un métal passivable par un film de polymère conducteur.....	45
Figure III.1: Dosage pH-métrique de la solution d'HCl par une solution de Na ₂ CO ₃	49

Figure III.2: Dosage pH-métrique de la solution de NaOH par la solution d'HCl.....	50
Figure III.3: Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'HCl après immersion.....	52
Figure III.4: Dosage des ions Al^{3+} par les ions OH^-	52
Figure III.5 : Dispositif pour la dissolution des polymères.....	55
Figure III.6 : Dépôt d'une couche de polymère sur une lame métallique par évaporation du solvant.....	56
Figure IV.1 : Etalonnage de la solution corrosive d'HCl par une solution de Na_2CO_3	58
Figure IV.2 : Etalonnage de la solution de NaOH par la solution d'HCl.....	59
Figure IV.3 : Courbes globales de dosage des ions Fe^{2+} par NaOH pour des lames de fer nues après différents temps de séjours dans l' HCl 1N.....	60
Figure IV.4 : Courbe expérimental de dosage des ions Fe^{2+} par les ions OH^- d'une lame de fer nue après 6 jours d'immersion dans l' HCl 1N.....	61
Figure VI.5 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer immergées dans l'HCl 1N	62
Figure VI.6 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer protégées par 2 couches de PEBD/cyclohexane après immersion dans l'HCl 1N.....	63
Figure VI.7 : Microscopie d'une lame de fer : (a) lame nu avant immersion, (b) lame nu et (c) lame protégée par 1 couche de PEBD/ Cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N.....	64
Figure VI. 8 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du milieu agressif pour des lames de fer immergées pendant 6 jours.....	65
Figure VI. 9 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction de la concentration d'HCl pour des lames de fer protégées par 4 couches de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion le milieu agressif.....	66
Figure VI. 10 : Variation de la vitesse de corrosion des lames métalliques de différentes natures, immergées dans l'HCl 1N pendant 6 jours.....	67
Figure VI. 11 : Variation de l'efficacité protectrice pour des lames métalliques de différentes natures , protégées par 1 couche de PEBD/cyclohexane après 6 jours d' immersion dans l' HCl 1N.....	67
Figure VI. 12 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nature de l'agent de décapage pour des lames de fer protégées par 1 couches de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N.....	68
Figure VI. 13 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction de la nature de l'agent de décapage pour des lames de fer protégées par 1 couches de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N.....	69
Figure IV.14 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du nombre de couches de PEBD/cyclohexane pour des lames de fer protégées , après 6 jours d' immersion dans l'HCl 1N.....	70
Figure VI. 15 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction du nombre de couches de PEBD/cyclohexane pour des lames de fer protégées, après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N à T° ambiante.....	70

Figure VI. 16 : Variation de la vitesse de corrosion des lames de fer protégées par 1 couche de PEBD dans différents solvants, après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N à T° ambiante.....72

Figure VI. 17: Variation de l'efficacité protectrice des lames de fer protégées par 1 couche de PEBD dans différents solvants, après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N.....72

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction.....	2
I.2.Définition.....	2
I.3.Corrosion des métaux.....	2
I.4.Influence de la corrosion sur l'économie.....	2
I.5. Les facteurs de la corrosion.....	3
I.6. Types de corrosion.....	4
I.6.1.Corrosion chimique.....	4
I.6.2.Corrosion électrochimique.....	4
I.6.3.Biocorrosion.....	4
I.7. Les formes de la corrosion.....	5
I.7.1 Corrosion généralisée.....	5
I.7.2 Corrosion localisée.....	6
I.7.2.1.Forme de corrosion causé par l'hétérogénéité du matériau.....	6
I.7.2.2.Corrosion causée par l'hétérogénéité à l'interface.....	9
I.8. Aspects électrochimiques de la corrosion.....	13
I.8.1. Processus anodique.....	13
I.8.2. Processus cathodique.....	15
I.9. Aspect thermodynamique de la corrosion.....	16
I.9.1. L'énergie libre.....	16
I.10.Potentiel de corrosion.....	16
I.11.Potentiel standard d'oxydoréduction.....	17
I.12.Hétérogénéité du milieu.....	18
I.13.Diagrammes de Pourbaix.....	20

Chapitre II : Protection contre la corrosion

II.1.Introduction.....	22
II.2.Protection par la géométrie des pièces.....	22
II.2.1.Corrosion en zone humide.....	22
II.2.2.Corrosion galvanique.....	23
II.2.3.Corrosion-érosion et corrosion-cavitation.....	23
II.2.4.Corrosion sous contrainte.....	24
II.3.Emploi d'inhibiteurs de corrosion.....	24
II.3.1.Définition.....	25
II.3.2.Domaines d'utilisations.....	25
II.3.3.Inhibiteurs anodiques ou passivants.....	25
II.3.4.Inhibiteurs cathodiques.....	26
II.3.4.1.Les poisons cathodiques.....	26
II.3.4.2.Les précipités cathodiques.....	26
II.3.4.3.Les désoxygénant.....	26
II.3.4.4.Inhibiteurs organiques.....	27
II.4.Protections électrochimiques.....	28
II.4.1. Protection cathodique.....	28
II.4.2. Protection anodique.....	30
II.5. Protection par revêtements.....	31
II.5.1. Les revêtements métalliques.....	31
II.5.1.1. Les revêtements anodiques.....	31
II.5.1.2. Les revêtements cathodiques.....	31
II.5.2. Techniques de revêtement métallique.....	31
II.5.2.1.Les dépôts électrolytiques.....	31
II.5.2.2.Les dépôts chimiques.....	32

II.5.2.3.Les dépôts en phase vapeur.....	32
II.5.2.4.Les dépôts par immersion.....	33
II.5.2.5.Les dépôts par projection à chaud.....	34
II.5.3.Les couches de conversion.....	34
II.5.3.1.L'anodisation.....	34
II.5.3.2.La phosphatation.....	34
II.5.3.3.La chromatisation.....	34
II.5.4. Les revêtements organiques.....	35
II.5.4.1.Les peintures et vernis.....	35
II.5.4.2.Les bitumes.....	35
II.5.4.3.Les revêtements polymériques.....	35
II.5.4.3.1.Protection par les polymères isolants.....	35
II.5.4.3.2. Protection par les polymères conducteurs.....	43

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1. Solvants, polymères et matériels.....	46
III.1.1. Solvants.....	46
III.1.2. Matériel.....	47
III.1.3. polymères.....	47
III.2. Protocole expérimental.....	48
III.3. Préparation des lames métalliques.....	49
III.4. Etalonnage de la solution corrosive.....	49
III.4.1. Mode opératoire.....	49
III.5. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium.....	50
III.5.1. Mode opératoire.....	50
III.6. Conditions opératoires.....	51
III.7. Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'immersion.....	52
III.8. Exploitation des courbes de dosage de la solution corrosive.....	53

III.9. Etude de l'efficacité des couches de polymère dans la protection contre la corrosion d'un métal (fer).....	55
III.9.1. Mode opératoire.....	55
III.9.2. Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'immersion (Lame protégée).....	57

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Etalonnage de la solution corrosive d'HCl préparée.....	58
IV.2. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium.....	59
IV.3. Etude préliminaire de la corrosion des lames de fer nues dans Un milieu agressif pour divers temps d'immersion.....	59
IV.4. Effet du temps d'immersion sur la corrosion des lames de fer nues et protégées.....	62
IV.4.1. Vitesse de corrosion.....	62
IV.4.2. Efficacités des couches protectrices de polymères sur l'inhibition De la corrosion.....	63
IV.4.3. Evolution des l'état de surface des lames étudié.....	64
IV.5. Effet de la concentration du milieu agressif.....	64
IV.6. Effet de la nature du métal.....	66
IV.7. Effet de la nature de l'agent de décapage.....	68
IV.8. Effet du nombre de couches de polymère.....	69
IV.9. Effet de la nature du solvant de polymère.....	71
Conclusion générale.....	73

Annexes

Introduction générale

La corrosion est la détérioration du métal causée par une réaction chimique à l'environnement immédiat. Dans la plupart des cas, il s'agit de l'oxydation électrochimique des métaux en réaction avec un oxydant comme l'oxygène. La corrosion peut être accélérée par la présence de poussière, d'humidité, d'humidité relative élevée, de températures élevées, de sel, d'acides, de solvants et de produits chimiques. La vitesse à laquelle la corrosion se produit dépend non seulement de l'environnement, mais également du type de métal

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal, dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée ou retardée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits corrosifs (oxygène, eau, chlorure, etc.) vers la surface du métal en créant une barrière physique.

Parmi les revêtements organiques, les polymères sont appliqués sous formes d'une couche. L'efficacité des polymères est dépendante des caractéristiques intrinsèques du film polymérique (effet barrière), de son adhésion (interface métal/polymère), de la présence des défauts sur le film polymérique.

Concernant le contenu de ce mémoire, il est composée de quatre chapitres, Dans le premier, nous exposons des généralités sur la corrosion ainsi que les facteurs la favorisent.

Dans le second chapitre nous présentons les différentes méthodes de protection contre la corrosion notamment le revêtement par les polymères.

Quant au troisième chapitre, il décrit les types de montages utilisés lors de la réalisation de nos manipulations les procédures expérimentales.

Enfin, un quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats et leurs interprétations et on termine par une conclusion générale.[1]

I.1.Introduction

La corrosion, du latin "corrodere", signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

I.2.Définition

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en surface d'une partie de celui-ci, sous l'action d'un ou de plusieurs agents agressifs qui peuvent être : l'oxygène et/ou des constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin, etc.), un gaz chaud (O_2 , CO , CO_2 , etc.), une solution (acide, basique, un sel fondu) [1]

La rouille" s'applique à la corrosion du fer ou aux alliages à base du fer avec la formation d'une grande partie des produits de corrosion en hydroxydes ferriques .Par conséquent les métaux non ferreux se corrodent, mais ne se rouillent pas [2]

I.3.Corrosion des métaux

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les parties critiques des machines, appareils de précision, moyens de transport, centrales électriques et autres constructions sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [3].

I.4.Influence de la corrosion sur l'économie

Pour réduire l'impact économique de la corrosion, les ingénieurs de corrosion, avec l'appui des scientifiques de corrosion, visent à réduire des pertes matérielles, aussi bien que les pertes économiques correspondantes, qui résultent de la corrosion de tuyauterie, réservoirs, composants métalliques des machines, bateaux, ponts, structures marines, et ainsi de suite. La corrosion peut compromettre la sécurité de l'équipement de fonctionnement

causant la défaillance (avec des conséquences catastrophiques) par exemple, des chaudières, récipients métalliques pour les produits chimiques toxiques, lames de turbine et rotors, ponts, composants d'avion, et mécanismes de la direction des véhicules. La perte du métal par la corrosion est une perte non seulement du métal, mais également de l'énergie, de l'eau, et de l'effort humain qui a été employé pour produire et fabriquer les structures métalliques en premier lieu. En outre, la reconstruction de l'équipement corrodé exige davantage d'investissement de toutes ces ressources en métal, énergie, eau, et ressources humaines.

I.5. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque,
- facteurs métallurgiques,
- facteurs définissant les conditions d'emploi,
- facteurs dépendant du temps. Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :

<i>Facteurs définissant les modes d'attaque</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> — concentration du réactif — teneur en oxygène — pH du milieu — additions d'inhibiteurs — température — pression 	<ul style="list-style-type: none"> -- composition de l'alliage — procédé d'élaboration — impuretés — traitements thermiques — traitements mécaniques — additions protectrices 	<ul style="list-style-type: none"> — état de surface — forme des pièces — sollicitations mécaniques — emploi d'inhibiteurs — procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> — vieillissement — tensions mécaniques — température — modification des revêtements protecteurs

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

I.6. Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [6].

I.6.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse (l'électrolyte). Le plus souvent c'est l'oxydation des métaux par les gaz à température élevée ; on parle donc de corrosion sèche.

Il se produit donc une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface. Ce type de corrosion, se rencontre surtout dans les fours, les chaudières et les turbines à gaz.

I.6.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion.

I.6.3. Biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm (figure II.1) [7].

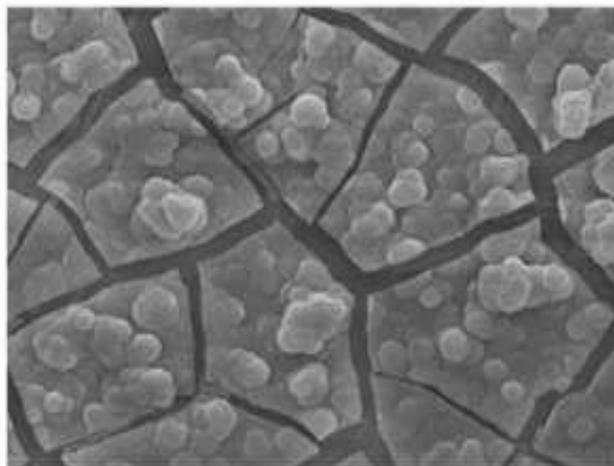


Figure I.1: Biofilm sur acier [7].

Un exemple sur la biocorrosion qui peut se produire dans les métaux sous l'effet des bactéries est représenté sur la figure II.2 suivante :

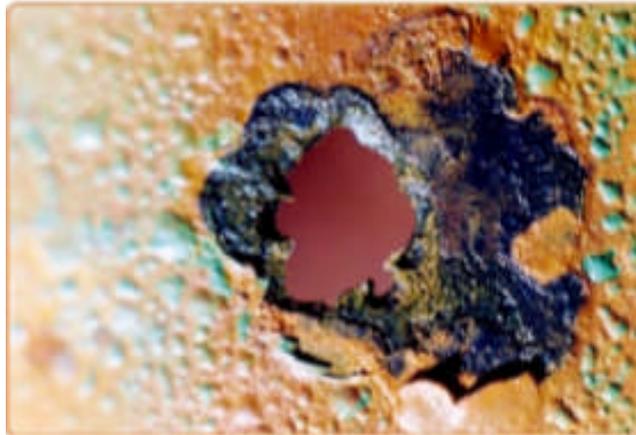


Figure I.2: observation d'une corrosion localisée initiée en 6 mois par des bactéries sulfato réductrices sur un circuit en acier au carbone [8].

I.7. Les formes de la corrosion

Il existe plusieurs formes de corrosion

I.7.1. Corrosion généralisée (uniforme)

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit au non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts [9].

La corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : la réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O^2 dissous...). La figure II.3 illustre un exemple de cette forme de corrosion qui peut se manifester. La corrosion générale des matériaux enterrés peut aussi être accélérée par la présence de bactéries, notamment lorsque le sol est riche en sulfures (par exemple des pyrites) ou en sulfates [9].



Figure I.3 : Corrosion généralisée

I.7.2. Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la forme de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la localisation (par ex. corrosion intergranulaire) [10].

Dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion-érosion). En fait, il n'y a pas de relation biunivoque entre la morphologie d'une attaque et la cause de la corrosion. Tout au plus, cela permet de privilégier certaines hypothèses [11].

Comme cela a été mentionné précédemment, la corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités. Il paraît plus simple de considérer successivement les trois causes possibles d'hétérogénéité : le matériau, le milieu et les conditions physico-chimiques à l'interface.

I.7.2.1. Forme de corrosion causé par l'hétérogénéité du matériau.

On peut remarquer qu'en milieu aqueux il existe toujours un manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte du fait des fluctuations moléculaires au sein de la double couche. Selon les conditions, cette hétérogénéité originelle peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées. Néanmoins, dans de nombreux cas, ce processus conduira à une augmentation de la rugosité plutôt qu'à une

corrosion localisée au sens habituel du terme [11]. Parmi les formes de corrosion qui peuvent se manifester à cause de l'hétérogénéité du matériau on peut citer :

- **Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.). Selon le schéma de la (Figure. I.4), ce type de corrosion comprend au moins deux étapes : l'amorçage (Figure I.4.a) qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (Figure. I.4.b).

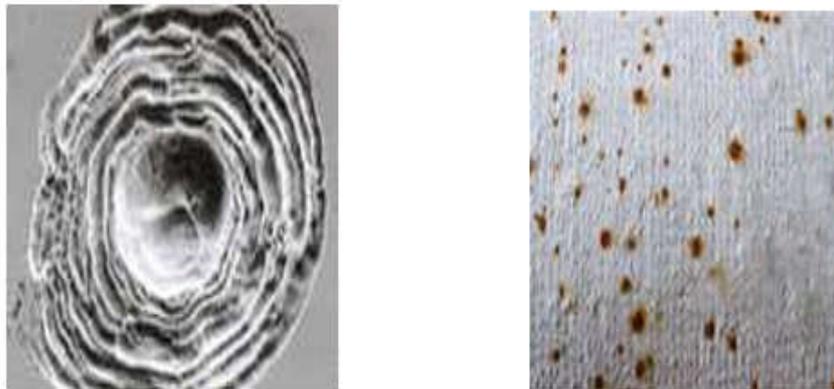


Figure I.4 : corrosion par piqûres [5]

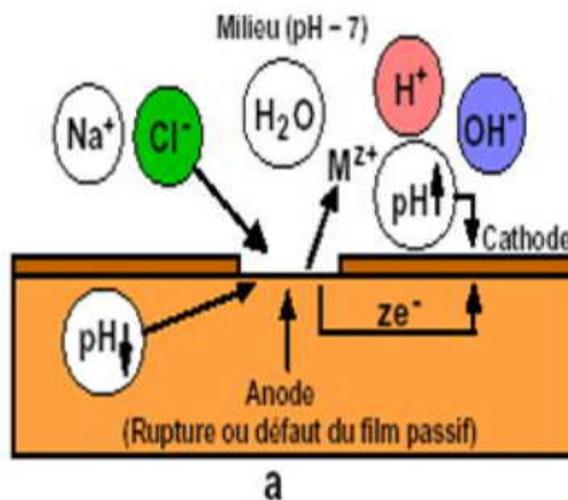


Figure I.4.a : Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage) [5].

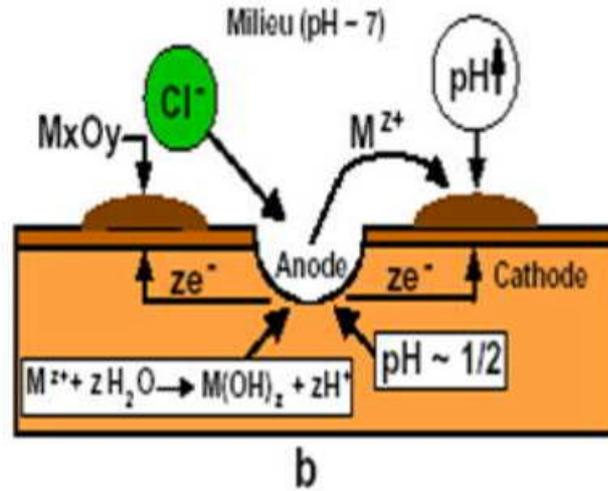


Figure I.4.b : Schéma du processus de corrosion par piqûres (propagation) [5].

- **Corrosion intergranulaire**

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants (Figure. I. 5) [12].

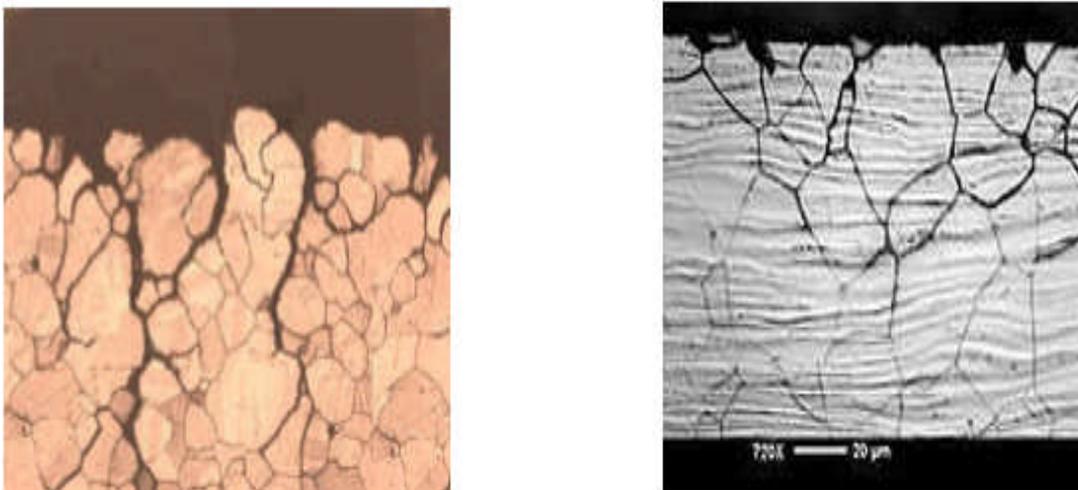


Figure I. 5 : Corrosion Inter granulaire [12]

- **Corrosion galvanique (bimétallique)**

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique (Figure I. 7) [13].



Figure I. 6 : Corrosion Galvanisé

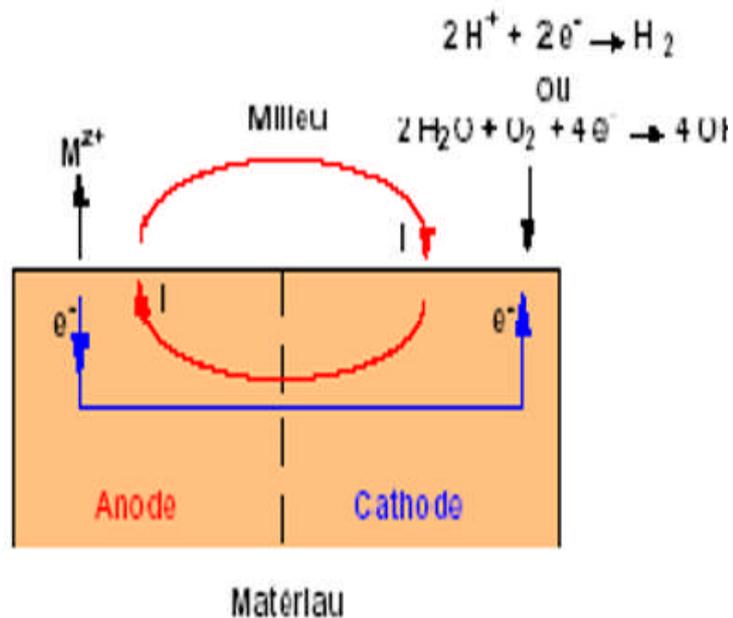


Figure I. 7 : Schéma du processus de corrosion galvanique [5].

I.7.2.2. Corrosion causée par l'hétérogénéité à l'interface

- **Corrosion caverneuse (ou par crevasse)**

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires (Figure I. 8) [5].



Figure I. 8 : Corrosion Caverneuse

- **Corrosion filiforme**

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. Ce phénomène est quelque fois dénommé corrosion sous-jacente et était appelé corrosion filiforme par Scharmon [14]. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20C° et 30C°. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [15]. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion [16].

- **Corrosion-érosion**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée [9]. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion (figure I.9).

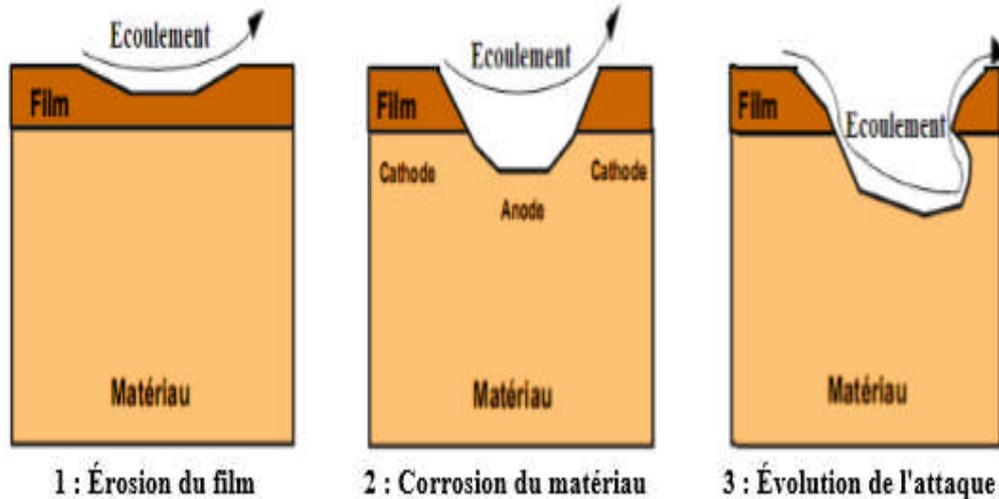


Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion

- **Corrosion-cavitation**

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée. Ce phénomène affecte particulièrement les hélices de navires et les parties rotatives de pompes (figure II.10) ou de turbines hydrauliques. Outre la dégradation prématurée du matériau, le phénomène de cavitation seul est à l'origine d'un signal sonore important qui peut s'avérer indésirable (localisation d'un sous-marin par exemple). On y remédie le plus souvent



Figure II.10: Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel en milieu acide chlorhydrique [9].

- **Corrosion par frottement**

Des déplacements de très faible amplitude (inférieurs au micromètre) entre des pièces sont la cause, aux points de contact, de la corrosion par frottement, Puisque les surfaces ne sont jamais parfaitement lisses, elles sont en contact par leurs aspérités. Par conséquent, le déplacement relatif de deux surfaces entraîne une usure de leurs crêtes et une rupture du film d'oxyde, ce qui accélère la corrosion. La figure I.11 illustre schématiquement le mécanisme de ce type de corrosion. La corrosion par frottement se produit particulièrement entre la couronne d'un roulement à billes assujettie par frettage à un axe et cet axe, ou entre la tête d'une vis et la surface de la plaque dans laquelle elle prend appui [17].

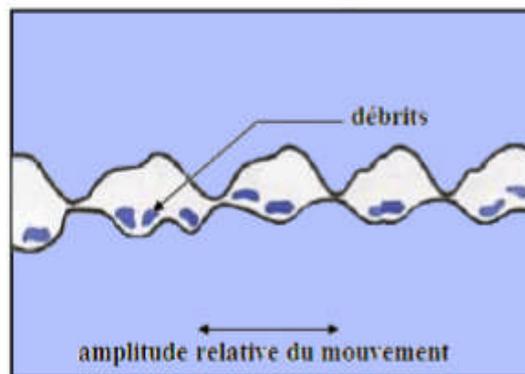


Figure I.11: Représentation schématique du mécanisme de la corrosion par frottement.

Les contacts se produisent entre les crêtes des surfaces : il y a usure, dépôts de débris métalliques ou d'oxyde et corrosion [17].

Les moyens de réduire cette corrosion sont :

- ✓ une lubrification par des huiles ou graisses : le frottement est réduit, l'oxygène est exclu de l'interface ;
- ✓ une augmentation de la dureté de deux alliages en contact. Certains couples ont de meilleures aptitudes au frottement que d'autres ; les traitements de durcissement superficiel sont parfois favorables ;
- ✓ une diminution des charges de frottement dans certains cas. □ une modification de l'amplitude du mouvement relatif entre les deux surfaces en contact.

- **Corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par

l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement, etc.) (Figure I.11).

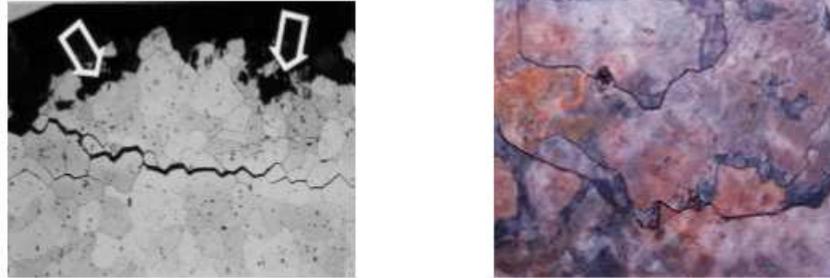


Figure I.11: Corrosion sous contrainte

Les moyens pour réduire cette corrosion sont l'élimination des contraintes résiduelles par traitements thermiques de détente notamment après soudage, l'épuration du milieu, la réalisation d'un grenailage de précontrainte pour mettre la surface en compression et retarder l'amorçage de fissures ou l'application des moyens de protection externes tels que la protection cathodique, inhibiteurs ou revêtements.

I.8. Aspects électrochimiques de la corrosion

I.8.1. Processus anodique

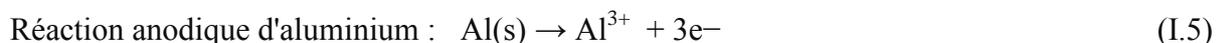
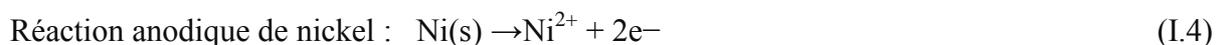
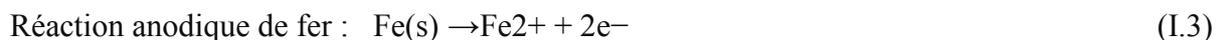
On considère en détail ce qui a lieu à l'anode quand la corrosion se produit. Par exemple, on considère l'équation.(I.1)



Cette réaction comporte la réduction des ions hydrogènes au gaz d'hydrogène, selon l'équation.(I.2). Réaction cathodique:



Cette réaction de dégagement d'hydrogène se produit avec une grande variété de métaux et d'acides, y compris l'acide chlorhydrique, sulfurique, perchlorique, fluorhydrique, formique, et d'autres acides forts. Les réactions anodiques individuelles pour le fer, le nickel, et l'aluminium sont énumérées comme suit :



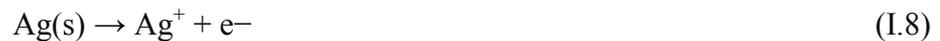
La vérification des équations.(I.3) à (I.5) prouve que la réaction anodique qui se produit pendant la corrosion peut être écrite sous la forme générale : Réaction anodique générale :



Cette équation est générale et elle s'applique à toutes les réactions de corrosion [18]. Autrement dit, la corrosion d'un métal M résulte de l'oxydation du métal M à un ion avec une charge de valence de n^+ et la libération de n électrons. La valeur de n , bien sûr, dépend principalement de la nature du métal. Certains métaux tels que l'argent sont monovalent, alors que d'autres métaux tels que le fer, le titane, et l'uranium sont polyvalents et peuvent avoir jusqu'à 6 charges positives.

La loi de Faraday

Si le courant produit par une des réactions anodiques exprimées précédemment est connu, il serait possible de convertir ce courant en perte de masse équivalente ou en taux de pénétration de la corrosion avec une relation très utile découverte par Michael Faraday, un pionnier du dix-neuvième siècle en électrochimie. Les lois empiriques de Faraday de l'électrolyse relient le courant d'une réaction électrochimique au nombre de moles de l'élément réagi et au nombre de moles des électrons impliqués. En supposant que la charge exigée pour une telle réaction était un électron par molécule, comme dans le cas pour la déposition ou l'attaque par corrosion de l'argent décrite respectivement dans l'équation (I.7) et (I.8) :



Selon la loi de Faraday, la réaction avec 1 mole d'argent exigerait 1 mole d'électrons, ou 1 nombre d'Avogadro d'électrons (6.022×10^{23}). La charge portée par 1 mole d'électrons est connue comme 1 faraday (F). Le faraday est lié à d'autres unités électriques par la charge électronique ; la charge électronique est 1.6×10^{-19} coulomb (c). La multiplication de la charge électronique par le nombre d'Avogadro signifie que 1 F égale 96.485 C/ (mol des électrons). La combinaison des principes de Faraday avec les réactions électrochimiques spécifiques de stœchiométrie connue mène à l'équation.(I.9) qui relie la charge Q aux descripteurs chimiques N et n :

$$Q = F \Delta N \cdot n \quad (I.9)$$

Où N est le nombre de moles et ΔN est le changement de cette quantité. n est le nombre d'électrons par molécule de l'espèce réagie. La charge Q peut être définie en termes de courant électrique comme dans l'équation (I.10) :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (I.10)$$

Où I est le courant total en ampères (A). t est la durée du processus électrochimique en secondes (s) [18].

I.8.2. Processus cathodique

Quand des ions d'hydrogène sont réduits à leur forme atomique qu'ils combinent souvent, comme il a été montré précédemment, pour produire le gaz d'hydrogène par la réaction avec des électrons sur une surface cathodique. Cette réduction d'ions d'hydrogène sur une surface cathodique va perturber l'équilibre entre les ions hydrogènes (H^+) acides et les ions hydroxyles alcalin (OH^-) et rende la solution moins acide ou plus alcaline ou basique à l'interface corrodée.

Dans les eaux neutres la corrosion anodique de certains métaux comme l'aluminium, le zinc, ou le magnésium développe assez d'énergie pour la décomposition de l'eau directement comme il est illustré dans la figure I.12 et l'équation (I.11). Réaction cathodique de la décomposition de l'eau :

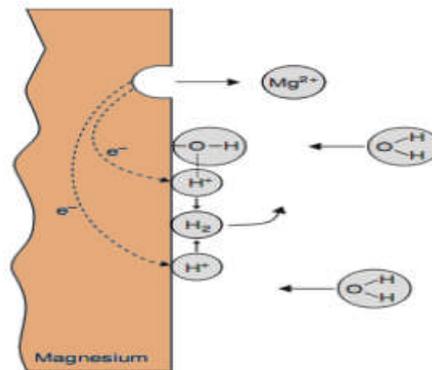
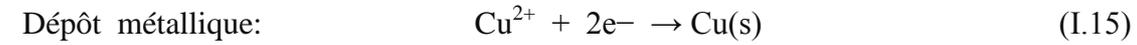


Figure I.12: Réactions électrochimiques produisant pendant la corrosion du magnésium dans l'eau neutre.

Le changement de la concentration des ions hydrogènes ou l'augmentation en ions hydroxyles peut être montré par l'utilisation des indicateurs de pH, qui changent la couleur et peuvent servir ainsi à démontrer et localiser l'existence des surfaces sur lesquelles les réactions cathodiques dans la corrosion ont lieu. Il y a plusieurs autres réactions cathodiques produites pendant la corrosion des métaux. Ceux-ci sont énumérés ci-dessous [18]:

Réduction de l'oxygène :



I.9. Aspect thermodynamique de la corrosion

I.9.1. L'énergie libre

Dans les processus électriques et électrochimiques, le travail électrique est défini comme le produit des charges déplacées (Q) fois le potentiel (E) par lequel elles sont déplacées. Si ce travail est effectué dans une cellule électrochimique dans laquelle la différence de potentiel entre ses deux demi-cellules est E, et la charge est celle de 1 mole de réactif en laquelle n moles d'électrons sont transférés, alors le travail électrique (w) effectué par la cellule doit être - nE. Dans cette relation, la constante de Faraday F (F=96 485 C/ mol) est requis pour convertir les coulombs à partir des moles des électrons. Dans une cellule électrochimique à l'équilibre, il n'y a aucun écoulement de courant et le changement d'énergie produit dans une réaction est exprimé en équation (I.16) [18].

$$W = \Delta G = -N F E \quad (I.16)$$

Dans les conditions standards, l'énergie libre standard de la réaction ΔG^0 de cellule est directement liée à la différence de potentiel standard à travers E^0 , de la cellule :

$$\Delta G^0 = -N f E^0 \quad (I.17)$$

I.10. Potentiel de corrosion

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion (E_{corr}) ou potentiel mixte.

Afin de mesurer ce potentiel, on fait appel à la méthode dite potentiométrique, elle

consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps $E = f(t)$. En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence.

Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique.

Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu [19].

I.11.Potentiel standard d'oxydoréduction

Le potentiel standard d'oxydoréduction (tableau I. 1) est une grandeur exprimée en Volts (V) associée à un couple rédox. Il permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox. Par convention, le couple H^+/H_2 est associé au potentiel $V_{H^+/H_2} = 0 V$

Tableau I.2 : Potentiels standard d'équilibre d'oxydoréduction, à 25°C

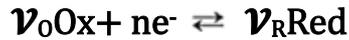
Elément	Réaction	Potentiel standard d'équilibre E(V)
Or	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+++} + 3\text{e}^-$	+1.49
Platine	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{++} + 2\text{e}^-$	+1.20
Argent	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.80
Mercure	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^-$	+0.79
Cuivre	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$	+0.34
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000 (référence)
Plomb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.126
Etain	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.13
Nickel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.25
Cobalt	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.27
Cadmium	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.40
Fer	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.44
Chrome	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^-$	-0.74
Zinc	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$	-0.76
Manganèse	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{e}^-$	-1.05
Titane	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{++} + 2\text{e}^-$	-1.63
Aluminium	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3\text{e}^-$	-1.67
Magnésium	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{++} + 2\text{e}^-$	-2.36
Sodium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.71

I.12.Hétérogénéité du milieu

Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions [20].

Le potentiel de corrosion résultant d'une égalité entre courant anodique et courant cathodique, toute variation locale dans la composition du milieu conduira à un effet de couplage galvanique. Assez souvent, la variation du milieu entraînera une variation de

l'intensité de la réaction cathodique d'après la loi de Nernst, le potentiel d'un métal est d'autant plus élevé que la concentration de ses ions dans le milieu est plus grande.



$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^{\nu_{ox}}}{[red]^{\nu_{red}}} \quad (I.18)$$

ν_{Ox} et ν_{red} sont les coefficients stochiométrique de l'oxydant (ox) et reducteur (red)

R : constante des gaz (8,3143 j/mole°K).

La constante de Faraday F= 96485 C

T : température en °K (298 °K condition standard).

N Le nombre d'électron transféré.

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.314 \times 298}{96485} = 25.7\text{mV}$$

Dans ce cas, le métal s'attaquera donc préférentiellement dans les zones où la concentration en ions est plus faible (cas d'attaque à l'entrée des crevasses d'alliages cuivreux). Néanmoins dans certains cas, la réaction anodique peut se trouver affectée, par exemple par une variation locale de pH. C'est le cas notamment du phénomène bien connu d'aération différentielle découvert par U.R. Evans en 1923, lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl); on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées (ou mal aérées) et, au contraire, une diminution de l'attaque dans les zones aérées. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé (réduction de l'oxygène) et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse, corrosion filiforme...).

On peut noter qu'en milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation).

La corrosion par aération différentielle (ou plus généralement par gradient de concentration) est notamment responsable des attaques à la ligne d'eau (en fait quelques millimètres sous la ligne d'eau), ou sous les gouttes isolées (condensation sous calorifuge par exemple). On peut également la rencontrer sur les structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes (par ex. argile et sable).

I.13. Diagrammes de Pourbaix

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H^+ . Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution. Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé diagramme Potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix. La figure I.4 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer [21]. Par convention, ce diagramme de Pourbaix a été établi pour une température de 25 °C et une concentration des espèces dissoutes de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

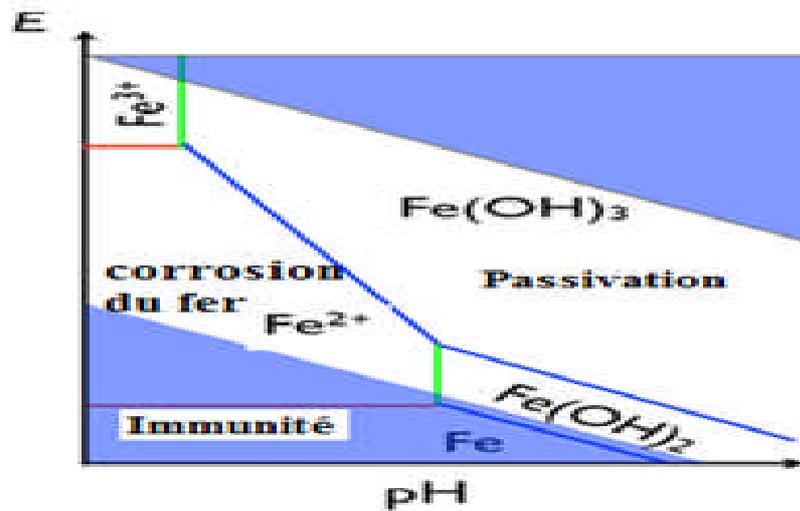
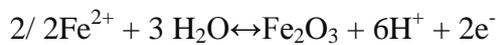


Figure I.13: Diagramme potentiel - pH simplifié du fer

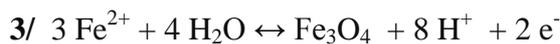
Deux oxydes solides ont été pris en compte pour la construction de ce diagramme très simplifié, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 . Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants :



$$\log [Fe^{3+}] = -0,72 - 3 \text{ pH} \text{ soit, avec } [Fe^{3+}] = 10^{-6} : \text{ pH} = 1,76$$

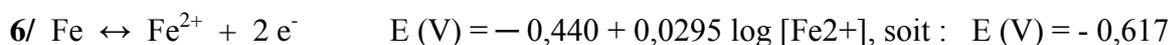
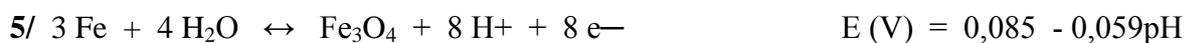
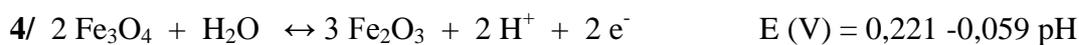


$$E (V) = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,059 \log [Fe^{2+}], \text{ soit : } E (V) = 1,082 - 0,1773 \text{ pH}$$



$$E (V) = 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0886 \log [Fe^{2+}],$$

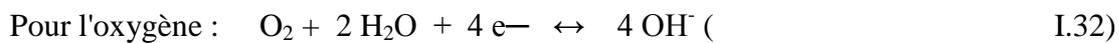
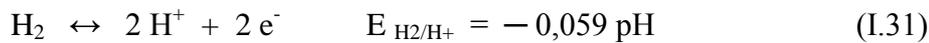
$$\text{soit : } E (V) = 1,512 - 0,2364 \text{ pH}$$



On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH^- .

Cette constatation est en bon accord avec l'expérience. En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton.

Sur le diagramme de la figure I.13 sont aussi représentées les deux droites correspondant aux équations (I.31) (droite a) et (I.32) (droite b). Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité de l'eau. pour l'hydrogène :



$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les oxydes superficiels formés lors de l'attaque d'un métal peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous jacent. On dit alors dans ce cas que le métal est passivable, le film superficiel prenant le nom de film passif.

Dans le cas de l'attaque d'un métal par l'eau à 25 °C, les diagrammes de Pourbaix permettent donc de définir les domaines suivants :

Domaine d'immunité : Le métal est thermodynamiquement inattaquable aucune modification de sa surface sous l'action d'un milieu ambiant.

Domaine de passivité : Le métal attaqué peut être protégé d'une couche d'oxyde ou hydroxyde protectrice $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Domaine de corrosion : Le métal est thermodynamiquement attaqué il se corrode c-a-d se transforme en espèce dissoute dans le milieu environnant.

II.1.Introduction

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 dans ce chapitre les différentes méthodes de protection en se basant sur la protection par les polymères.

II.2.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 [22].

II.2.1.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 I.1) [23].



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.2.2. 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). Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant [24].

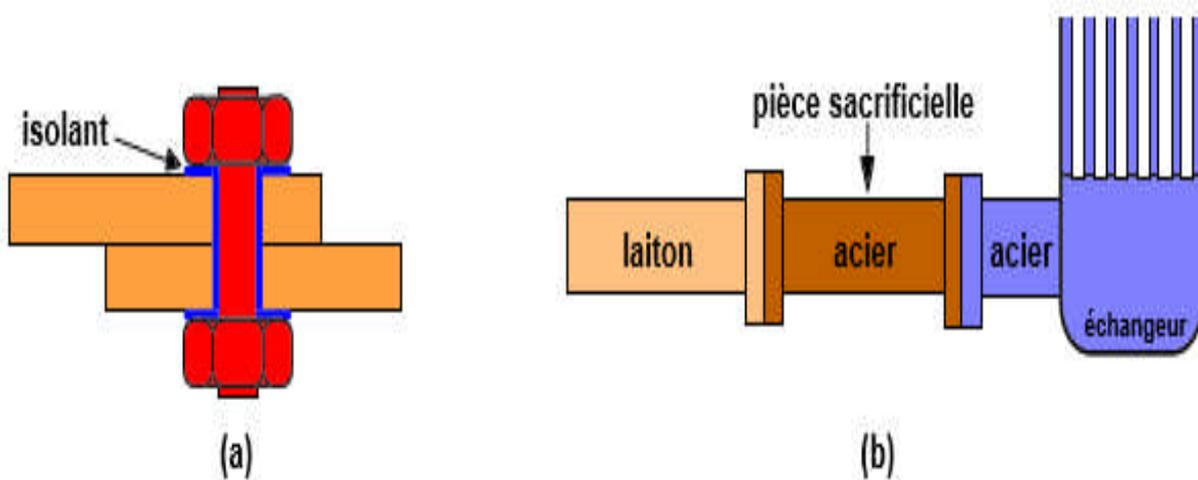


Figure II. 2 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle [24]

II.2.3. 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).

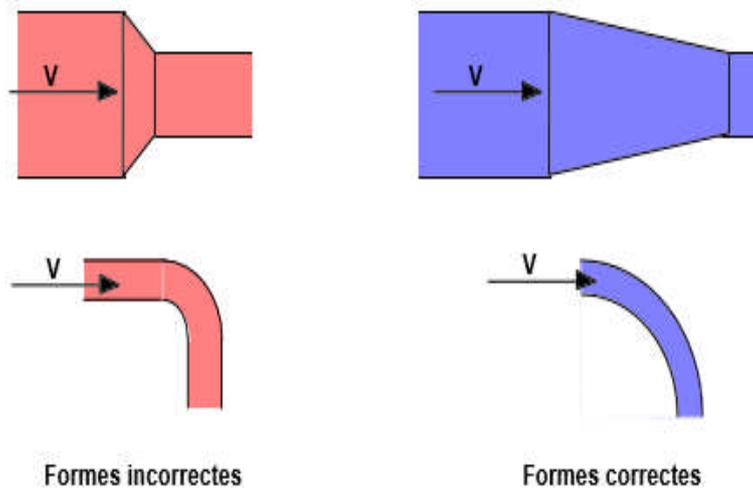


Figure II. 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

II.2.4. 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 [25].

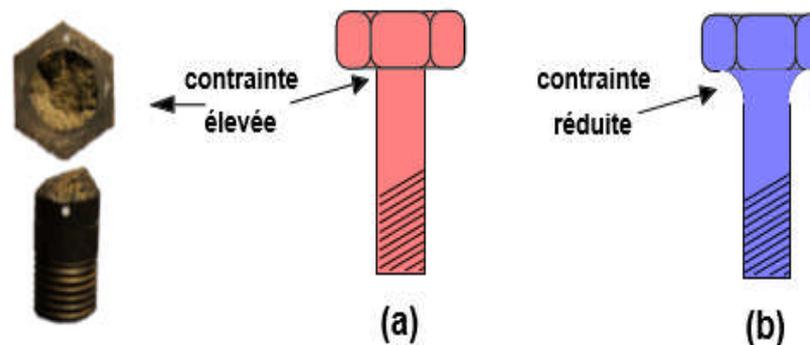


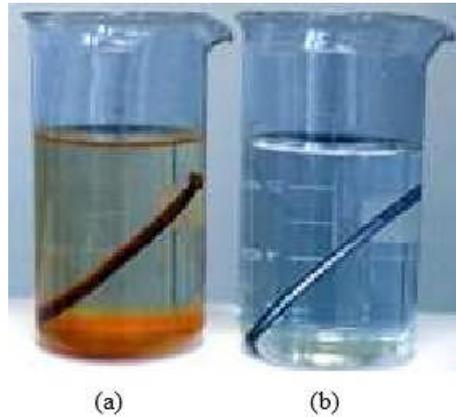
Figure II. 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis

II.3. Emploi d'inhibiteurs de corrosion

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Cela est amené par l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion.

II.3.1.Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (**Figure II. 5**) [26]



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Figure II. 5 : Métal au contact d'un milieu agressifs

II.3.2.Domains d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc ;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi :

- Les inhibiteurs anodiques;
- Les inhibiteurs cathodiques;
- Les inhibiteurs induisant une précipitation;
- Les inhibiteurs organiques.

II.3.3.Inhibiteurs anodiques ou 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 II.6). 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 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⁻¹, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

II.3.4. Inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, 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 (Figure II.6). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories [26]:

II.3.4.1. Les poisons cathodiques :

Ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.

II.3.4.2. Les précipités cathodiques

Les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.

II.3.4.3. Les désoxygénant

Au dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.

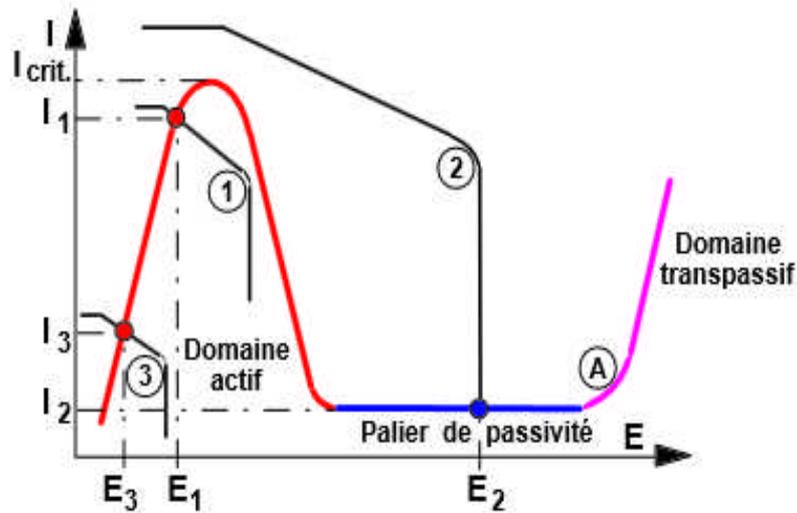


Figure II.6: Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques [26]:

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

II.3.4.4. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical amine ($-NH_2$),
- le radical mercapto ($-SH$),
- le radical hydroxyle ($-OH$),
- le radical carboxyle ($-COOH$).

La figure II.7 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants [27].

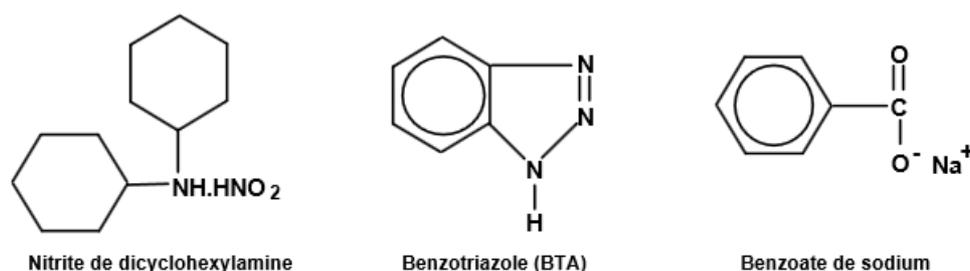


Figure II.7: Quelques inhibiteurs organiques de corrosion

II.4. Protections électrochimiques

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible.

Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagés:

- Protection cathodique.
- Protection anodique.

II.4.1. Protection cathodique

La corrosion d'une pièce métallique peut être empêchée par la protection cathodique. Elle a été déjà employée avant le développement de la science de l'électrochimie. Humphrey Davy a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger un bateau de guerre britannique contre la corrosion [28].

Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. L'avantage de la protection cathodique est la grande économie avec une utilisation pratiquement illimitée.

La protection cathodique a obtenue aussi une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz. Le principe de la protection cathodique consiste à abaisser la tension métal-milieu de manière à l'emmener dans sa zone d'immunité. Par convention, le courant circule du positif (+) vers le négatif (-), par conséquent le métal est protégé si le courant entre dans la structure en provenance de l'électrolyte. Dans le cas contraire, si le courant passe de la structure à l'électrolyte, la corrosion est accélérée, le courant de protection est produit soit par :

- L'anode réactive ou sacrificielle. Dans ce cas la force électromotrice (f-e-m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) d'une anode dite sacrificielle.
- Un courant imposé, en utilisant un générateur extérieur de f-e-m, réglable et une anode auxiliaire [29].

a. Protection cathodique par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés. La différence de potentiel existant en circuit ouvert entre les deux métaux qui constituent la pile, est déterminée par leur nature même. La figure II.8, présente des exemples de la protection cathodique par anode sacrificielle.

Lorsque la pile débite, une résistance est introduite et dont la valeur dépend de la résistivité de l'électrolyte ou du sol dans le cas des canalisations enterrées. Il en résulte qu'une chute ohmique intervient et que le potentiel auquel certains points de la structure à protéger sont effectivement portés supérieurs à la valeur nécessaire pour assurer la protection. Il faut alors utiliser plusieurs anodes judicieusement réparties autour de la pièce à protéger [29].

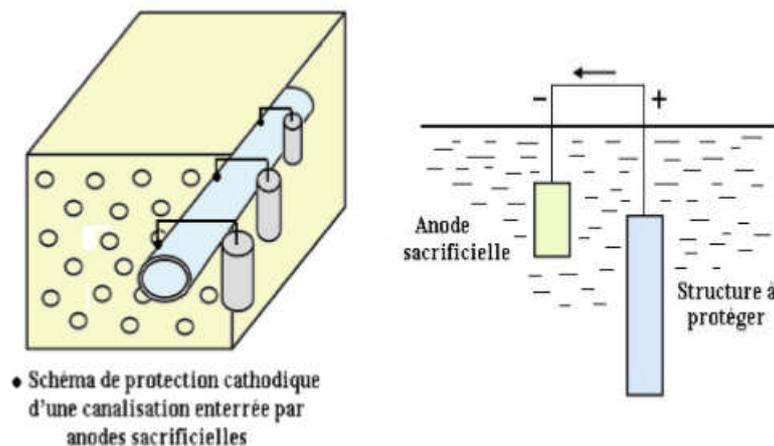


Figure II.8: Exemples de protection cathodique par anode sacrificielle.

b. Protection cathodique par courant imposé

Dans cette méthode, le courant de protection nécessaire est obtenu à partir d'une source extérieure de courant continu, ce qui implique l'utilisation d'un redresseur. Donc la différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger n'est pas naturelle. Le métal est polarisé cathodiquement (pratiquement aucune formation d'ion métallique) [30].

L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ce ci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche la protection par courant imposé, nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu. La figure II.9 représente un exemple de la protection cathodique par courant imposé [30].

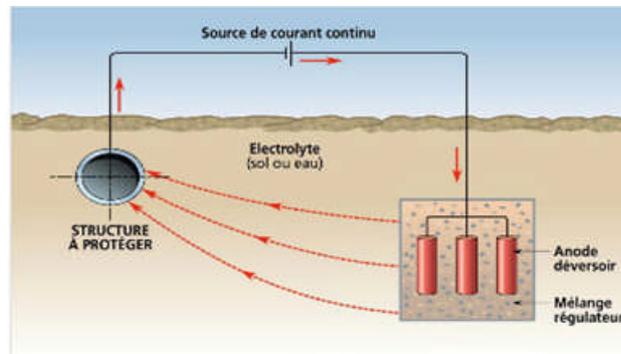


Figure II.9 : protection cathodique à courant imposé

II.4.2. Protection anodique

On peut protéger le fer en utilisant une anode sacrificielle, c'est-à-dire en associant par contact électrique le fer avec le métal (noté M) plus réducteur que lui $E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} > E_{M^{n+}/M}^{\circ}$. Le métal pourra ainsi jouer le rôle d'anode, et ce à la place du fer qui sera fonction de cathode (il y aura alors réduction du dioxygène dissous sur le fer).

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique) [31], 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 de passivité

II.5. Protection par revêtements

II.5.1. 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 [27]:

II.5.1.1. 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 [27].

II.5.1.2. 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.5.2. Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées.

II.5.2.1. Les dépôts électrolytiques

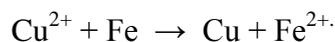
Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs

organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution

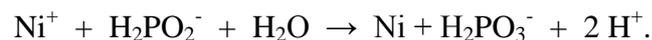
C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des souscouches.

II.5.2.2. Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kanigen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction



Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

II.5.2.3. Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à $30 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la **figure II.10** Dans

une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar^+ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat

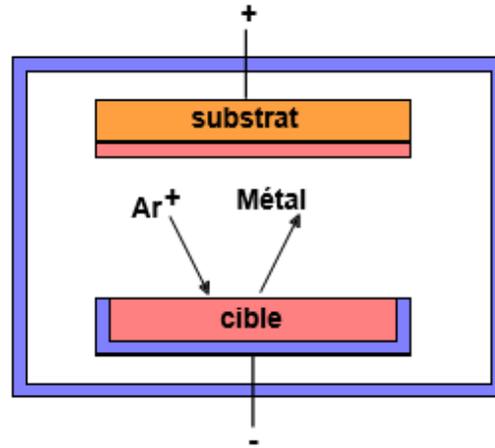
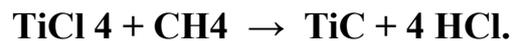


Figure II.10: Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quant on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des températures comprises entre 800 et 1100° C selon la réaction



II.5.2.4. Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tels que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.

II.5.2.5. Les dépôts par projection à chaud (shoopage)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%.

On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage).

II.5.3. Les couches de conversion

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

II.5.3.1. L'anodisation

Surtout pratiqué sur l'aluminium, ce procédé consiste à renforcer la couche naturelle protectrice par une oxydation anodique. Cette dernière est réalisée en immergeant la pièce en aluminium dans un bain approprié (par exemple de l'acide sulfurique) et en appliquant une tension de 15 à 25 V pendant 30 à 60 min. Il se forme alors une couche d'alumine Al_2O_3 anhydre d'une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette couche étant poreuse, on termine le traitement par une colmatation en immergeant la pièce pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de former un oxyde hydraté compact, la boehmite ($Al_2O_3 \cdot (H_2O)$). Outre les propriétés de résistance à la corrosion, l'anodisation peut servir à des fins décoratives grâce aux colorations obtenues, notamment dans le cas du titane.

II.5.3.2. La phosphatation

Ce procédé est surtout appliqué aux aciers ordinaires (parkérisation). Par immersion ou brossage avec une solution acide de phosphate de zinc ou de manganèse comportant des accélérateurs tels que Cu^{2+} , ClO_3^- , ou NO_3^- , on obtient un réseau poreux de phosphates métalliques en couche mince (1 à 2 μm) servant de base d'accrochage aux peintures. En couches plus épaisses, ce traitement seul permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs.

II.5.3.3. La chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc, à l'aluminium et au cadmium. On l'obtient en immergeant la pièce pendant quelques secondes dans une solution acidifiée de bichromate de sodium à température ambiante. Sur le zinc, la couche de chromates ainsi obtenue, d'une légère couleur jaune, protège le matériau contre les attaques superficielles dues à des condensations.

II.5.4. 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.5.4.1. Les peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouches d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant :

- Une couche primaire adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm). On distingue les peintures primaires réactives PPR (wash primer) et les peintures primaires d'atelier (shopsprimer). Les premières sont des solutions phosphatantes ou chromatantes qui, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, favorisent l'accrochage des couches ultérieures. Les secondes, plus épaisses, ont un rôle protecteur plus marqué. D'autres peintures primaires ont un rôle protecteur contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par effet galvanique (peinture au zinc).

- Des couches intermédiaires qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.

- Une couche de finition pour l'étanchéité et l'esthétique.

II.5.4.2. Les bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

II.5.4.3. Les revêtements polymériques

II.5.4.3.1. Protection par les polymères isolants

Des matériaux à base de polymère sont des candidats attractifs pour la protection contre la corrosion en raison de leur résistance chimique et le rapport favorable force/poids.

Leur utilisation, cependant, est limitée en raison de leur nature viscoélastique et l'incapacité de résister à des hautes températures [32].

Dans leur forme finale utile, les plastiques, les élastomères, et les composites sont des polymères fabriqués à partir des produits chimiques organiques. Les polymères sont des molécules à longue chaîne constituée d'unités répétitives appelées les monomères. Les monomères sont principalement produits à partir de pétrole et de gaz naturel, bien que des exceptions existent dans le caoutchouc et bois naturels.

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables.

Des exemples des polymères thermoplastiques sont :

- Acryliques
- Fluoropolymères
- PVC
- polyéthylène
- Polystyrènes
- Polyphénylène oxyde
- Polysulfones
- Polypropylènes
- Polybutylènes

Des exemples des matériaux thermodurcissables sont :

- Époxydes
- Mélamines
- Composés phénoliques
- Polyester
- Uréthanes (rigides)

Les structures chimiques des polymères généralement utilisés pour le contrôle de la corrosion sont montrées sur la figure II.11.

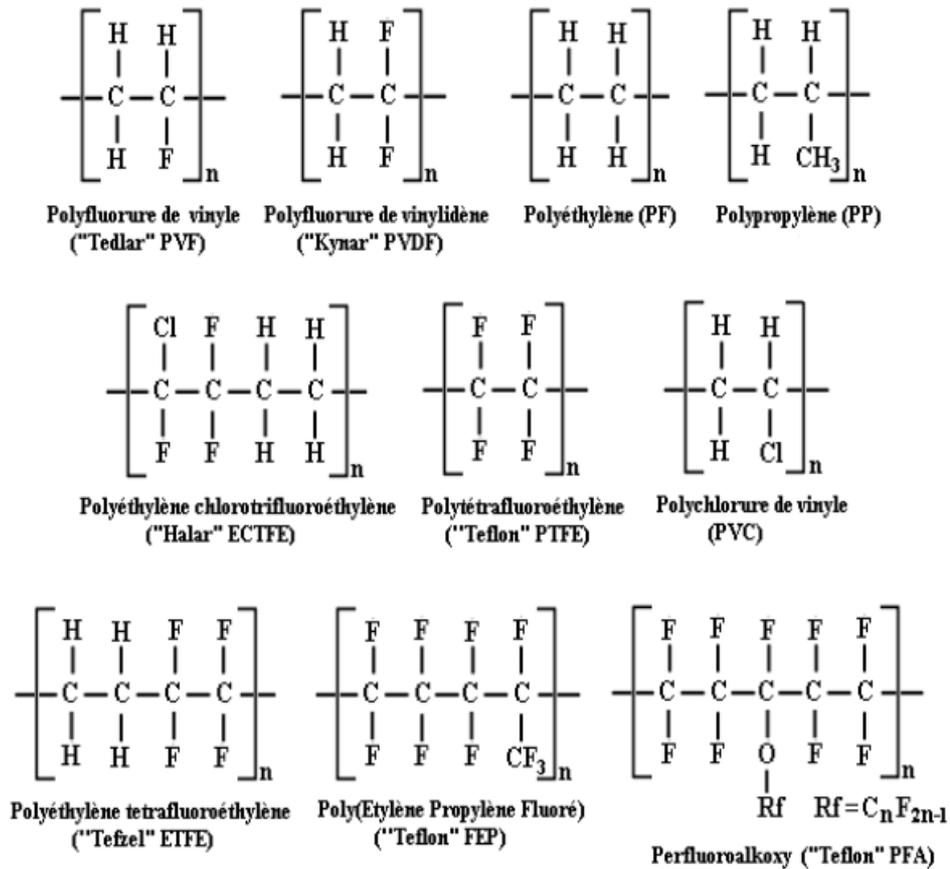


Figure II.11: Structures chimiques de quelques polymères utilisés pour la Manipulation chimique [32].

➤ Méthodes d'application des revêtements polymériques

L'utilisation des polymères comme revêtements résistants à la corrosion a connu une croissance considérable dans les 50 dernières années. Dans les années 50 quelques centaines de tonnes par an étaient appliquées par des techniques telles que le revêtement dans un lit fluidisé, immersion dans un plastisol et projection de solution. Depuis lors un grand nombre d'autres technologies de finition des métaux ont été présentées, y compris le prélaquage et le revêtement par extrusion. Le tonnage actuel des polymères utilisés en Europe doit être maintenant quelques dizaines de milliers de tonnes [33]. Le choix de la méthode d'application d'un revêtement polymérique résistant à la corrosion dépend de :

- 1- Le but pour lequel le produit revêtu est utilisé
- 2- L'environnement auquel le revêtement est exposé
- 3- Le type de polymère
- 4- La forme et la taille de l'objet à revêtir
- 5- La période du procédé d'application
- 6- Le coût.

7- Le classement des méthodes d'application par la forme physique du polymère (liquide, poudre ou granulé) est comme le suivant :

- **Méthodes d'application des liquides**

- a. Projection**

Les solutions de polymères telles que celles à base des copolymères de PVC/PVA peuvent être appliquées par l'équipement de projection de la peinture conventionnelle. Puisqu'elles sont thermoplastiques, elles n'exigent pas de la chaleur pour les réticuler, mais elles peuvent exiger de la chaleur pour évaporer les solvants.

Quand la solubilité du polymère est faible à la température ambiante il peut être possible de produire une dispersion dans un mélange des diluants et des solvants latents. Cette dispersion peut être appliquée par l'équipement de projection de la peinture conventionnelle. L'article revêtu est placé dans un four où les diluants s'évaporent. Les solvants latents alors dissolvent le polymère et s'évaporent de cette solution à un taux contrôlé, de ce fait produisant un film continu. Les revêtements de PVF, et PVDF et PTFCE sont produits à partir des dispersions de ce type.

Le plastisol du PVC sans solvant peut être appliqué par projection. Le revêtement de PVC appliqué par projection sont actuellement employés intensivement par l'industrie automobile sur les véhicules pour prévenir la corrosion. Le plastisol, étant résilient, il ne se fissure pas ou abrasé par les ébrèchements en pierre. Les plastisols de PVC ont une viscosité élevée par rapport à la solution et à d'autres systèmes de dispersion. Par conséquent, ils doivent être appliqués par un équipement de projection sans aire. Les revêtements de PVC doivent être chauffés pour produire un revêtement solide et résistant après refroidissement. Les revêtements thermodurcissables (époxydes, polyuréthanes, etc.) sont souvent fabriqués avec des produits liquides. A l'aide d'un pistolet on projette les deux composantes d'une résine vers la surface métallique où elles réagissent l'une avec l'autre en formant le revêtement [33].

- b. Immersion**

Les plastisols de PVC sont utilisés pour la protection contre la corrosion des conduites, des réservoirs etc....contre les produits chimiques aqueux à des températures jusqu'à 60°C. Ils sont employés pour le revêtement des gabarits de plaquage pour les protéger contre le plaquage et empêcher également la corrosion provoquée par les diverses solutions acides utilisées dans le processus de plaquage.

La technique du revêtement commence par l'application d'un adhésif à base d'un solvant à un substrat métallique préalablement prétraité. L'article est alors préchauffé à 200-250 °C, le temps et la température exacte dépendent de l'épaisseur du métal. Il est alors plongé dans le plastisol qui se gélifie partiellement à cause de la chaleur rayonnante de l'article. L'article est ensuite soulevé hors du plastisol et placé dans un four pour la gélification finale, où ses propriétés physiques optimales et sa résistance chimique complète sont atteintes [33].

c. Revêtement par enroulement (prélaquage en continu)

Le revêtement par enroulement est la technique de la déposition d'un film de liquide sur une plaque mince d'acier ou d'aluminium en mouvement continu. La plaque se déroule d'un cylindre au début du processus et se recule à la fin. Les rouleaux sont ensuite coupés et façonnés à la forme exigée.

Pendant le processus, la plaque traverse des cuves de prétraitement. Elle est revêtue par des primaires adhésifs et des couches supérieures. L'étuvage est habituellement nécessaire après l'application de chaque couche. Quand le PVC est appliqué avec des épaisseurs au-dessus de 100µm le revêtement peut être gravé en relief pour produire une variété de finitions texturées, par exemple un effet en grain de cuir. L'industrie du revêtement par enroulement en Europe utilise environ 50000 t de peinture par an. Ce chiffre inclut une quantité significative (entre 5000-10000 t) de P.V.C. appliqué comme plastisol et certain P.V.D.F. appliqué à partir d'une dispersion.

Le PVC est utilisé intensivement dans l'industrie du bâtiment pour le revêtement externe et les cloisons internes. Il est utilisé parce qu'il a une excellente résistance aux intempéries et protège le substrat contre la corrosion pendant des périodes supérieures à 10 ans. Quand il est appliqué à des épaisseurs environ de 200 µm. il peut résister les techniques de la manipulation dure qui sont souvent liées aux chantiers de construction.

Le PVDF est utilisé où une résistance très élevée à l'UV est exigée, par exemple, le revêtement externe des bâtiments dans les pays tropicaux.

- **Méthodes d'application de poudre**

Les polymères peuvent être produits sous forme de poudre par le broyage des granulés. Le broyage peut être effectué à température ambiante où une lame rotative ou des moulins à disque rotatif sont utilisés.

Alternativement, les polymères qui sont sensibles à la chaleur ou très rigides à température ambiante peuvent être broyés sur un moulin avec disque à goupille. Quelle que

soit la technique utilisée, la distribution correcte de la taille des particules est obtenue par l'utilisation d'un séparateur à air ou par tamisage conventionnel.

a. Lit fluidisé

Le lit fluidisé se compose de deux boîtes l'une au-dessus de l'autre. La supérieure et la plus grande contient la poudre, et l'inférieure est séparée d'elle par une maille métallique et une membrane semi-perméable. L'air est pompé sous pression dans le compartiment inférieur et se diffuse ensuite à travers la membrane et la poudre. Les particules de poudre sont soulevées et séparées par l'air. Ceci résulte une réduction considérable de la densité apparente de telle sorte que l'article à revêtir puisse facilement être submergé dans la poudre.

Le métal de travail prétraité à revêtir est chauffé dans un four à température entre 260 et de 360°C, selon l'épaisseur du métal et le revêtement à appliquer. Il est ensuite retiré du four et plongé dans la poudre fluidisée. Ici les particules fines de la poudre sont soufflées sur le métal chaud où elles se fondent. Après quelques secondes (5-10 s), l'article est retiré de la poudre. Ensuite soit l'article est laissé à l'air froid ou il est trempé à l'eau. La méthode de refroidissement peut affecter la structure cristalline ainsi que la finition de surface et les propriétés physiques. S'il y a une quantité de chaleur insuffisante dans le métal, un chauffage supplémentaire peut être nécessaire pour fondre complètement le revêtement et pour produire une acceptable finition de surface.

La technique du revêtement par un lit fluidisé est largement utilisée pour les égoûttoirs des plats, les meubles métalliques des bureaux, les poteaux d'éclairage public etc. Elle fournit également une résistance à la corrosion chimique dans les valves et conduites, etc. [33].

Les plastiques utilisés pour le revêtement par un lit fluidisé de poudre incluent le polyéthylène, le PVC, le nylon, et une variété de polyoléfinés et de leurs copolymères.

b. Projection électrostatique de poudre (poudrage électrostatique)

Dans le procédé de la projection électrostatique, la poudre plastique est soufflée sous pression à travers une trémie d'un pistolet. Le pistolet a un baril avec une longueur de 15-45 cm et un diamètre de 3-5 cm. À l'extrémité du pistolet il y a un point chargé. La charge est entre 10 et 20 kV et elle peut être positive ou négative. La poudre prend la charge et elle est attirée par l'objet métallique prétraité qui est mis à la terre. L'article est ensuite placé dans un four pour fondre la poudre en un revêtement lisse. La taille des particules de la poudre devrait être 20-75 μm . Les particules qui sont plus petites que 20 μm sont très légères pour être transportées par l'air comprimé et elles forment un nuage chargé à traves lequel la poudre

suivante ne passe pas facilement. Si les particules sont très grandes, le rapport de la charge à la masse est très bas et les particules tendent à tomber avant d'atteindre l'article métallique qui est mis à la terre.

La plupart des polymères ne sont pas appropriés à la projection parce qu'ils sont trop rigides. S'ils sont assez fragiles pour qu'ils soient économiquement broyés à des particules fines avec la taille exigée, les propriétés physiques du revêtement seraient faibles. En outre, pour une charge de rétention optimale, la résistivité volumique de la poudre devrait être au moins 10–13. Les poudres du nylon 11 sont disponibles pour l'utilisation générale et les poudres du PVC sont utilisées pour revêtir le grillage galvanisé de la clôture.

Des pistolets ont été développés pour générer de la charge électrostatique par friction plutôt que par haute tension électrique. Ce sont les pistolets turboélectriques. Leur avantage par rapport au type électrique est la sécurité. Leur inconvénient est le manque de contrôle.

c. Projection à la flamme

Dans les applications de la projection à la flamme, les articles prétraités doivent être chauffés en passant la flamme doucement sur la surface du métal. Une température superficielle de 60-100°C est habituellement suffisante. Ceci assure que les gouttelettes fondues s'écoulent et se fusionnent ensemble pour donner une finition lisse avec une bonne adhérence au substrat. La poudre est ensuite soufflée à travers une flamme très chaude, elle fond et elle est déposée comme des gouttelettes fondues sur l'article à revêtir. Les gaz employés pour produire la flamme ne doivent pas produire une atmosphère oxydante puisque cela réduit considérablement les propriétés physiques et chimiques de la résistance de n'importe quel polymère appliqué.

La taille des particules de la poudre doit être 150-300µm. Si les particules sont très grandes elles ne fondent pas complètement et une mauvaise finition de surface se résulte. La flamme cause une certaine dégradation de la surface des particules. Puisque le rapport de la surface à la masse augmente quand la taille des particules diminue, des particules très fines doivent être évitées.

Le procédé n'est pas largement utilisé dans les usines mais a trouvé une place dans le revêtement des grandes structures externes, par exemple, les grandes portes de sécurité. Il peut être aussi utilisé pour la réparation des revêtements qui ont subi des dommages.

Le problème principal de cette technique est que le polymère se dégrade par l'utilisation des températures très élevées [34].

d. Revêtement par cascade

La technique de revêtement par cascade est largement utilisée pour le revêtement extérieur des conduites métallique par le polyéthylène pour transporter le gaz naturel à travers l'Europe. Il y a plusieurs manières d'employer cette technique mais dans tous les cas la conduite est également chauffée à une température de surface de 250-350°C. La poudre est ensuite versée, 'en cascade', sur la conduite rotative. Un deuxième chauffage peut être nécessaire pour fondre complètement la poudre.

Il y a deux variables communs dans la méthode du revêtement. Dans le premier, la longueur complète de la conduite est chauffée dans un four ou sur une banque des brûleurs à gaz. La conduite est ensuite déplacée vers une zone où la poudre est cascadiée sur la conduite rotative à partir d'une trémie qui s'étend sur toute la longueur de la conduite. L'excès de poudre est rassemblé dans un bac ci-dessous et recyclé dans la trémie. Dans la deuxième méthode, la conduite tourne et se déplace latéralement à travers une banque des brûleurs à gaz ou un chauffage à induction, puis à travers une cascade de poudre continue, mais étroite. La cascade vient d'une trémie qui est perpendiculaire à la direction du mouvement de la conduite. La conduite continue de parcourir à travers une deuxième banque des brûleurs à gaz où la fusion complète de la poudre a lieu.

Le revêtement est appliqué pour protéger l'acier contre la corrosion due à l'acide ou à l'état alcalin du sol entourant la conduite en service. Généralement, le procédé exige trois couches. Tout d'abord, une poudre époxyde est appliquée pour obtenir une adhérence au métal prétraité et donc pour obtenir une résistance au décollement cathodique.

Deuxièmement, une couche de liaison de copolymère de polyoléfine est appliquée et troisième une couche épaisse de polyéthylène est cascadiée, qui protège en effet l'époxyde contre les dommages physiques.

e. Revêtement par rotation

La technique de revêtement par rotation est dérivée de la technique de moulage par rotation, le moule est remplacé par l'article à revêtir. La technique peut être utilisée pour le revêtement de l'intérieur de tous les types des cylindres et elle a trouvé une faveur particulière entre les fabricants des extincteurs. Un grade spécial de polyoléfine auto-adhésif et résistant à la fissuration sous contrainte est utilisé dans la majorité d'extincteurs à base d'eau en Royaume-Uni.

La technique de revêtement par rotation consiste à verser un poids prédéterminé d'une poudre de polymère dans le cylindre préchauffé. Le cylindre est ensuite tourné dans les deux

axes perpendiculaires tandis que l'extérieur du cylindre est chauffé. La chaleur peut être provient à partir de rayonnement direct des brûleurs ou l'installation complète peut être placée dans un four. L'article doit être tourné pendant le cycle de refroidissement pour empêcher le fléchissement. Pour réduire la possibilité de dégradation du polymère et pour optimiser la durée de cycle, il est important que la poudre soit chauffée à température minimale qui assure la production d'un cylindre à revêtement intérieur non poreux avec épaisseur uniforme.

- **Méthodes d'application des granulés**

Les deux techniques principales de transformation des plastiques d'extrusion et de moulage par injection sont utilisées pour le revêtement des métaux.

- a. Extrusion**

En termes très simples l'extrudeuse est un cylindre chauffé contenant une vis rotative. Il y a une trémie à une extrémité pour fournir les granulés plastiques et une filière à l'autre extrémité par laquelle le polymère fondu est extrudé. La technique est largement utilisée pour la production des tuyaux d'arrosage, les profilés de fenêtre, des films plastiques etc. Mais elle est aussi utilisée pour la protection contre la corrosion des tubes, tiges et fils métalliques. Le fil de la clôture est revêtu par le PVC en utilisant cette technique. Cependant, généralement il n'y a aucune adhérence entre le revêtement et le fil. L'adhérence peut être réalisée si le procédé d'un lit fluidisé est utilisé.

- b. Moulage par injection**

La presse du moulage par injection est une machine qui fond d'abord un thermoplastique et injecte ensuite ce polymère fondu dans un moule. Des articles tels les paniers, les cuvettes et les bacs, sont produits par cette technique. Elle peut être utilisée pour le revêtement des valves. Dans ce cas la valve doit être employée comme un élément du moule. Des revêtements très épais sont produits pour donner à la soupape une résistance aux produits chimiques. En même temps, le recouvrement du métal de la valve protège la valve contre les dommages mécaniques. Les polymères utilisés pour ce procédé incluent le polyéthylène, le polypropylène et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [33].

II.5.4.3.2. Protection par les polymères conducteurs

Introduction

La plupart des revêtements utilisés dans la protection contre la corrosion sont des composés multicouches, comprenant un film métallique (zinc, aluminium, d'autres métaux ou alliages), un prétraitement chimique (de phosphates, et/ou d'autres promoteurs d'adhésion), un ensemble de couches organiques (polymère). De plus, la plupart des revêtements

communément utilisés de nos jours sont une combinaison de composants nocifs, polluants et dangereux (chrome, plomb, solvant organiques, etc.) qui ne sont plus acceptables face à la prise de conscience de l'environnement même si leurs performances sont connus comme éminentes. Il y a un besoin de remplacement ayant des performances comparablement sûres et qui soient à la fois moins nocifs. Par conséquent, la réflexion sur un revêtement par les polymères conducteurs a gagné du terrain depuis les travaux de Deberry [35] qui a observé une passivation du fer par un film de polyaniline appliqué par électrodéposition.

Actuellement, l'électrodéposition des polymères conducteurs (Polyaniline, polythiophène et polypyrrole) est reconnue comme méthode générale pour obtenir des films organiques qui peuvent présenter des propriétés anticorrosives très importantes [36]. Les travaux de J.O. Iroh et ses collaborateurs [37] ont montré aussi l'efficacité de la polyaniline et du polypyrrole dans la protection de l'acier contre la corrosion dans un milieu sulfaté et de NaCl respectivement. Ces polymères sont obtenus généralement sous forme de films adhérents et homogènes avec une conductivité et une épaisseur contrôlable.

L'existence d'une barrière électronique encastrée à l'interface métal/polymère met un obstacle au transfert de charges entre le métal et les espèces oxydants, ceci est en opposition de peinture ordinaire [38]. Ainsi, le degré de protection contre la corrosion fournie par couches de polymères conducteurs dépend de ses propriétés structurelles et électroniques.

- **Electrodéposition des polymères conducteurs**

L'électrodéposition des polymères conducteurs est une technique efficace pour déposer des films de polymères d'épaisseur variable sur des substrats conducteurs. Elle combine une réaction électrochimique avec une polymérisation qui a lieu quand un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué [39].

L'électropolymérisation des monomères sur des électrodes s'effectue soit dans un milieu aqueux ou organique, et elle peut être galvanostatique: polymérisation à courant constant [40], potentiostatique: polymérisation à potentiel constant [41], ou potentiodynamique: polymérisation par cyclage de potentiel [42]. Les films obtenus par cyclage de potentiel sont très adhérents à la surface de l'électrode; cette méthode, permet de suivre l'activité redox du polymère conducteur qui est constamment contrôlée pendant le cyclage. Par conséquent, la polymérisation peut être arrêtée au moment où les caractéristiques voltammétriques du polymère formé sont optimales; l'inconvénient de la méthode par cyclage est qu'une grande partie du temps de dépôt correspond à des potentiels où il n'y a pas de polymérisation; ceci explique un rendement moindre par rapport à celui des deux autres

techniques [43]. Le taux de dépôt du polymère conducteur dépend énormément des paramètres expérimentaux, nature de l'électrode, potentiel ou intensité du courant imposé, température, concentration en monomère, nature et concentration de l'électrolyte [44].

- **Mécanisme de protection**

Dans le cas des matériaux ferreux, le mécanisme de protection anodique pourrait se schématiser de la façon suivante (figure IV.4) [45].

Le métal est normalement protégé par un mince film d'oxyde (état passif) est maintenu dans cet état oxydé. Lorsqu'une rayure est formée, le film de polymère conducteur se comporte comme un film oxydant pouvant cicatriser localement le métal en consommant et transférant rapidement les électrons.

Le film peut simultanément se réoxyder plus lentement au contact de l'oxygène dissous dans la solution qui se réduit pour donner des ions hydroxydes.

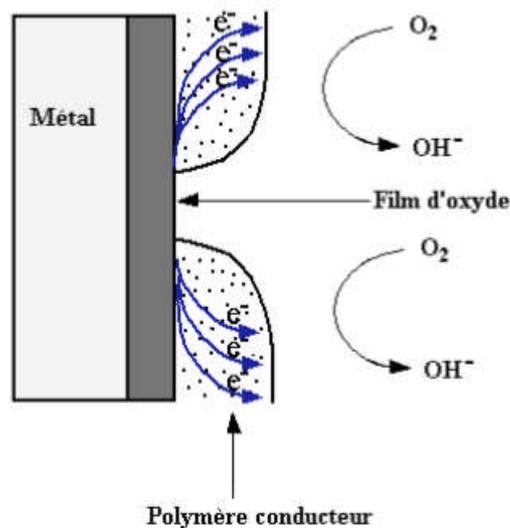


Figure II.12: Schéma décrivant le mécanisme de protection contre la corrosion d'un métal passivable par un film de polymère conducteur.

Dans cette partie on décrit les procédures de protection enrobages par des polymères ainsi que matériels et produits utilisés.

Les enrobages par des polymères constituent une couche isolante entre la surface du métal et l'environnement agressif. En pratique, les films présentent des défauts (trous, rayures) par lesquels les espèces agressives pénètrent jusqu' au métal où la corrosion s'initie.

Notre étude est fondé sur:

1- L'étude de l'influence des différents facteurs sur la corrosion des métaux non protégés (nus), la résistance à la corrosion des métaux est très fortement influencée par les facteurs suivantes : Influence du temps de séjour dans le milieu agressif, Influence de la concentration du milieu agressif, Influence de la nature du métal, influence de la nature de l'agent de décapage utilisé pour décaper le métal, influence du nombre de couches du polymère appliqué sur la surface du métal, influence de la nature du polymère et Influence de la nature du solvant de polymère.

2- L'étude de l'efficacité des couches de polymère dans la protection des métaux contre la corrosion dans un milieu agressif, les couches du polymère sont déposées par immersion des lames métalliques dans une solution de polymère après évaporation du solvant.

III.1. Solvants, polymères et matériels

III.1.1. Solvants

Les solvants qui ont été utilisés lors de cette étude sont les suivant :

Cyclohexane Marque : sigma-alorich; formule générale : C_6H_{12} ; masse molaire : $M = 84.16$ g/mol ; densité : $d = 0.778$ Kg/l ; Pureté : 99.5 %. Point d'ébullition : 80.7 °C.

Acide chlorhydrique De marque : Organiques ; formule générale : HCl ; masse molaire : $M = 36.46$ g/mole ; Pureté : 36 % ; Densité : $d = 1.18$.

- **Hydroxyde de sodium** de marque : verdugt; de formule générale : NaOH et de Masse molaire : $M = 40$ g/mole.

- **Carbonate de sodium Marque** : Recapture ; de formule générale ; Na_2CO_3 , de masse molaire : $M=105.99$ et de pureté : 99%

Tetrahydrofurane (THF) Marque : biochem ; formule générale : C_4H_8O ; Masse molaire : $M = 72.11$ g/mole ; Pureté : 99.98 % ; Densité : $d = 0.89$; $H_2O < 0.2$ % ; Peroxydes (H_2O_2) < 0.05 %.

Toluène : De marque : Riedel-de haen ; de formule générale : C_7H_8 ; masse moléculaire : 92.15 ; densité : $d = 0,866 \text{ g/ml}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$; Point de fusion : $-95 \text{ }^\circ\text{C}$; Point d'ébullition : $110.6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Xylène : De marque : merck ; de formule générale : C_8H_{10} ; Xylène (mélange d'isomères) ; de température d'ébullition $137-140 \text{ }^\circ\text{C}$; de densité : $d = 0.866 \text{ Kg/let}$ de masse molaire: $M = 106.17 \text{ g/mol}$.

Carbonate de sodium : De marque merck; de formule générale : Na_2CO_3 et de masse molaire : $M=105.99$.

III.1.2. Matériel

Le matériel qui a été utilisés est le suivant :

Un pH mètre, un agitateur magnétique, une plaque chauffante agitatrice, une burette graduée, un erlenmeyer, un ballon à col rodé, réfrigérant et un thermomètre.

III.1.3. polymères

Polyéthylène basse densité (PEBD) : Il s'agit d'un PEBD de grade B 21 de l'ENIP de Skikda ;

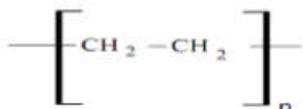
MFI= 0.19 g /10min ;

Densité = 0.923 à $23 \text{ }^\circ\text{C}$;

Résistance à la rupture= 210 kg /cm^2 ;

Paramètre de solubilité, $\delta = 8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

Structure chimique:



Polychlorure de vinyle (PVC) : Le PVC utilisé est du type NORVINYL S 6571, produit par suspension en Suède par le groupe « Hydro Polymers »,

$K_w = 65$;

Viscosité : $108 \text{ cm}^3/\text{g}$;

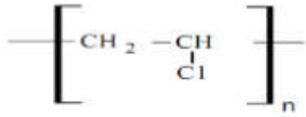
Densité apparente : 550 kg/m^3 ;

Absorption du plastifiant = 230 g/Kg PVC

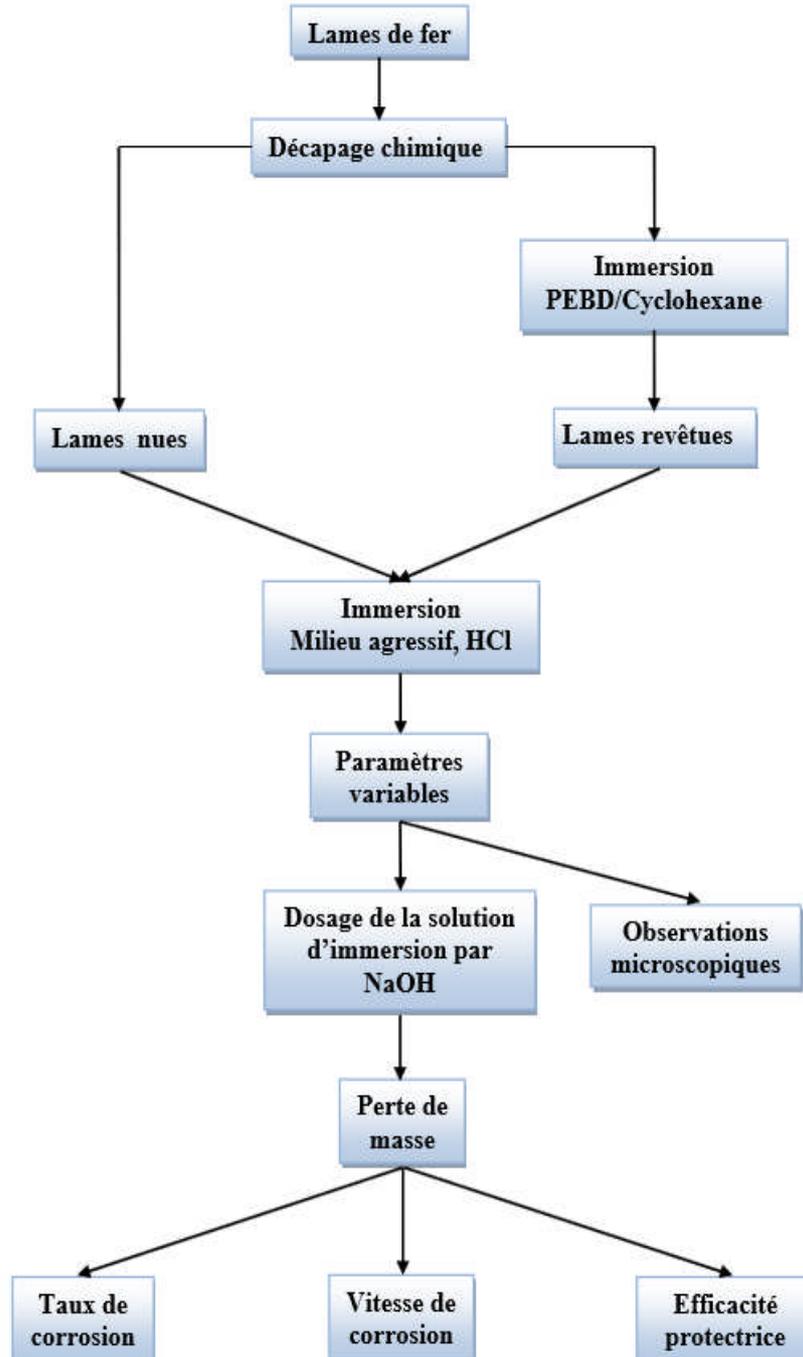
Matière volatile $\leq 4 \text{ g/kg}$

$T_g = - 50 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$;

Structure chimique :



III.2. Protocole expérimental



III.3. Préparation des lames métalliques

Les lames de travail, constituées de deux métaux (Fe, Al) sont obtenues à l'aide d'un outil de découpage sous forme rectangulaire avec les dimensions ($L \times l \times e = 3 \times 1.4 \times 0.1$ cm). Le maximum de précaution est pris pour avoir des lames de dimensions proches, uniformes et des surfaces de bonnes qualités. Nous avons procédé à un traitement préalable de nos métaux par décapage chimique pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts et graisses qui se forment sur la surface des lames. Le décapage est donc un moyen permettant de débarrasser la lame de ces dépôts. Dans ce travail, un décapage chimique a été réalisé par immersion dans un mélange de (HCl + NaF + Glycérine) pendant 2 minutes suivi d'un lavage à l'eau distillée puis un séchage afin d'éliminer les traces de la solution de décapage

III.4. Etalonnage de la solution corrosive

La concentration de la solution d'acide hydrochlorique d'une normalité approximative à 1 est préparée avec des incertitudes liées à la qualité de produit et aux incertitudes de mesures. Pour déterminer le titre exacte de cette solution nous avons procédé à son étalonnage préalable par une base qui est la carbonate de sodium (Na_2CO_3).

V.4.1. Mode opératoire

On remplit la burette de la solution d'HCl fraîchement préparée en assurant qu'il n'y ait pas de bulles d'air dans le bas de la burette.

L'étalonnage a été réalisé par dosage pH-métrique d'une quantité déterminée de Na_2CO_3 dissoute dans l'eau distillée, avant le prélèvement de la quantité de Na_2CO_3 ce produit doit être préalablement séché pendant 2 heures à 110 °C pour éliminer les traces d'humidité

La masse de Na_2CO_3 à peser est calculée de telle façon qu'une solution de 0.01 mole de Na_2CO_3 neutralise environ 10 ml de solution aqueuse d'HCl de concentration voisine de 1 mol.l^{-1} . Pour cela il faut peser une masse d'environ 1 g (l'équivalent de 0.01 mole).

Une fois la masse de Na_2CO_3 est pesée (à l'aide d'une nacelle de pesée), on utilise un entonnoir parfaitement sec pour introduire la poudre dans un erlenmeyer de 250 ml contenant déjà un peu d'eau distillée. On Verse encore une dizaine de millilitres d'eau distillée sur la poudre et on agite jusqu'à sa dissolution complète.

On ajoute à la solution de carbonate de sodium 2 gouttes de phénolphtaléine pour détecter le premier point de virage (de rose à l'incolore) et 2 gouttes d'hélianthine pour détecter le deuxième (de jaune au rouge) et on dispose l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique sous la burette remplie de la solution d'HCl.

On verse goutte à goutte la solution d'HCl dans l'erlenmeyer en notant la variation du pH en fonction du volume d'HCl versé pour plus de précision jusqu' au virage de la phénolphtaléine de rose à l'incolore.

A l'aide d'une plaque chauffante agitatrice, on fait bouillir la solution pendant 2 minutes afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous puis on complète le dosage. La quantité de la solution d'HCl à rajouter est très faible.

La combinaison entre le suivie de la variation du pH en fonction du volume d'HCl versé et le changement de la couleur des indicateurs colorés au point de virage permet d'obtenir un résultat plus précis.

La figure III.1 montre le dispositif du dosage pH-métrique que l'on a réalisé pour étalonner la solution d'HCl préparée.

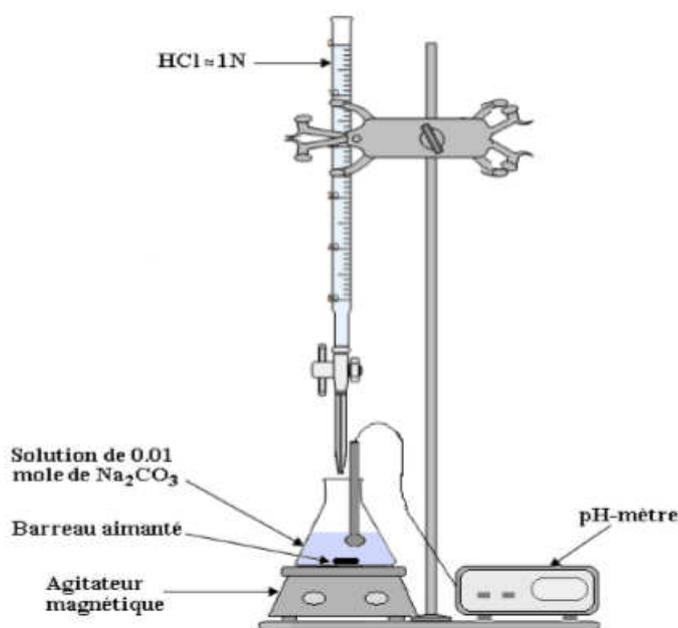


Figure III.1: Dosage pH-métrique de la solution d'HCl par une solution de Na_2CO_3

III.5. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium

Pour déterminer la concentration corrigée (Titre) de la solution d'hydroxyde de sodium préparée, on fait un dosage pH-métrique en présence d'indicateur coloré (Rouge de phénol) par la solution d'HCl qui a été déjà étalonnée par Na_2CO_3 .

III.5.1. Mode opératoire

On remplit la burette par la solution de NaOH de normalité voisine de 0.1 et on la verse goutte à goutte dans un erlenmeyer contenant 1ml de la solution d'HCl diluée avec un peu d'eau distillée et 2 gouttes de rouge de phénol (virage de jaune au rouge) comme indicateur

coloré. La figure **III.2** montre le dispositif de dosage pH-métrique qu'on a réalisé pour étalonner la solution de NaOH préparée

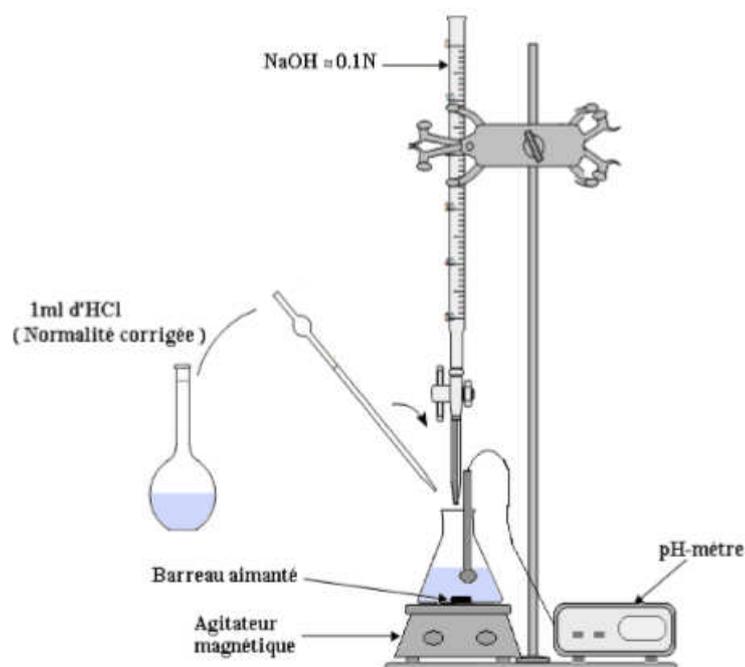


Figure III.2: Dosage pH-métrique de la solution de NaOH par la solution d'HCl.

La combinaison entre le suivi de la variation du pH en fonction du volume de NaOH versé et le changement de la couleur de la solution à doser de jaune au rouge au point d'équivalence, permet d'obtenir un résultat plus précis.

III.6. Conditions opératoires

Temps de séjour (jour)	2	4	6	8
Normalité du milieu agressif (N)	0.5	1	2	
métal	Fe	Al		
Agent de décapage	Mélange (HCl+NaF+glycérine)	HCl		

➤ L'analyse de la plaque du fer a donné le pourcentage d'élément suivant :

C	20 %
S_c	8.4 %
Mn	20 %
P	0.9 %
S	3.2 %
Cr	5.6 %
Mo	0.2 %
Ni	3.1 %
Cu	1.3 %
Mg	1.6 %

Pour Al il est complètement pur

III.7. Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'immersion

On remplit la burette jusqu'à la graduation zéro avec quelques ml de solution de NaOH 0.1N (utiliser un entonnoir propre) en assurant qu'il n'y a pas de bulles d'air dans la burette.

A l'aide d'une pipette graduée on prélève 1 ml de la solution corrosive d'immersion qui contient des ions ferriques et on le verse dans un erlenmeyer propre contenant un peu d'eau distillée, on ajoute avec précautions un barreau dans l'erlenmeyer puis on place l'ensemble sur un agitateur magnétique.

On effectue un dosage pH-métrique, en notant la variation du pH en fonction du volume de NaOH versé (figure III.3). La courbe de la variation du pH en fonction du volume de NaOH versé, montre deux points d'équivalence, le premier point est relatif à l'équilibre acido-basique $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ et le deuxième correspond à l'équilibre oxydoréduction $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui est détecté par l'apparition d'une couleur verte pâle.

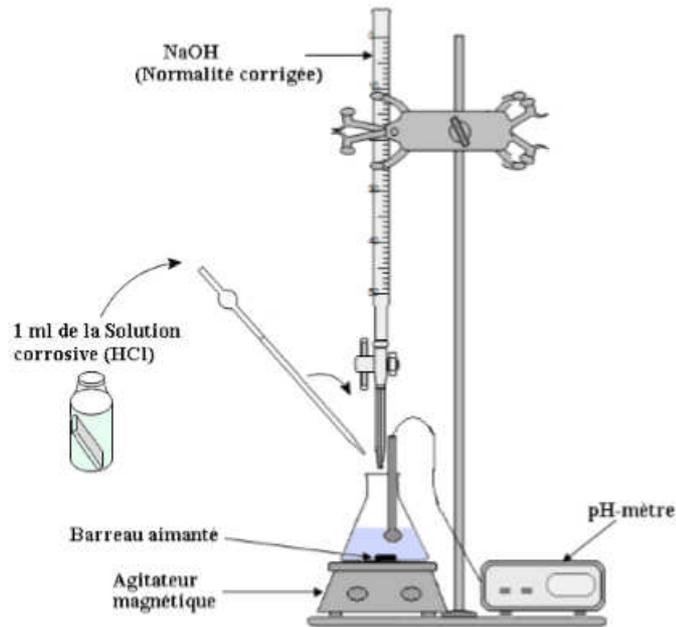


Figure III.3: Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'HCl après immersion.

III.8. Exploitation des courbes de dosage de la solution corrosive

Dans notre analyse des résultats de dosage des solutions corrosives (après immersion des lames), nous nous sommes référés à un travail effectué sur la corrosion de l'aluminium [46]. Les résultats de ce travail de dosage des ions Al^{3+} par une solution de NaOH " $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ " est représenté sur la figure III.4 ci-dessous:

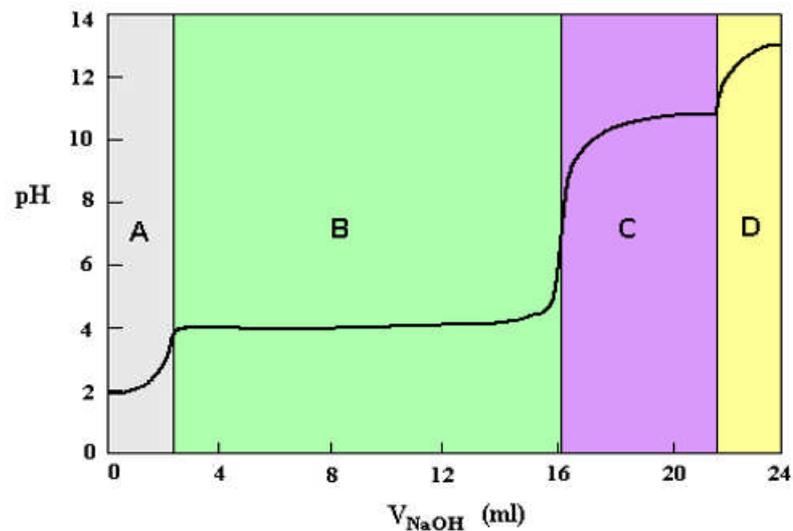


Figure III.4: Dosage des ions Al^{3+} par les ions OH^- [46].

D'après cette courbe on observe 4 domaines différents :

- **Domaine A** Réaction du dosage: $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ $K=10^{14}$

H^+ est consommé linéairement jusqu'à ce que le pH soit suffisamment élevé pour que le précipité d'hydroxyde d'aluminium se forme.

- **Domaine B**

Réaction du dosage: $Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$ $K=4.10^{32}$

Al^{3+} est consommé linéairement, $[OH^-] = (1/(K.[Al^{3+}]))^{1/3}$ et le pH varie peu sauf lorsque $[Al^{3+}]$ tend vers zéro, soit lorsque tout l'aluminium est sous forme de précipité.

- **Domaine C**

Réaction du dosage: $Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^-$ $K=250$

$Al(OH)_3$ est consommé linéairement jusqu'à sa disparition totale. $[OH^-] = [Al(OH)_4^-] / K$, et le pH varie donc peu après le saut de pH.

- **Domaine D**

Tout le précipité a disparu, les ions OH^- versés s'accumulent dans le bécher, le pH augmente donc subitement et on observe une cassure sur la courbe de pH.

Dans le cas du fer on a déterminé sur la courbe de dosage, le volume équivalent de la solution de NaOH versé ($V_{\text{éq NaOH}}$), équivalent au point de virage entre la zone **B** et **C** dans le cas de l'aluminium (figure **III.4**).

$$V_{\text{éq NaOH}} = V_{\text{éq Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_2} - V_{\text{éq H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-}$$

la concentration de la solution corrosive en ions ferreux (Fe^{2+}), après un temps d'immersion donnée d'une lame de fer, peut être calculée au point d'équilibre ($Fe^{2+}/Fe(OH)_2$) à partir de $V_{\text{éq NaOH}}$ versé :

$$2 \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot V_{\text{sol}} = C_{NaOH} \cdot V_{\text{éq NaOH}}$$

où : V_{sol} : Volume de la solution corrosive dosée = 1ml

C_{NaOH} : Concentration de la solution de NaOH = 0.092 mol.l⁻¹

$$V_{\text{éq NaOH}} = V_{\text{éq Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_2} - V_{\text{éq H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-}$$

Donc le nombre de moles des ions Fe^{2+} existé dans une solution corrosive de 8ml est :

$$n_{Fe^{2+}} = 3.68 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{éq NaOH}}$$

$M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$ donc la perte de **masse** (Δm) de la lame de fer est :

$$\Delta m_{\text{Fe}} = 2.060 \cdot 10^2 \cdot V_{\text{éq NaOH}}$$

Dans le cas des lames en :

$$\text{Al} : \Delta m_{\text{Al}} = 6.62 \cdot 10^3 \cdot V_{\text{éq NaOH}}$$

- **Calcul de la vitesse de corrosion**

La vitesse moyenne de corrosion du fer (V_{corr}) est évaluée à partir de la détermination de la quantité d'ions ferreux passée dans la solution corrosive et traduite en perte de masse par cm^2 et par heure comme il est indiqué dans la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S}$$

Où Δm : représente la perte de masse de la lame métallique (g) S : la surface de la lame immergée dans le milieu corrosif (cm^2) t : le temps d'immersion dans le milieu corrosif (h)

Calcul du taux de corrosion

Le taux de corrosion (T_{corr}) d'une lame métallique sous des conditions opératoires donnée, est défini par la relation suivante :

$$T_{\text{corr}}(\%) = \frac{\Delta m}{m_1} \cdot 100$$

Dans laquelle m_1 représente la masse initiale de la lame métallique. Pour les lames protégées par des couches de polymère, la masse initiale qu'il faut prendre est celle qui est pesée après déposition des couches de polymère ($m_1 + c$).

Calcul de l'efficacité protectrice des couches de polymère

L'efficacité protectrice (\mathcal{E}) des couches de polymère est calculée en utilisant l'expression suivante:

$$\mathcal{E}(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \cdot 100$$

Où ; V_{corr} et V'_{corr} représentent les vitesses moyennes de corrosion du métal, respectivement nu et protégé.

III.9. Etude de l'efficacité des couches de polymère dans la protection contre la corrosion d'un métal (fer)

III.9.1. Mode opératoire

➤ Préparation des solutions de polymères

Pour déposer des couches de polymères par immersion sur la surface des lames du métal, on prépare une solution de chaque polymère (PEBD, PVC) par solvatation dans les solvants appropriés selon le montage schématisé sur la figure III.5 :

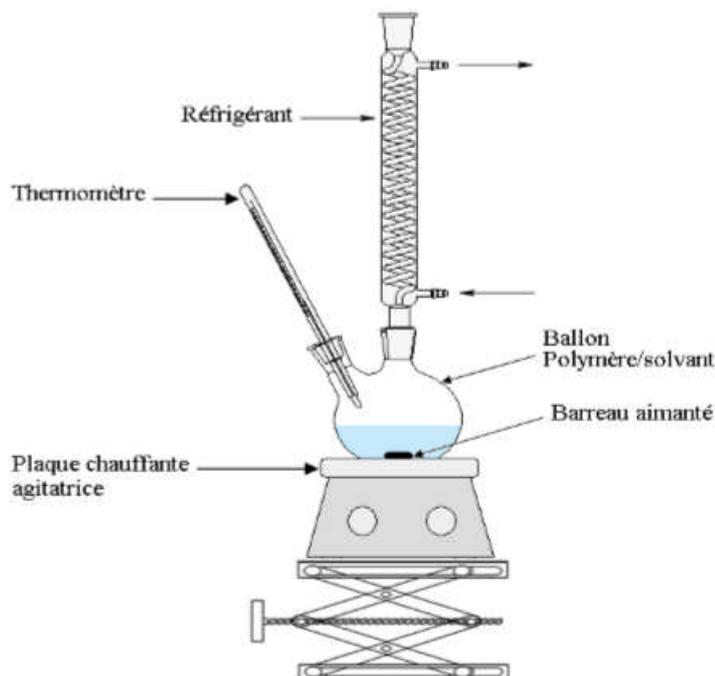


Figure III.5 : Dispositif pour la dissolution des polymères.

- Solution de PEBD dans le cyclohexane

Dans un ballon de 250 ml On met deux grammes de PEBD avec 100 ml de cyclohexane, puis on laisse le contenu sous agitation continue à une température de 70 °C pendant deux heures .une fois la solution homogène et transparente est obtenue, on conserve la solution pour l'utiliser ultérieurement.

- Solution de PEBD dans le toluène

Dans un ballon de 250 ml, on met un gramme de PEBD avec 50 ml de toluène sous agitation continue à une température de 90 °C pendant une heure pour obtenir une solution homogène et transparente.

- Solution de PEBD dans le xylène

Dans un ballon de 250 ml, on met un gramme de PEBD avec 50 ml de xylène sous agitation continue à une température de 90 °C pendant une heure pour obtenir une solution homogène et transparente

➤ enrobage des lames de fer par immersion dans une solution de polymère

Après la pesée d'une lame de fer décapée sur une balance analytique, on l'immerge complètement dans une solution de polymère pendant 10 minutes. Pour les solutions de PEBD, l'immersion doit être à chaud à cause de la gélification de ces solutions à la température ambiante, par contre l'immersion dans la solution PVC, peut être effectuée à température ambiante où ces solutions gardent leur état liquide.

Après l'étape d'immersion, on retire la lame et puis on la pèse à nouveau après séchage à l'air propulsé froid pour évaporer le solvant. A la fin de ces étapes, on obtient une lame de fer recouverte par une couche de polymère (figure III.6).

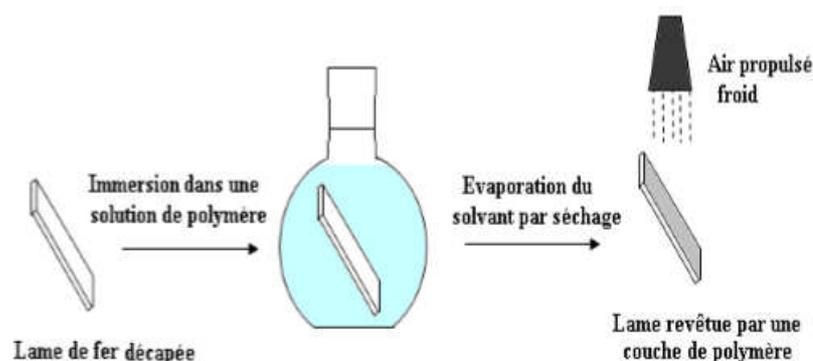


Figure III.6 : Déposition d'une couche de polymère sur une lame métallique par évaporation du solvant.

Après séchage de la lame enrobée jusqu'à poids constant, on la pèse avec précaution sur une balance analytique.

Dans un flacon (en verre) de 10 ml contenant 8 ml d'HCl 1N, on immerge complètement la lame sous conditions prédéterminées.

V.9.2. Dosage pH-métrique de la solution corrosive d'immersion (lame protégée)

Afin de déterminer la perte de masse (Δm) de la lame de fer protégée par dosage pH métrique de la solution corrosive après immersion pour évaluer la vitesse (V_{corr}) et le taux (T_{corr}) de corrosion ainsi que l'efficacité protectrice (ϵ), on suit les mêmes étapes qu'on a déjà faites pour déterminer la perte de masse des lames de fer nues.

IV. Résultats et discussion

IV.1. Etalonnage de la solution corrosive d'HCl préparée

A partir de la courbe de dosage de la solution d'HCl (figure IV.1) et le premier point de virage de l'indicateur coloré (phénolphtaléine), la valeur moyenne du volume équivalent de la solution d'HCl versée au point d'équivalence, V_{eqHCl} , qu'on a trouvé est: $V_{\text{eqHCl}} = 9.9 \text{ ml}$

La concentration corrigée " C_{HCl} " ou le titre de la solution d'HCl est calculé à partir des valeurs du nombre de moles de Na_2CO_3 (0.01 mole) introduites et le volume V_{eqHCl}

$$C_{\text{HCl}} = 0.01 / V_{\text{eqHCl}}$$

$$C_{\text{HCl}} = 1.01 \text{ mol.l}^{-1}$$

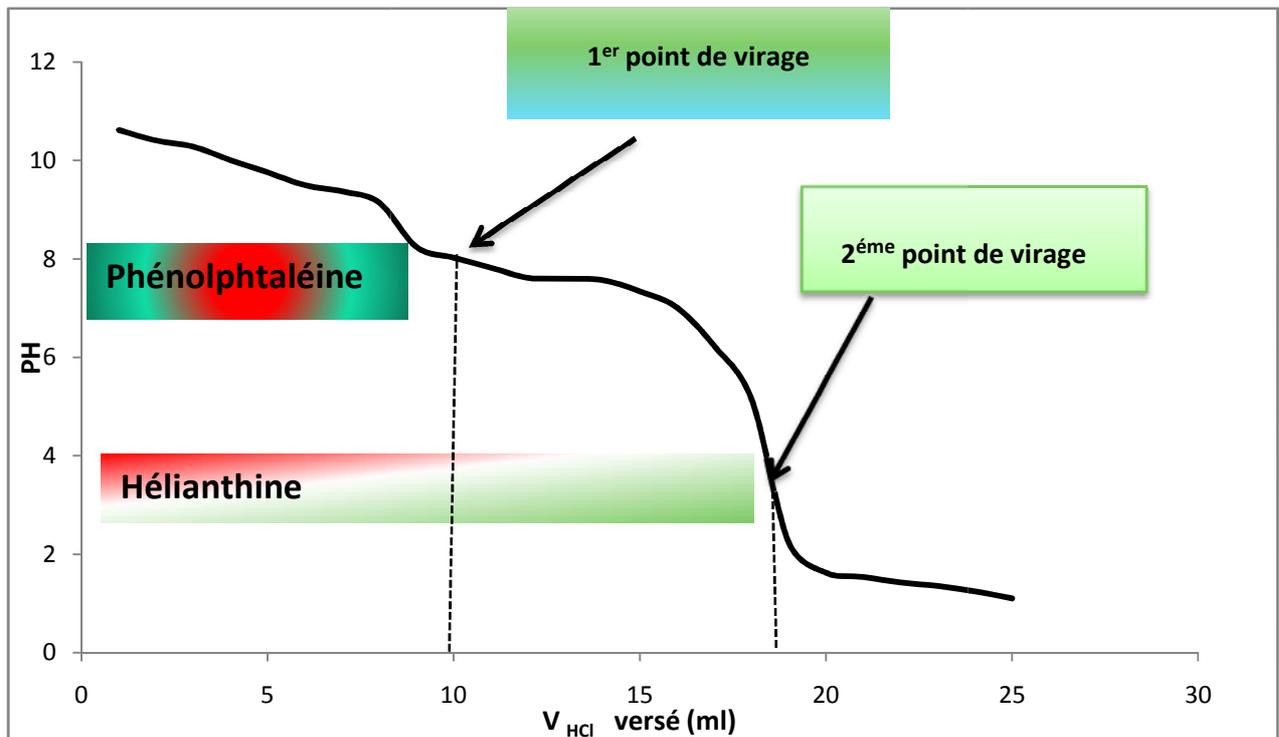


Figure IV.1 : Etalonnage de la solution corrosive d'HCl par une solution de Na_2CO_3

VI.2. Etalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium

A partir de la courbe de dosage de la solution de NaOH par la solution d'HCl titrée précédemment (figure VI.2) et le point de virage de l'indicateur coloré (rouge de phénol), la valeur moyenne du volume équivalent de la solution de NaOH versé au point d'équivalence $V_{\text{éqNaOH}}$ est: $V_{\text{éqNaOH}} = 11.00 \text{ ml}$

On calcule la concentration corrigée C_{NaOH} de la solution de NaOH à partir la relation suivante :

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} * V_{\text{HCl}} / V_{\text{éqNaOH}} C_{\text{NaOH}} = 0.092 \text{ mol.l}$$

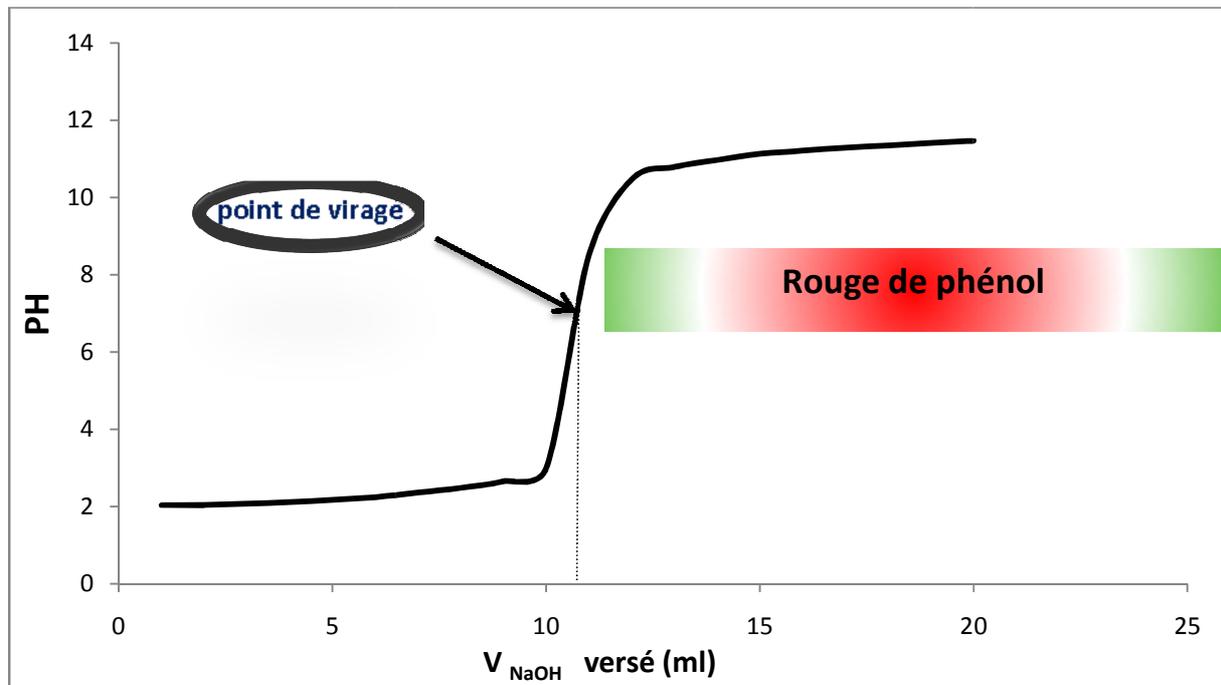


Figure IV.2 : Etalonnage de la solution de NaOH par la solution d'HCl

VI.3. Etude préliminaire de la corrosion des lames de fer nues dans un milieu agressif pour divers temps d'immersion

Afin d'avoir plus de renseignements sur le comportement des métaux lorsqu'ils sont plongés dans des solutions corrosives, nous avons procédé aux calculs des vitesses et des taux

de corrosion des lames de fer nues et protégés par des couches de polymère dans une solution d'HCl.

La figure IV.3, courbes de dosage acido-basique effectuées pour différents temps de séjours des lames de fer nues immergées dans une solution d'HCl 1 N. On y observe des plateaux de stabilisation du pH qui sont proportionnels à la quantité des ions ferreux (F^{2+}) existant dans la solution corrosive. Ces plateaux correspondent aux volumes de NaOH nécessaires pour le dosage des ions de métal (F^{2+}) formés par oxydation dans le milieu agressif selon la réaction suivante:

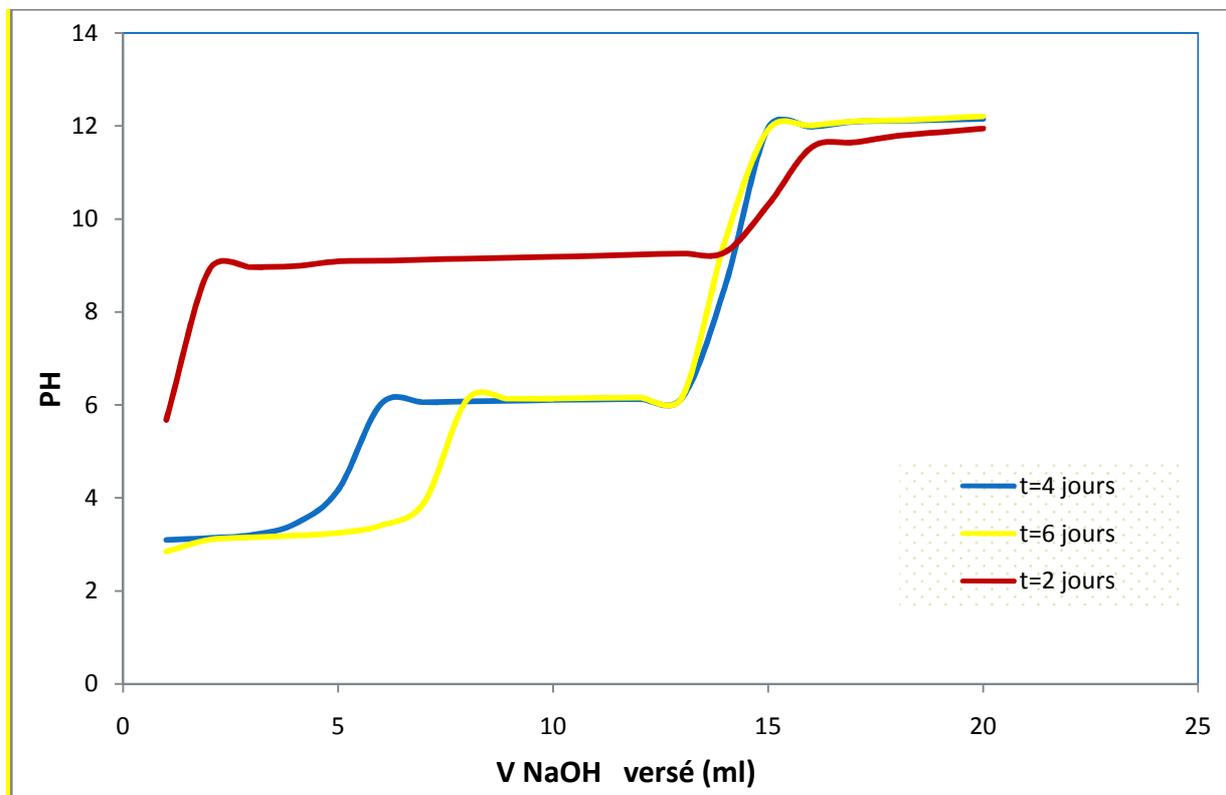


Figure IV.3 : Courbes globales de dosage des ions Fe^{2+} par NaOH pour des lames de fer **nues** après différents temps de séjours dans l' HCl 1N.

Les courbes de dosage obtenues pour divers temps de séjour des lames de fer nues nous ont permis de choisir le temps de séjour optimal de 6 jours pour avoir des résultats sensible à notre technique de caractérisation (figure IV.4).

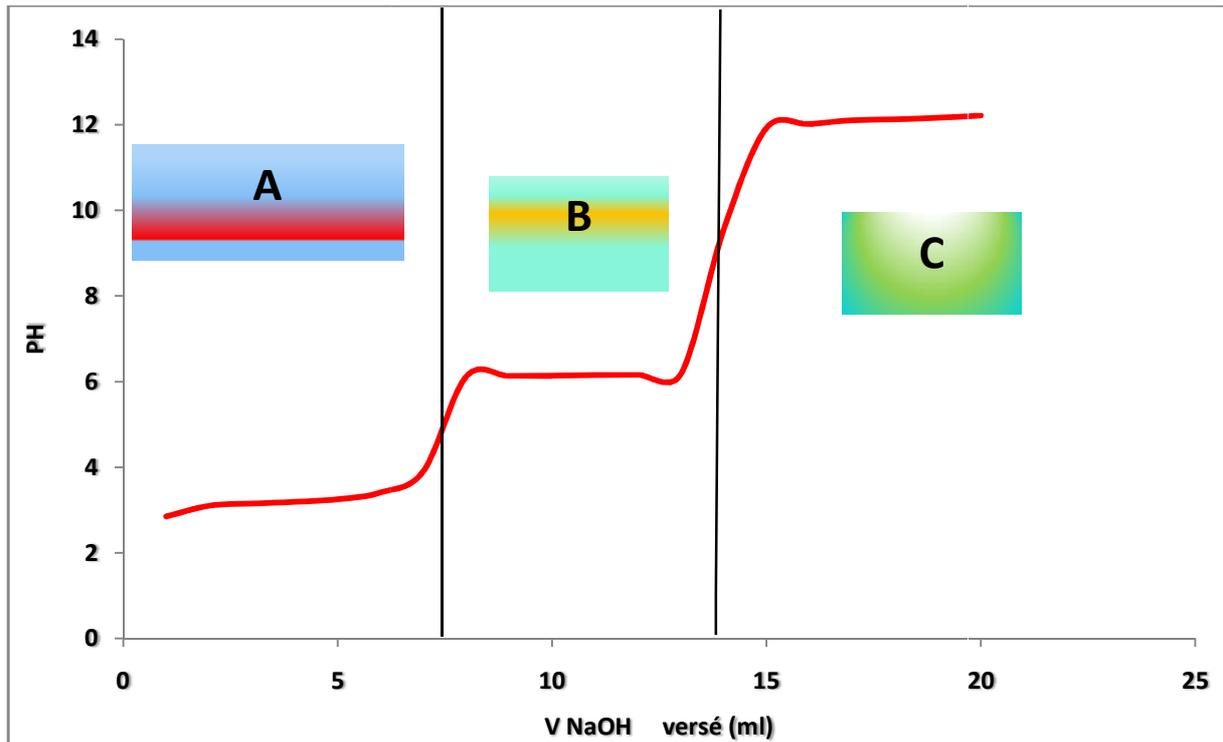


Figure IV.4 : Courbe expérimental de dosage des ions Fe^{2+} par les ions OH^- d'une lame de **fer nue** après 6 jours d'immersion dans l' HCl 1N.

Nos courbes de dosage, pour des temps de séjours optimales, présentent une grande similitude avec ceux obtenu par des chercheurs qui ont travaillé sur d'autres matériaux comme l'aluminium [46]. Dans notre étude sur des lames de fer, on retrouve presque les mêmes domaines (zones) de dosage (figure IV.4):

- **Domaine A**

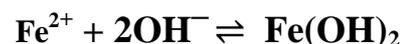
La réaction du dosage est:



H_3O^+ est consommé linéairement jusqu'à ce que le pH soit suffisamment élevé pour que le précipité d'hydroxyde de fer se forme.

- **Domaine B**

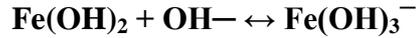
La réaction du dosage est:



Fe^{2+} est consommé linéairement, $[\text{OH}^-] = (1/(\text{K} \cdot [\text{Fe}^{2+}]))^{1/2}$ et le pH varie peu sauf lorsque $[\text{Fe}^{2+}]$ tend vers zéro, soit lorsque tout le fer est sous forme de précipité.

- **Domaine C**

La réaction du dosage est:



Fe(OH)_2 est consommé linéairement jusqu'à sa disparition totale. $[\text{OH}^-] = [\text{Fe(OH)}_3^-] / K$, et le pH varie donc peu après le saut de pH.

IV.4. Effet du temps d'immersion sur la corrosion des lames de fer nues et protégées

IV.4.1. Vitesse de corrosion

La figure VI.5 montre la variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) en fonction du temps d'immersion. A partir de cette représentation on constate qu'il y a une augmentation de la vitesse de corrosion au cours du temps, cette augmentation passe par deux étapes caractérisés par des pentes différentes (vitesses différentes).

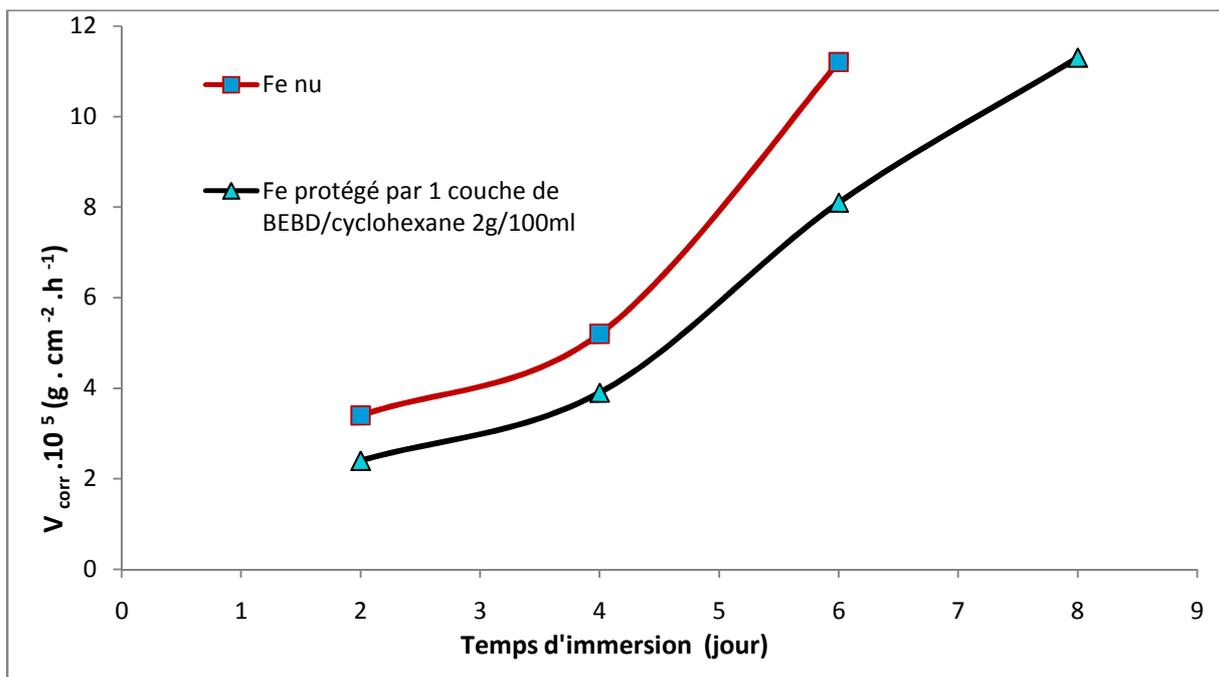


Figure VI. 5 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer immergées dans l'HCl 1N

La vitesse de corrosion évolue faiblement pendant les 2 premiers jours d'immersion (pente 1), ce qui correspond au temps nécessaire pour amorcer la corrosion et peut être dû à la destruction de la couche de passivation de Fe_2O_3 qui se forme généralement sur le fer. Lorsque cette couche protectrice est détruite, la vitesse (ou le taux de corrosion) progresse rapidement (pente 2).

La vitesse de corrosion pour un temps d'immersion donnée dans le cas des lames de fer nus, est supérieure par rapport à celles des lames protégées. Ceci est dû à l'effet protecteur des couches de polymères déposées.

IV.4.2. Efficacités des couches protectrices de polymères sur l'inhibition de la corrosion

Pour vérifier l'effet du pouvoir protecteur des couches de polymères contre la corrosion, nous avons porté l'efficacité de protection (ε) en fonction du temps de séjour dans le milieu agressif (figure IV.6).

L'efficacité des couches protectrices de polymères déposées sur les lames de fer par évaporation du solvant est évaluée par l'écart entre les deux courbes de vitesses de corrosions (lame nu et lame protégée) rapporté sur la corrosion des lames nues.

Cette nouvelle manière de voir, montre une efficacité des couches protectrices optimale et concrète jusqu'au 6ème jour. Cette efficacité chute rapidement à des temps de séjour supérieur par éclatement progressif des couches protectrices

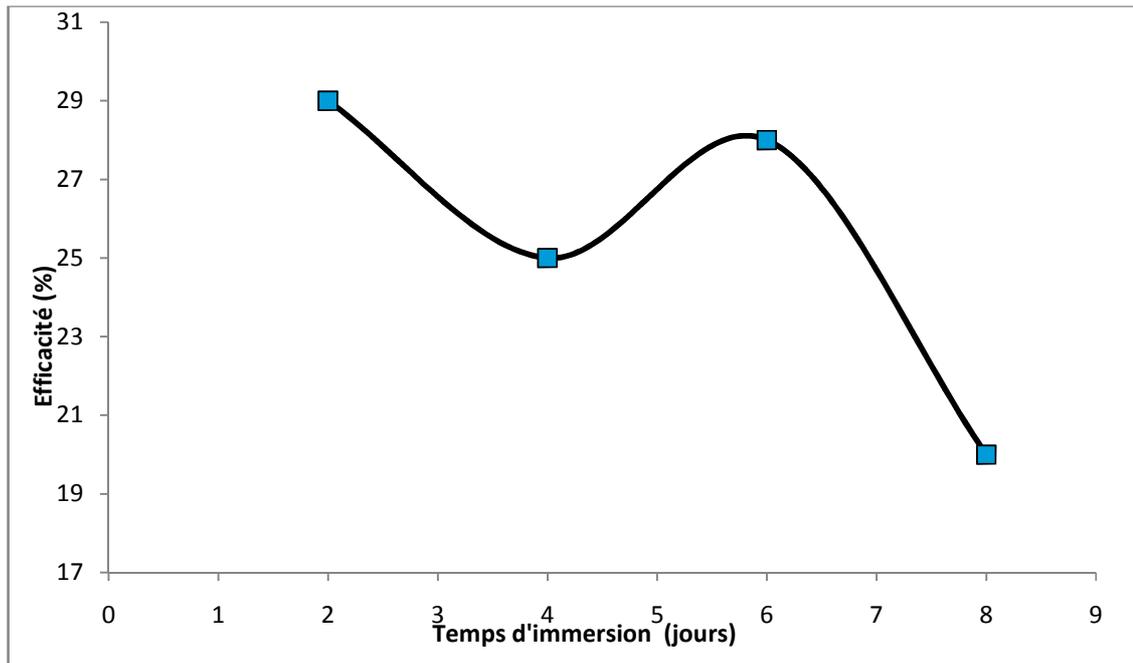


Figure VI.6 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer protégées par 2 couches de PEBD/cyclohexane après immersion dans l'HCl 1N

IV.4.3. Evolution des l'état de surface des lames étudié

La figure VI.7 montre des observations au microscope d'une lame de fer nu avant et après immersion dans l'HCl et une autre lame qui est protégée par deux couches de PEBD dans le cyclohexane après immersion dans l'HCl [47].

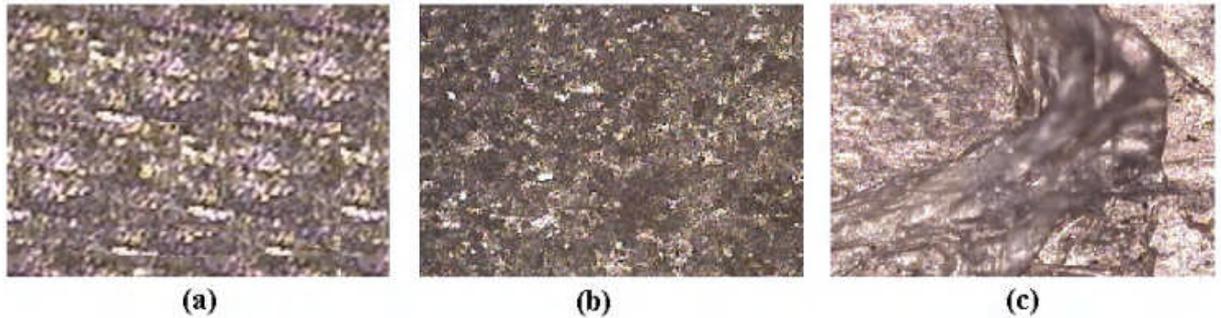


Figure VI.7 : Microscopie d'une lame de fer : (a) lame nu avant immersion, (b) lame nu et (c) lame protégée par 1 couche de PEBD/ Cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N [47]

On peut voir une corrosion profonde et généralisée sur la lame sans protection (b) alors que sur la lame protégée (c), la corrosion est inhibée et peu profonde, non généralisée avec un début d'éclatement de la couche sur certains parties de la lame.

IV.5. Effet de la concentration du milieu agressif

La figure VI.8 représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du milieu agressif (HCl) pour des lames de fer nues et protégées. D'après cette figure on remarque que lorsque la concentration du milieu agressif augmente, la vitesse de corrosion augmente, impliquant une augmentation du taux de corrosion. Ces résultats sont expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration du milieu agressif entraîne une augmentation des ions H^+ donc une augmentation des sites de corrosions et par conséquent de taux de corrosion.

Le rôle protecteur des couches de polymère est très distinct, les vitesses de corrosions des lames nues sont bien supérieures à celles des lames protégées

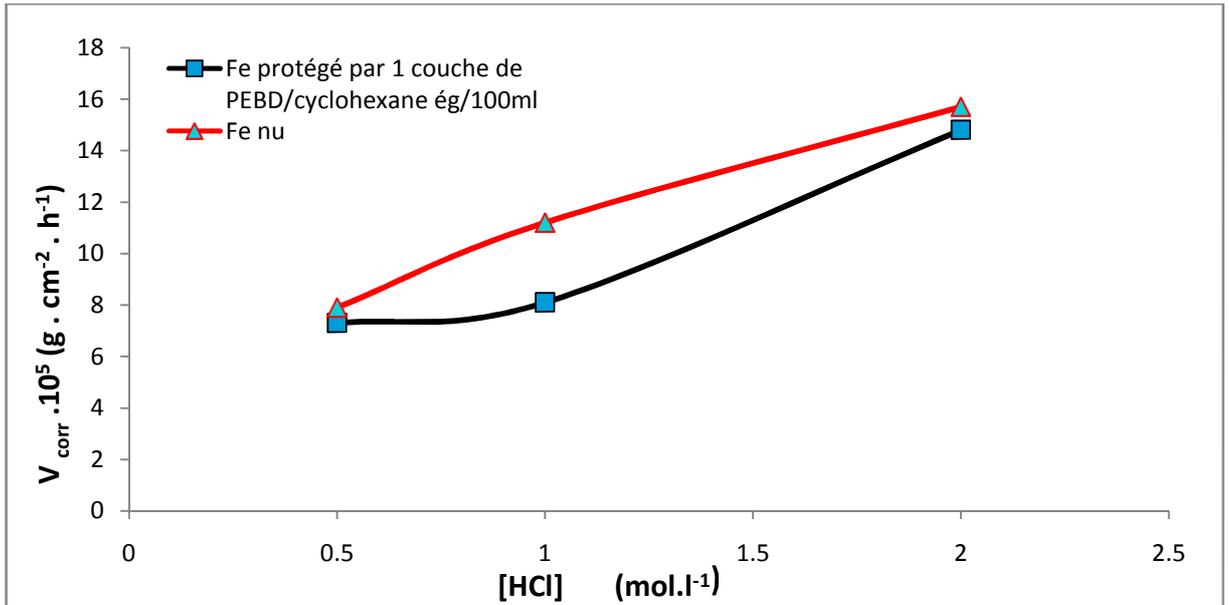


Figure VI. 8 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du milieu agressif pour des lames de fer immergées pendant 6 jours

La concentration élevée du milieu agressif affecte le rôle protecteur des couches de polymères (figure IV.9). Pour une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et un temps d'immersion de 6 jours, l'efficacité des couches protectrices est maximale.

Après étude bibliographique sur le phénomène, certains chercheurs expliquent cette résistance à la corrosion par la formation d'une couche protectrice d'oxyde ou de gaz à la surface du métal qui le protège et augmente son potentiel d'oxydation [43]. En effet au moment où le métal est plongé dans la solution, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion ou d'un gaz comme l'hydrogène qui peut retarder momentanément la corrosion pour des conditions d'agressivités modérées.

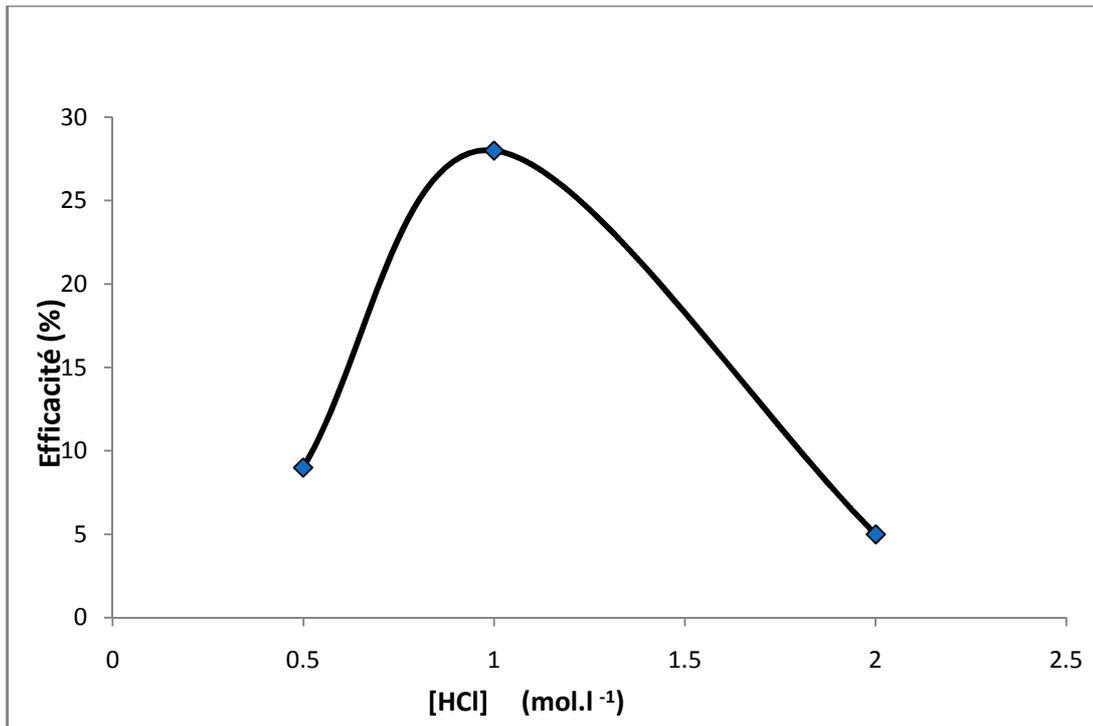


Figure VI. 9 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction de la concentration d'HCl pour des lames de fer protégées par 4 couches de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion le milieu agressif

IV.6. Effet de la nature du métal

Dans un milieu agressif, chaque métal a son propre comportement vis-à-vis du milieu agressif utilisé (figure VI.10). La vitesse de corrosion pour les métaux (Fer : $E^{\circ} = -0.409$ V) est en respect par rapport à leur potentiel d'oxydation.

sauf pour l'aluminium on observe une vitesse de corrosion la plus faible alors que son potentiel est le plus faible (-1.706 V) ce comportement est caractéristique à l'aluminium qui est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine Al_2O_3 imperméable de quelques micromètres d'épaisseur qui protège la masse métallique de la corrosion.

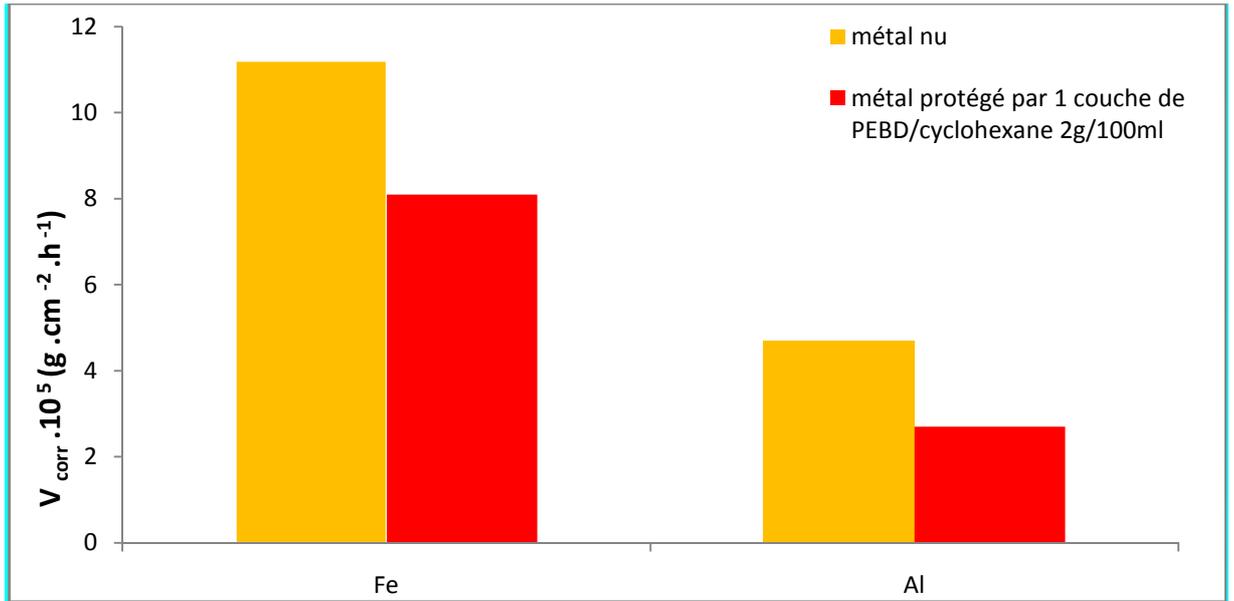


Figure VI. 10 : Variation de la vitesse de corrosion des lames métalliques de différentes natures, immergées dans l'HCl 1N pendant 6 jours

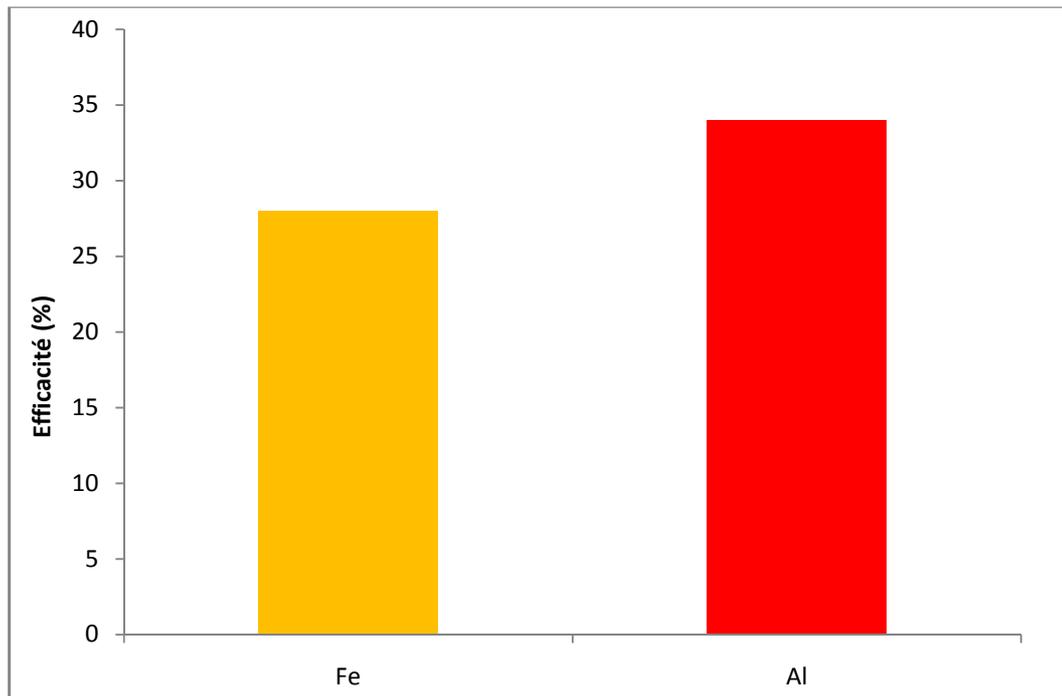


Figure VI. 11 : Variation de l'efficacité protectrice pour des lames métalliques de différentes natures, protégées par 1 couche de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N à .

IV.7. Effet de la nature de l'agent de décapage

La nature de l'agent de décapage joue un rôle très important sur l'adhérence entre la surface du métal et le film du polymère. La figure VI.12 montre la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nature de l'agent de décapage pour des lames de fer protégées par des couches de PEBD dans le cyclohexane, ces lames ont été immergées dans l'HCl 1N pendant 6 jours à température ambiante. À partir de cette figure on remarque qu'il y a une meilleure résistance à la corrosion dans le cas des lames décapées par un mélange d'HCl, de NaF et de glycérine que dans le cas du décapage par une solution d'HCl 1N seulement. Ceci est dû à la bonne adhésion de la couche du polymère avec la surface de la lame à cause de l'utilisation de ce dernier agent de décapage.

Le mélange décapant utilisé par les industriels (HCl + NaF + Glycérine) donne un meilleur état de surface aux lames, donc une meilleure adhérence des couches de polymères sur la surface des lames, ce qui explique une vitesse de corrosion faible et une efficacité meilleure avec ce mélange spécifique par rapport au décapage chimique par HCl que nous avons utilisé à titre comparatif (figure IV.12 et VI.13).

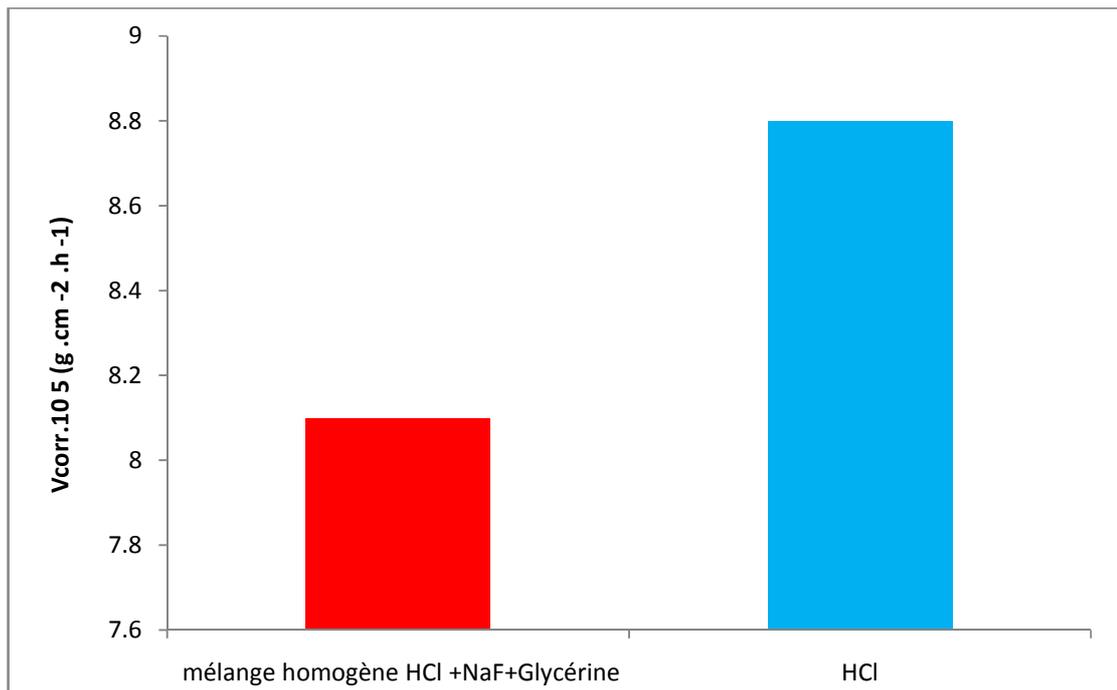


Figure VI. 12 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la nature de l'agent de décapage pour des lames de fer protégées par 1 couche de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1

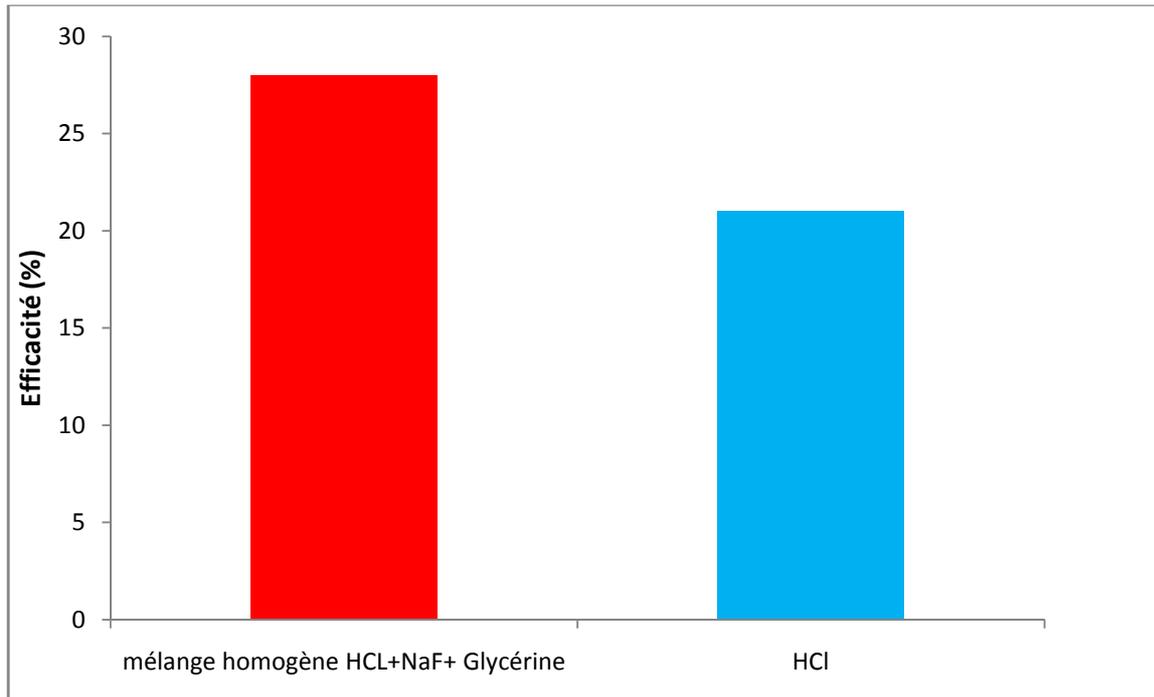


Figure VI. 13 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction de la nature de l'agent de décapage pour des lames de fer protégées par 1 couches de PEBD/cyclohexane après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N.

IV.8. Effet du nombre de couches de polymère

D'après les figures VI.14, VI.15 on constate que plus le nombre de couches est augmenté, plus la résistance à la corrosion des lames protégées est meilleure, on constate aussi que pour cinq couches de polymère il y a une bonne résistance et une efficacité de protection maximal (60%) même après 6 jours d'exposition dans le milieu agressif.

L'influence du nombre de couches semble passer par deux modes de progressions de l'état de corrosion. Les deux premières couches ont une efficacité de protection jusqu'à 50 %, caractérisé par la pente la plus importante . Le nombre de couches entre 3 et 5, est caractérisé par une pente plus faible donc une efficacité et une vitesse de corrosion modérée.

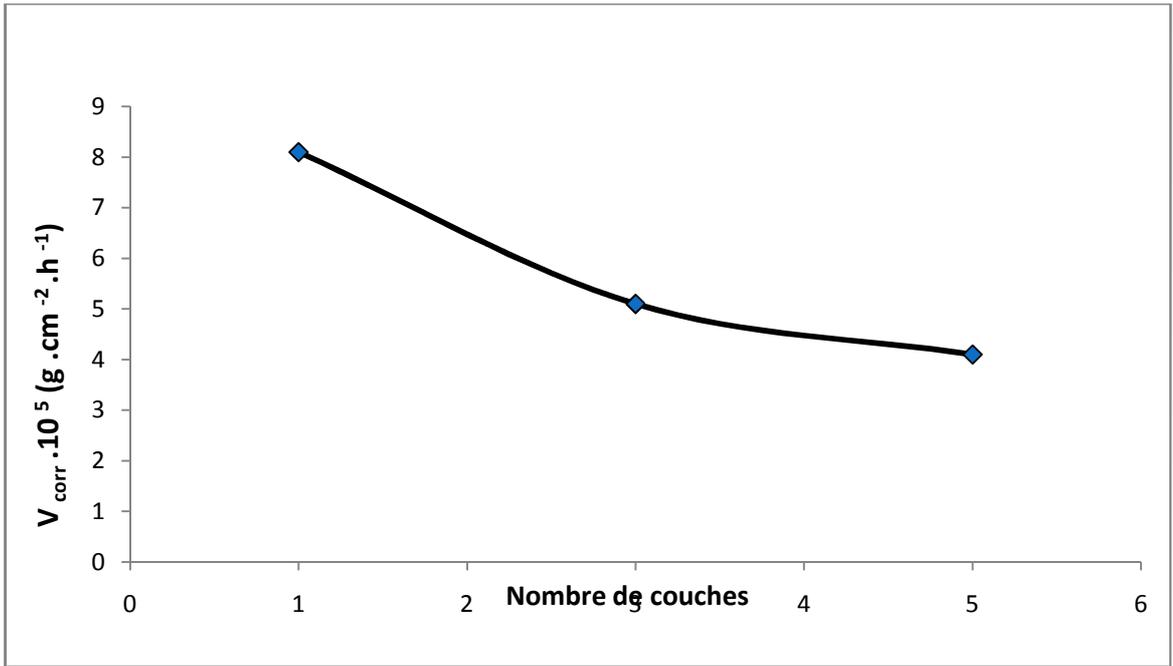


Figure IV.14 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du nombre de couches de PEBD/cyclohexane pour des lames de fer protégées ,après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N

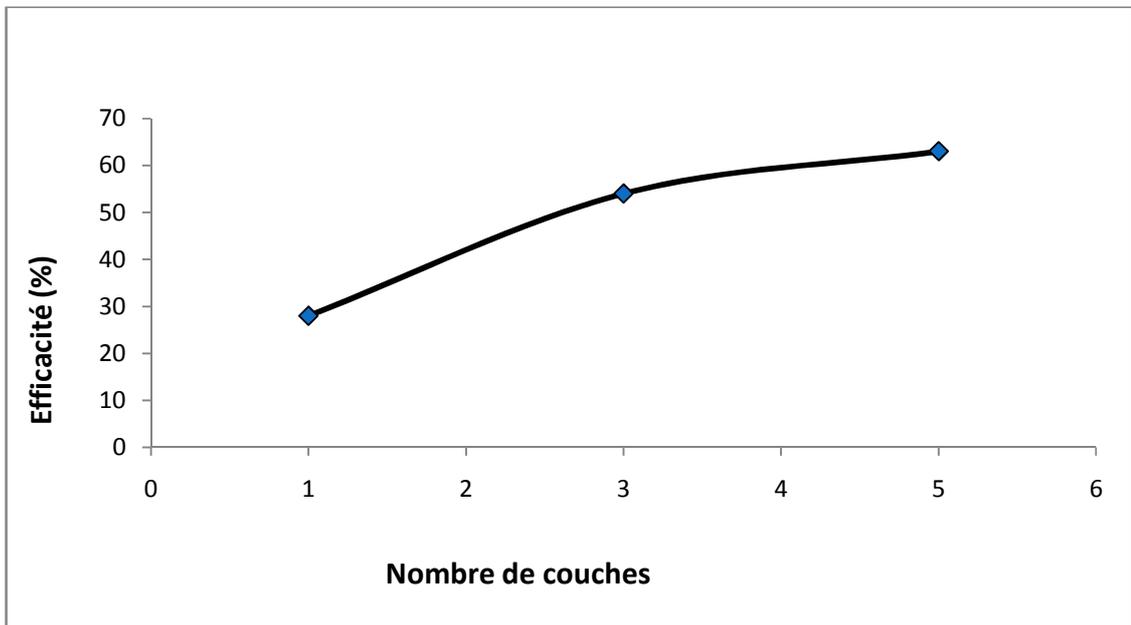


Figure VI. 15 : Variation de l'efficacité protectrice en fonction du nombre de couches de PEBD/cyclohexane pour des lames de fer protégées, après 6 jours d'immersion dans l'HCl 1N à T° ambiante.

IV.9. Effet de la nature du solvant de polymère

D'après les résultats qui sont représentés sur les figures VI.16 et VI.17, on peut dire que le choix du solvant de polymère est et important. Les films de PEBD /toluène déposés sont plus performants. Leur efficacité presque deux fois supérieure à celle du couple (PEBD /Cyclohexane) alors qu'elle est presque trois fois supérieure à celle du couple (PEBD /Xylène). Pour comprendre ce comportement nous avons cherché les paramètres de solubilité des différents solvants utilisés et nous l'avons comparé à celui du polymère, $\delta_{\text{PEBD}} = 8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$, ça nous a pas beaucoup aidé puisque le polymère et les solvants ont des paramètres de solubilité presque du même ordre et que théoriquement le cyclohexane devrait donner les meilleurs films donc la meilleure protection pour nos métaux.

Après une recherche bibliographique plus approfondie, nous avons trouvé une explication plus rationnelle à ce comportement. En effet, la constante diélectrique (ϵ), qui est liée à la polarité électrique des molécules/atomes constituant un milieu, du couple PEBD/Toluène ($\epsilon_{\text{PEBD}} = 2.25$) sont les plus proches ce qui donne une meilleure affinité entre les deux et une meilleure relaxation des chaînes de PEBD dans ce solvant. Après évaporation, les chaînes de polymères seront plus ordonnées et plus compactes ce qui donne au film une meilleure résistance à la diffusion du milieu agressif vers la surface du métal.

Solvant	Constante diélectrique, ϵ	Paramètre de solubilité, δ (cal/cm^3) ^{1/2}
Cyclohexane	2.02	8.18
Toluène	2.38	8.91
Xylène	2,57	8.85

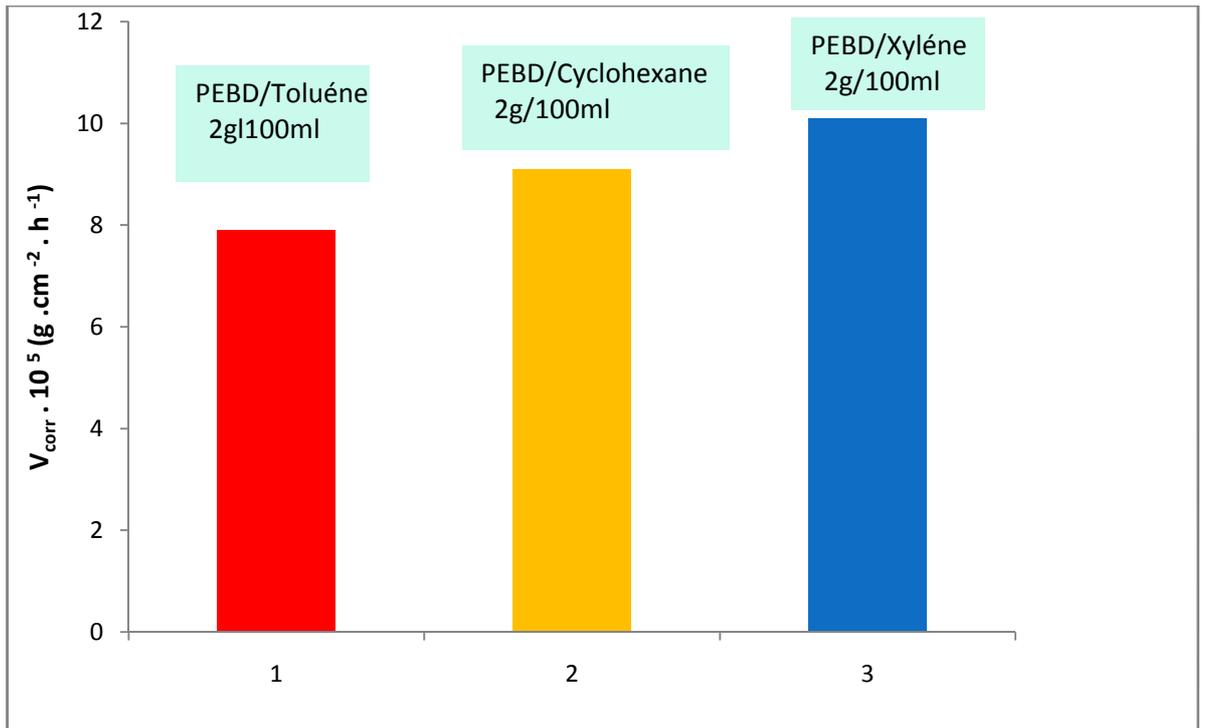


Figure VI. 16 : Variation de la vitesse de corrosion des lames de fer protégées par 1 couches de PEBD dans différents solvants, après 6 jours d’immersion dans l’HCl 1N à T° ambiante.

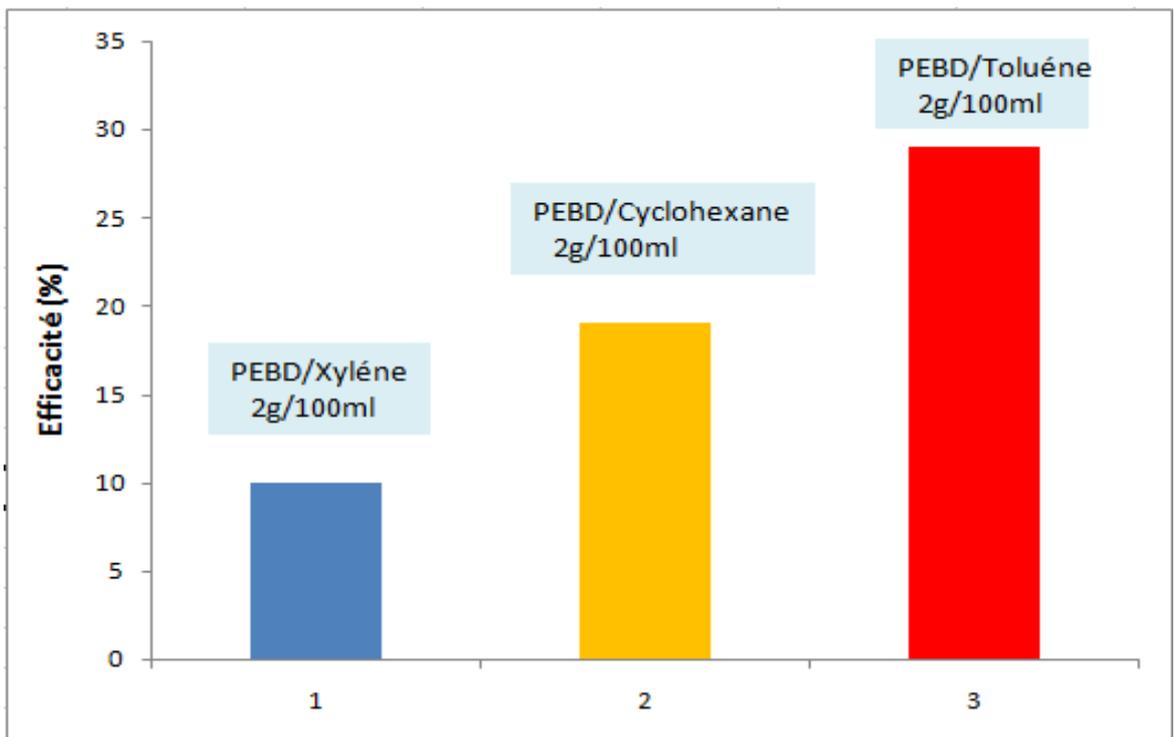


Figure VI. 17: Variation de l’efficacité protectrice des lames de fer protégées par 1 couches de PEBD dans différents solvants, après 6 jours d’immersion dans l’HCl 1N .

Conclusion générale

En conclusion à ce travail, nous allons tenter de mettre en exergue l'essentiel d'entre elles dans les points suivants; à savoir :

Il a été possible d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres (le temps de séjour des lames métalliques au sein du milieu agressif, la température, la nature et la concentration du milieu agressif, le nombre de couches, la nature du solvant de polymère, la nature du métal et de l'agent de décapage,) sur la corrosion des lames métalliques, d'une part et d'autre part, apprécier l'efficacité des couches de polymère que nous avons déposé sur les lames pour leur protection contre la corrosion.

La corrosion augmente linéairement avec le temps de séjour, la température et la concentration du milieu corrosif. La corrosion évolue progressivement au début d'immersion puis s'accélérée jusqu'à atteindre un pseudo palier relatif à l'affaiblissement du milieu agressif où le processus de corrosion devient très lent.

PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

Etude de la protection contre la corrosion par électrodéposition des polymères conducteurs sur les métaux étudiés. Etude de l'efficacité des polymères dans la protection contre la corrosion par des techniques électrochimiques telles que la voltamètre cyclique qui fournit des paramètres électrochimiques très utiles (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion, résistance de polarisation...).

Références bibliographique

- [1] H.UHLIG, Corrosion et protection, J.VOELTLEL, DUNOD, Paris, 1970
- [2] R. W. Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4^{ème} ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1985, p.1-4.
- [3] D. Landolt. Corrosion et chimie de surface des métaux, édition presses polytechniques et universitaires romandes.Lausane, 1993, p.1-4.
- [4] : Le Dessin technique, deuxième partie, S.Bensaada et D.Feliachi, édition OPU, 1995.
- [5] : Afaf YUCEF AZOUZ, Mémoire de magister, « EFFETS DE LA CONCENTRATION DE NaCl SUR LA CORROSION DE L'ACIER DOUX EN PRESENCE DES CATIONS Zn²⁺ ET ANIONS CrO₄²⁻ », université de Batna ,2010.
- [6] : A. Zeghloul. Mécanismes d'endommagement des structures métalliques [en ligne]. Disponible sur : www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours DM-Luno.pdf. p.539.
- [7] : J. Chantereau, Corrosion Bactérienne - Bactéries de la Corrosion (Lavoisier Tech. Doc.) Paris, 1980, p. 3.
- [8] : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, et al. Prévention et lutte contre la corrosion, Press polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004, p.711-712.
- [9] : CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, 4^{ème} partie: Les différentes formes de corrosion aqueuse, CEFRACOR 2003, p.57-75.
- [10] : F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, corrosion localisée, Les Editions de Physique, France,1994, p.5-14.
- [11] : J.L. Crolet , Mét. Corr. Ind. Vol. 63, 1988, p.279.
- [12] : B. Phull, Evaluating intergranular corrosion, in ASM Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, Materials Park, OH , 2003 , p. 570.
- [13] : A. Sylvain Ed. Le livre multimédia de la corrosion [CDROM]. Lyon : LPCI, INSA de Lyon, 1999
- [14] C. Sharmon, Nature, Vol.153, 1944, p.621.
- [15] H. El Nadjar. Etude comparative entre les méthodes électrochimiques, polarographies et pondérales: Application à l'évolution de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou. Algérie, 2002, p.7-22.
- [16] H.H. Uhlig. Corrosion et protection chapitre 15: revêtements organiques. ,Dunod, Paris. 1970. p. 226-228.

- [17] : J. P. Bailon, J. M. Dorlot. Des matériaux, 3émeed. Presses inter Polytechnique, Montréal, 2000, p. 360.
- [18] : P. R. Roberge, Corrosion Engineering . Principles and Practice, McGraw-Hill Companies, Inc. USA, 2008, p. 38-55
- [19] : ROZENFELD (I.L.), Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill (1981)
- [20]: C. Casenave. Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, 2004. N° d'ordre 904. p.11-23
- [21] : M. Pourbaix, Atlas d'équilibres Electrochimiques à 25 °C. Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 312.
- [22] : CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, 4éme partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2003, p.89-104
- [23] : . A. Bradford. Corrosion control. 2éme ed. CASTI Publishing Inc., 2001, Canada, p.396407.
- [24]: D. Landolt. Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux. Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993, p.465-466.
- [25] : B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal D'un système de Protection Cathodique Alimenté Par Energie Solaire, Mémoire de Fin d'Etudes, Université de Boumerdès, 2010, p.26-27.
- [26] : M. FONTANA and N. GREEN, Corrosion engineering, Mc.Graw-hill (1978).
- [27] : CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, 4éme partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2003, p.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.
- [28] : H. Davy, Philos. Trans. R. Soc. (London), Vol 114, 1824–1825, p 151–158.
- [29] : La protection cathodique : Guide pratique. Par la Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du pétrole et du gaz naturel - Comité des Techniciens ; Edition Technip, Paris, 1986, p.17-21.
- [30] : L.L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion, Vol. 2, 3éme ed, ButterworthHeinemann, Grande Bretagne, 1994, p.10: 56.
- [31] : J. Sudbury, O. Riggs et D. shock, Corrosion, Vol.16, 1960, p.47.
- [32]: P. R. Khaladkar, Using Plastics, Elastomers, and Composites for Corrosion Control, tiré de: Uhlig's Corrosion Handbook, 2éme ed. Canada , John Wiley & Sons, Inc., 2000, p.965970.

- [33]: L.L. Sheir, R.A. Jarman et G.T. Burstein, Corrosion, Vol. 2, 3^{ème} ed, Butter worth Heineman, Grande Bretagne, 1994, p 16 :13-16 :18.
- [34]: P. A. Schweitzerp. Corrosion-Resistant Linings and Coatings. Marcel Dekker, Inc. USA, 2001, p. 314-315.
- [35]: D. W. Deberry. J. Electrochem. Soc., Vol. 132, 1985, p. 1022.
- [36] : W. Su et J.O. Iroh. Synth. Met., Vol. 114, N^o 3, 2000, p.225.
- [37] : J.O. Iron. J. Appl.Polym.Sci., Vol. 66, 1997, p.2433.
- [38] F. C. Jain, J. J. Rosato, K. S. Kalounia, et al. Corrosion., Vol.42, 1986, p.700.
- [39]: T. Huber, P. Saville, Investigations into the Polyaniline and Polypyrrole Families of Conducting Polymers for Application as Radar Absorbing Materials. DRDC Atlantic, Vol 5, 2003, p 1-34.
- [40] T. Kobayashi, H. Yoneyama et H. Tamura, J. Electroanal. Chem., Vol.161, 1984, p.419.
- [41] B.P. Jelle, Electrochimica Acta; Vol.37, 1992, p.1377.
- [42] K. Koziel, M. Lapkowski, Synth. Met, Vol.55, 1993, p. 1101.
- [43] E. M. Carlin, L. J. Kepley and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc; Vol. 132, 1985, p.353.
- [44] H. N. Cong, C. Sene, P. Chartier, J. Chim. Phy. Vol.92, 1995, p.979-982.
- [45] C. Delouis, M. Keddou. «Nouvelles scientifiques ». Lettre des sciences chimiques N^o 69, 1999.
- [46] Dosage des cations métalliques en solution aqueuse [en ligne].Disponible sur : <http://www.annecurkpucheu.fr/QCours/DosageCationsMetalliques.html> (12-02-2010)

Annexe

1.Effet du temps d'immersion sur la corrosion des lames de fer nues et protégées

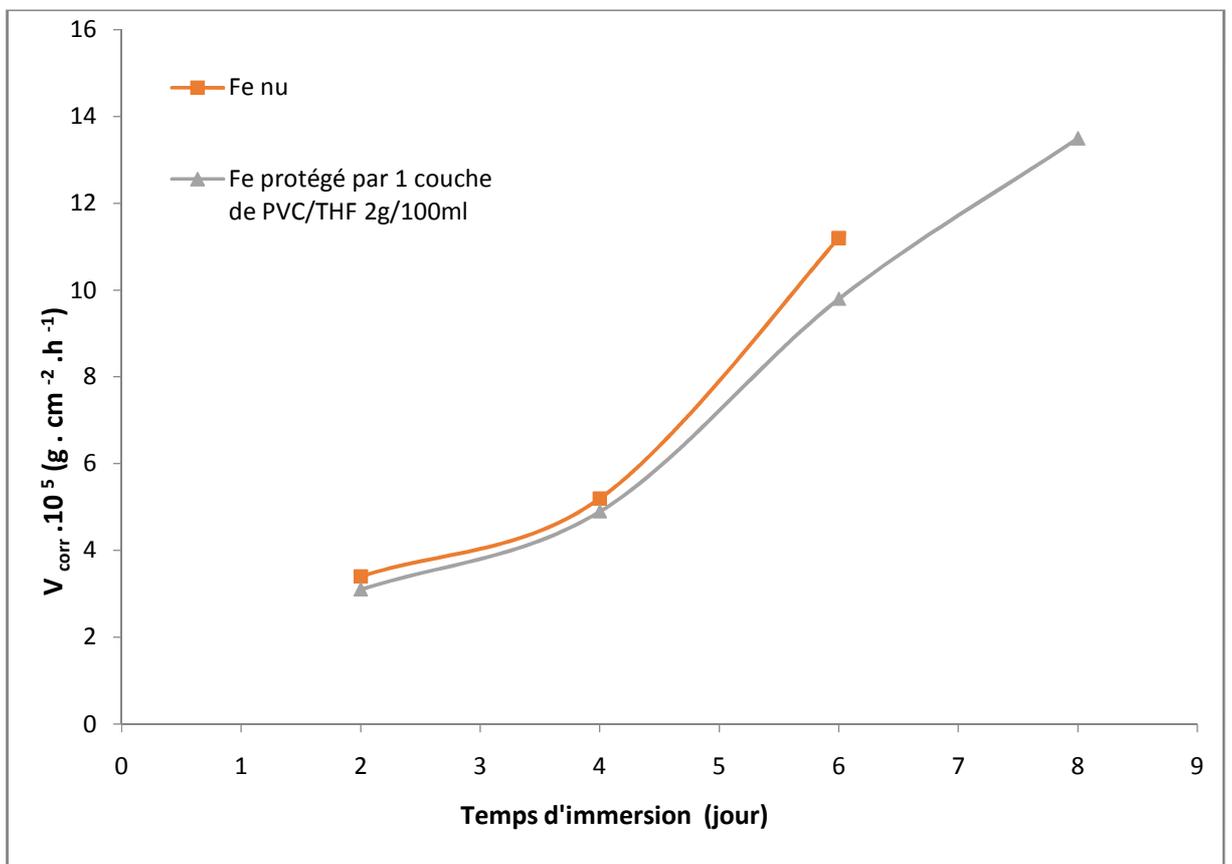


Figure 1 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer immergées dans l'HCl 1N à T° ambiante

1.2. Efficacités des couches protectrices de polymères sur l'inhibition de la corrosion

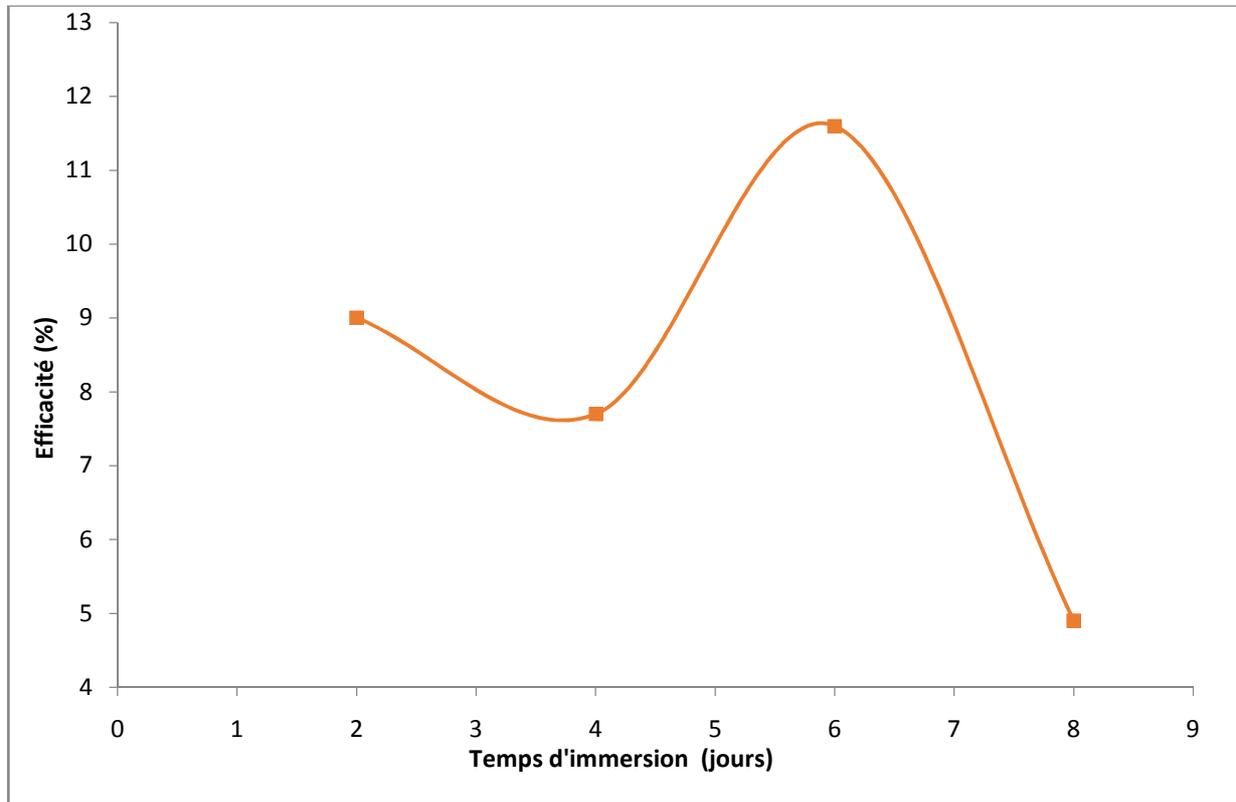


Figure 2: Variation de l'efficacité protectrice en fonction du temps d'immersion pour des lames de fer protégées par 1 couche de PVC/THF après immersion dans l'HCl 1N à T° ambiante

2. Etude préliminaire de la corrosion des lames de fer nues dans un milieu agressif pour divers temps d'immersion

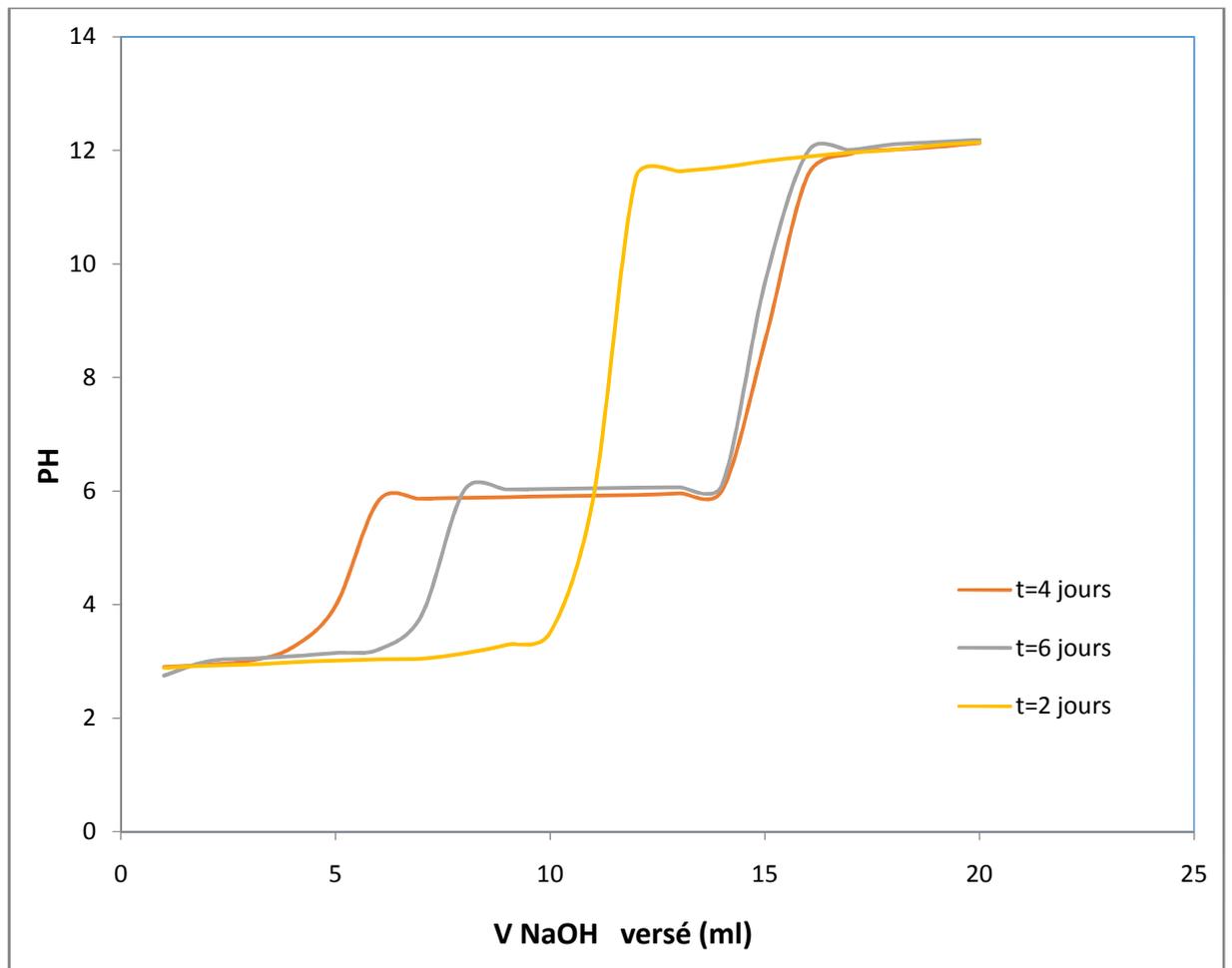


Figure 3: Courbes globales de dosage des ions Fe^{2+} par $NaOH$ pour des lames de fer protégées par 1 couche PVC/THF après différents temps de séjours dans HCl 1 N à T° ambiante.

3. Effet de la nature du métal

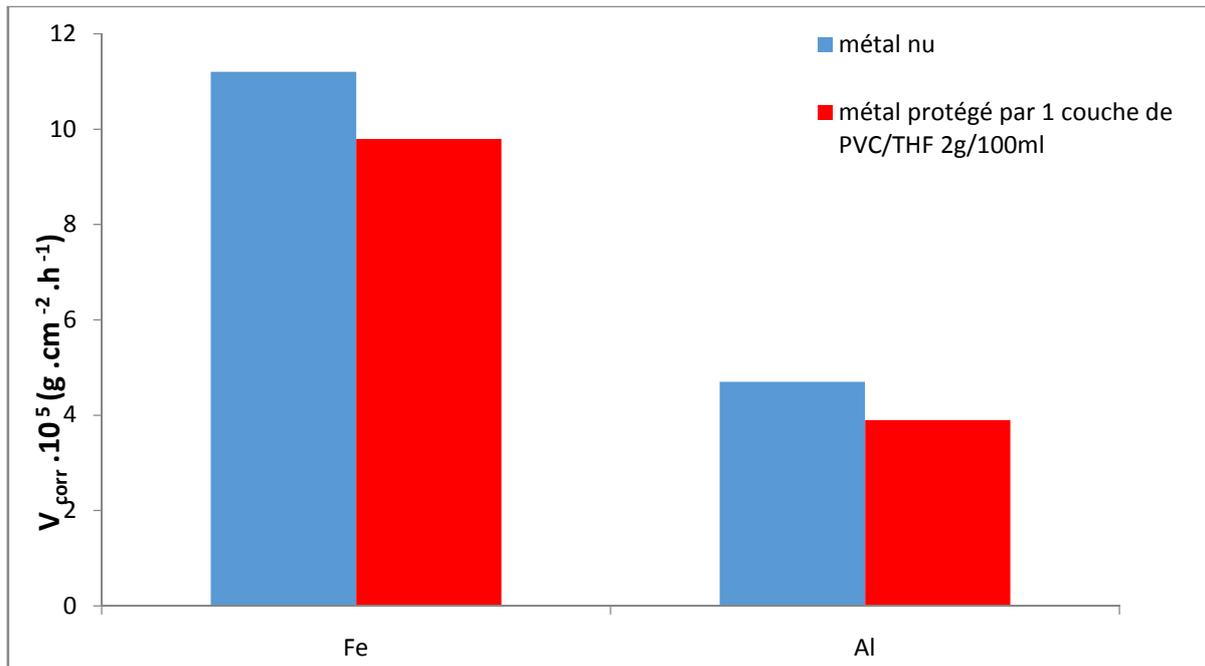


Figure4 : variation de la vitesse de corrosion des lames métalliques de différentes natures, immergées dans l'HCl 1N pendant 6 jours à T° ambiante.

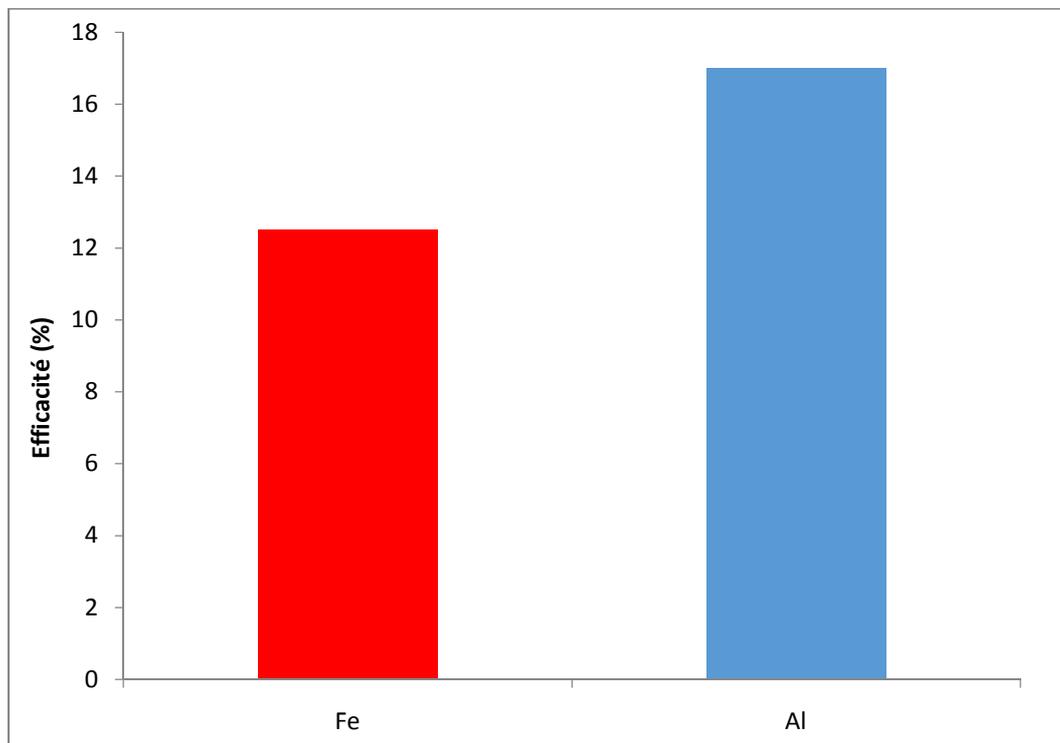


Figure 5: Variation de l'efficacité protectrice pour des lames métalliques de différentes natures, protégées par 1 couche de **PVC/THF** après 6 jours d'immersion dans l' **HCl 1N** à T° ambiante.

Résumé

La protection passive des métaux contre la corrosion a été étudiée par les revêtements métalliques ou organiques tels que les polymères. Ces derniers limitent le flux des éléments agressifs. La plupart des revêtements ne sont pas parfaits et par conséquent le contact métal/milieu corrosif est inévitable. Les résultats ainsi obtenus suggèrent que l'efficacité de ces revêtements dépend de: la nature et la concentration du milieu agressif, la nature du solvant, la nature du métal et de l'agent de décapage, le temps de séjour du métal revêtu au sein du milieu agressif et le nombre de couches de polymère qui sont déposées sur le métal. L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur des polymères sous des conditions opératoires déterminées, ont été réalisées par dosage pH-métrique du milieu agressif après un temps de séjour donné du métal, ce qui permet de déterminer la vitesse et le taux de corrosion ainsi que le taux de recouvrement.

Mots Clés: Corrosion, inhibiteurs, revêtements organiques, polymères

Summary

Passive protection against metal corrosion was investigated by metal or organic coatings such as polymers. They restrict the flow of aggressive elements. Most coatings are not perfect and therefore the metal contact / corrosive environment is inevitable. The results thus obtained suggest that the effectiveness of these coatings DEPEND of the nature and concentration of the aggressive environment, the nature of the solvent, the nature of the metal and the etchant, the residence time of the metal coated at Within the aggressive environment and the number of polymer layers that are deposited on the metal. The study of the corrosion behavior and evolution of the protective power of the polymers under certain operating conditions, were carried out by pH-metric assay aggressive environment after a given time of the metal, which determines the speed and the corrosion rate and the recovery rate.

Keywords: corrosion, inhibitors, organic coatings, polymers