

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES
DEPARTEMENT CHIMIE
N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : Chimie des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BOUDILMI Toufik
KHADRAOUI Yaaqoub

Intitulé

**Comportement à la corrosion de la fonte
grise (EN-GJL 250) utilisée dans des
systèmes industriels de chauffage.**

Soutenu devant le jury composé de:

LEBID Mahmoud	MC (A) Université de M'sila	Président
BERARMA Khadidja	MC (B) Université de M'sila	Rapporteur
YOUSFI Samia	MA (A) Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciements

Ce mémoire présente le travail effectué au laboratoire de graduation et d'électrochimie à l'université de M'sila.

Nous remercions tout d'abord Allah pour tout ce qu'il nous a donné de la volonté et la santé durant toutes ces années d'étude.

Le grand merci à notre encadreur madame Berarma khadidja maitre de conférence à l'université de M'sila département de chimie pour le suivi sérieux les encouragements et ses conseils.

Nous sommes très honorés par la présence, dans le jury, de Monsieur Lebid Mahmoud, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Nous le remercions d'avoir accepté et d'en être le président. Qu'il trouve ici l'expression de nos respectueuses reconnaissances.

Nous tenons également à remercier les membres du jury, Madame Yousfi Samia, Enseignante à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire (B), en particulier Monsieur : Arioua noureddine.

Mes meilleures salutations à mes amis chawki, soufiane, tarek...

à mes chers parents et toutes les familles khadraoui et boudilmi...

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la

force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur

de lever mes mains vers le ciel et de dire

" Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « MADANI Zineb »

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant « L'arbi »

*toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie
A mes frères :imane ; akram*

A toutes les amies

A m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger :berarma khadidja

*Tous les prof de département de chimie surtout M Mokrani et M Telli
et tous les prof de chimie des matériaux*

Et toutes ma famille

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

Yaaqoub

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la

force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur

de lever mes mains vers le ciel et de dire

" Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à mes chère parent

toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie

A mes enfant : Mohamed ,malek ,aya et ma fame

A toutes les amies

A m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger :berarma

Khadîdja

Tous les prof de département de chimie surtout M Mokrani et M Telli et tous les prof de chimie des matériaux

Et toutes ma famille

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

toufik

Sommaire

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

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. l'acier et ses caractéristiques.....	03
I.1.1.La fonte.....	04
I.2.L'utilisation de l'acier dans les systèmes industriels de chauffage.....	06
I.3.Généralités sur les chaudières : Description de la chaudière de HODNA Lait M'sila	06
I.3.1.les chaudières à tubes de fumées.....	06
I.3.2.Cycle de l'eau dans une chaudière.....	08
I.3.3.Les inconvénients provoqués par les impuretés de l'eau.....	08
a) les incrustations	08
b) le primage.....	08
c) l'entraînement.....	09
d) la corrosion.....	09
I.3.4.Caractéristiques des eaux dans une chaufferie.....	10
I.4.traitement des eaux de chaudières et circuits thermiques.....	11
I.4.1. Le dégazage chimique.....	11
I.4.2. Alcalinisation	11
I.4.2.1.Soude caustique: NaOH.....	12
I.4.3. Neutralisation de CO ₂	12
I.4.4. Les dispersants – complexants.....	13
I.4.5. Inhibiteurs de corrosion	13
I.4.5. 1. Le sulfite de sodium (Na ₂ SO ₃)	13
I.4.5. 2.L'hydrazine (N ₂ H ₄).....	14
I.4.5. 3.Les tannins.....	14
I.4.5.4. Les amines volatiles.....	14
I.5. l'inhibiteur utilisé dans le système de chauffage de HODNA Lait M'sila.....	14
I.5.1. L'inhibiteur MAJO 62.....	14
I.5.2.L'inhibiteur NEXGUARD 22371	15

Chapitre II : Méthodes expérimentale

II.1. Milieu d'étude.....	16
II.2. Cellule électrochimique.....	17
II.2. 1. Electrode de travail.....	17
II.2. 2. Electrode de référence (ER).....	18

II.2. 3. Electrode auxiliaire (contre électrode).....	18
II.3. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique.....	18
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert	18
II.3.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$	19
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	21

Chapitre III : Résultat et discussions

III.1.Introduction	23
III.2. L'étude de la corrosion de la fonte grise (EN-GJL 250) dans l'eau d'alimentation des chaudières	24
III.2.1. Potentiel d'abandon.....	24
III.2.2.Les courbes de polarisations.....	25
III.2.3.La spectroscopie d'impédance.....	26
III.3. L'étude de l'effet de l'inhibiteur MAJO 62 (A) sur la corrosion de la fonte grise...	27
III.3.1.potentiel à l'abandon	27
III.3.2.Les courbes de polarisations.....	28
III.3.3.La spectroscopie d'impédance.....	30
III.4. L'étude de l'effet de l'inhibiteur NEXGUARD 22371 (B) sur la corrosion de la fonte grise	31
III.4.1. potentiel à l'abandon	31
III.4.2.Les courbes de polarisations.....	32
III.4.3.La spectroscopie d'impédance.....	33
III.5. Effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs A et B.....	34
III.5.1. Effet de la température sur le potentiel à l'abandon	34
III.5.2. Effet de la température sur les courbes de polarisation.....	35
Conclusion générale	40
Références bibliographique	41

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Caractéristiques des eaux de chaudières a tubes de fumée	10
Tableau (I.2) : Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur MAJO	14
Tableau (I.3) : La dose de l'inhibiteur MAJO 62 à injecter en fonction de la température	15
Tableau (I.4) : Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur NEXGUARD 22371	15
Tableau (II.1) : caractéristiques de l'électrolyte étudié.....	16
Tableau (II.2): La dose de l'inhibiteur à injecter en fonction de la température...	16
Tableau (II.3) : Composition massique de la fonte EN-GJL 250.....	17
Tableau (III.1) : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise à différentes températures.....	26
Tableau (III.2) : Variation du potentiel à l'abandon en fonction de la concentration de l'inhibiteur A.....	28
Tableau (III.3) : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise pour différentes concentrations d'inhibiteurs.....	29
Tableau (III.4): Variation du potentiel à l'abandon en fonction de la concentration de l'inhibiteur A.....	31
Tableau (III.5) : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise pour différentes concentrations d'inhibiteurs B.....	33
Tableau (III.6) : Effet de la température sur le potentiel à l'abandon de l'électrode de fonte grise.....	35
Tableau (III.7): Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans l'eau d'alimentation des chaudières en présence d'inhibiteur A à différentes concentrations	38
Tableau (III.8) : Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans divers milieux en présence d'inhibiteur B à différentes concentrations.....	39

Liste des Figures

Figure (I.1) : Diagramme d'équilibre binaire Fe-C	5
Figure (I.2) : La chaudière à tubes de fumée.....	7
Figure (I.3) : Schéma de système de chauffage.....	7
Figure (I.4) : Principe de la corrosion électrochimique.....	9
Figure (II.1) : schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique	17
Figure (II.2) : Schémas représentatif de l'électrode de travail.....	18
Figure (II.3) : Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$	19
Figure (II.4) : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale.....	20
Figure (II.5) : Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre.....	20
Figure (II.6) : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire	21
Figure (II.6.a) : représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un Système.....	22
Figure (II.6.b) : représente le circuit équivalent de ce système.....	22
Figure (III.1) : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau D'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures.....	24
Figure(III.2) : Courbes de polarisation d'une életrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures. $v_b=10\text{mv/s}$	25
Figure(III.3) : Diagrammes de Nyquist d'une életrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures.....	27
Figure(III.4) : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A.....	27
Figure (III.5) : Courbes de polarisations de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A.....	29
Figure (III.6) : Diagrammes de Nyquist de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A.....	30
Figure (III.7) : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B.....	31
Figure (III.8) : Courbes de polarisations de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B.....	32
Figure (III.9) : Diagrammes de Nyquist de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B.....	33

Figure (III.10) : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A à différentes concentrations..... **36**

Figure (III.11) : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B à différentes concentrations..... **37**

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction

Les alliages à base de fer sont les matériaux qui sont les plus sollicités par le monde de l'industrie. En effet, l'utilisation des aciers et des fontes est très répandue, notamment pour la fabrication de pièces (divers outils, pièces moulées pour chaudières, cuves destinées à contenir des produits corrosifs etc..), du fait de leurs performances mécaniques et de leur bonne résistance à la corrosion

La corrosion est un problème majeur et important en industries. En absence du traitement approprié qui ne cesse de se développer au point où l'on enregistre la perte d'environ 5 tonnes d'acier chaque seconde dans le monde [1].

Dans la plupart des secteurs industriels, la vapeur est utilisée à différentes fins, que ce soient dans les processus de production ou pour générer de la chaleur ou de l'électricité. Un traitement optimal de l'eau est essentiel pour atteindre un rendement maximum des chaudières. Les perturbations dans les chaudières causées par la corrosion réduisent la sécurité de fonctionnement et peuvent entraîner des conséquences économiques très graves et des dépenses importantes de maintenance.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est destinée à diminuer ces coûts en augmentant la durabilité des équipements présents dans ces circuits.

Les inhibiteurs de corrosion considérés peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [2].

Dans notre mémoire, on a étudié l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion de différentes propriétés utilisés dans le système de chauffage de HODNA Lait M'Sila ; l'inhibiteur MAJO 62 et L'inhibiteur NEXGUARD 22371 .

Nous avons utilisé des techniques électrochimiques pour déterminer la performance des inhibiteurs de corrosion et nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur la vitesse de corrosion/

Notre travail se présente en trois chapitres:

Introduction Générale

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les aciers et leurs caractéristiques et applications dans l'industrie, puis l'utilisation de l'acier dans les systèmes industriels de chauffage et sa protection par les inhibiteurs,

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique des différentes techniques utilisées et les conditions expérimentales.

Le troisième chapitre consiste en la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale

Chapitre I

Rappels bibliographique

I.1. L'acier et ses caractéristiques

L'acier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone. Selon les aciers, la teneur en carbone est comprise entre environ 0,008 % et 2 % en masse.

Pourtant, c'est bien cette teneur en carbone, si infime soit-elle, qui confère à l'acier de manière assez complexe, les propriétés que l'on lui reconnaît. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage [3].

Suivant la qualité d'acier que l'on veut obtenir, il est possible d'abaisser le pourcentage de ces impuretés au cours de l'élaboration, ou au contraire de l'augmenter pour obtenir des propriétés particulières. L'acier peut également contenir d'autres éléments issus de son élaboration ou ajoutés volontairement, en vue d'ajuster sa composition chimique, et par conséquent, ses caractéristiques mécaniques et dans ce cas on parle d'aciers alliés. De plus, on peut encore améliorer leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes)

Les caractéristiques pouvant être retenues pour la classification des aciers sont nombreuses. Couleur, masse volumique, densité, point de fusion, conductibilité thermique ou conductibilité électrique, permettent de traduire les propriétés physiques de ces matériaux. Sa résistance à la corrosion par les agents chimiques, et surtout par l'oxygène de l'air, représente une propriété en perpétuelle recherche d'amélioration. Ensuite, ce sont les caractéristiques mécaniques comme la ténacité, l'élasticité, la malléabilité ou la ductilité, qui conditionnent les dimensions des pièces soumises aux contraintes et à l'effort.

La diversité des aciers fait que l'alliage est utilisé dans de nombreuses applications, de la construction de ponts et de bâtiments au secteur automobile, du secteur de la santé à celui de l'énergie en passant par la fabrication de boîtes, de pots ou de conserves alimentaires.

Il a également l'avantage d'être bon marché, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5 % de l'écorce) et sa réduction est assez simple (par addition du carbone à haute température). Enfin, l'acier est facilement récupérable au milieu d'autres déchets. son caractère magnétique lui permet en effet d'être attiré par un aimant. L'acier est recyclable permet de faire des économies de minerai, d'eau et d'énergie [4].

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients, notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, soit par des traitements de surface (peinture, brunissage, zingage, galvanisation à chaud, etc.), soit par l'addition d'éléments réalisant des nuances dites « inoxydables ». Par ailleurs, les aciers sont difficilement moulables, donc peu recommandés pour les pièces volumineuses de formes complexes (bâts de machines, par exemple). On leur préfère alors des fontes.

L'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées de leurs propriétés mécaniques fondamentales. D'autre part, leur coût d'élaboration reste relativement modéré, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5 % de l'écorce) et sa réduction est assez simple (par addition du carbone à haute température). Enfin, les aciers sont pratiquement entièrement recyclable grâce à la filière ferraille [4].

Les propriétés physiques de l'acier sont liées à la physique du matériau, tels que la densité, la conductivité thermique, le module d'élasticité, le coefficient de Poisson etc. Quelques valeurs caractéristiques des propriétés physiques de l'acier sont :

la densité $\rho = 7.7 - 8.1$ [kg/dm³]

le module d'élasticité $E=190-210$ [GPa]

le coefficient de Poisson $\nu = 0.27 - 0.30$

la conductivité thermique $\kappa = 11.2 - 48.3$ [W/mK]

la dilatation thermique $\alpha = 9 -27$ [$10^{-6} / K$]

On reconnaît à l'acier des propriétés mécaniques intéressantes :

- résistance à la déformation élastique ;
- résistance à la rupture et aux chocs ;
- *dureté*.

I.1.2.La fonte

Une fonte est un alliage métallique dont l'élément essentiel est le fer, et dont la teneur en carbone est supérieure à 2%. Il est à noter que la présence de fortes teneurs en éléments carburigènes peut modifier cette limite de la teneur en carbone. Dans la pratique les pourcentages de carbone se situent le plus souvent entre 3 et 4% [5, 6].

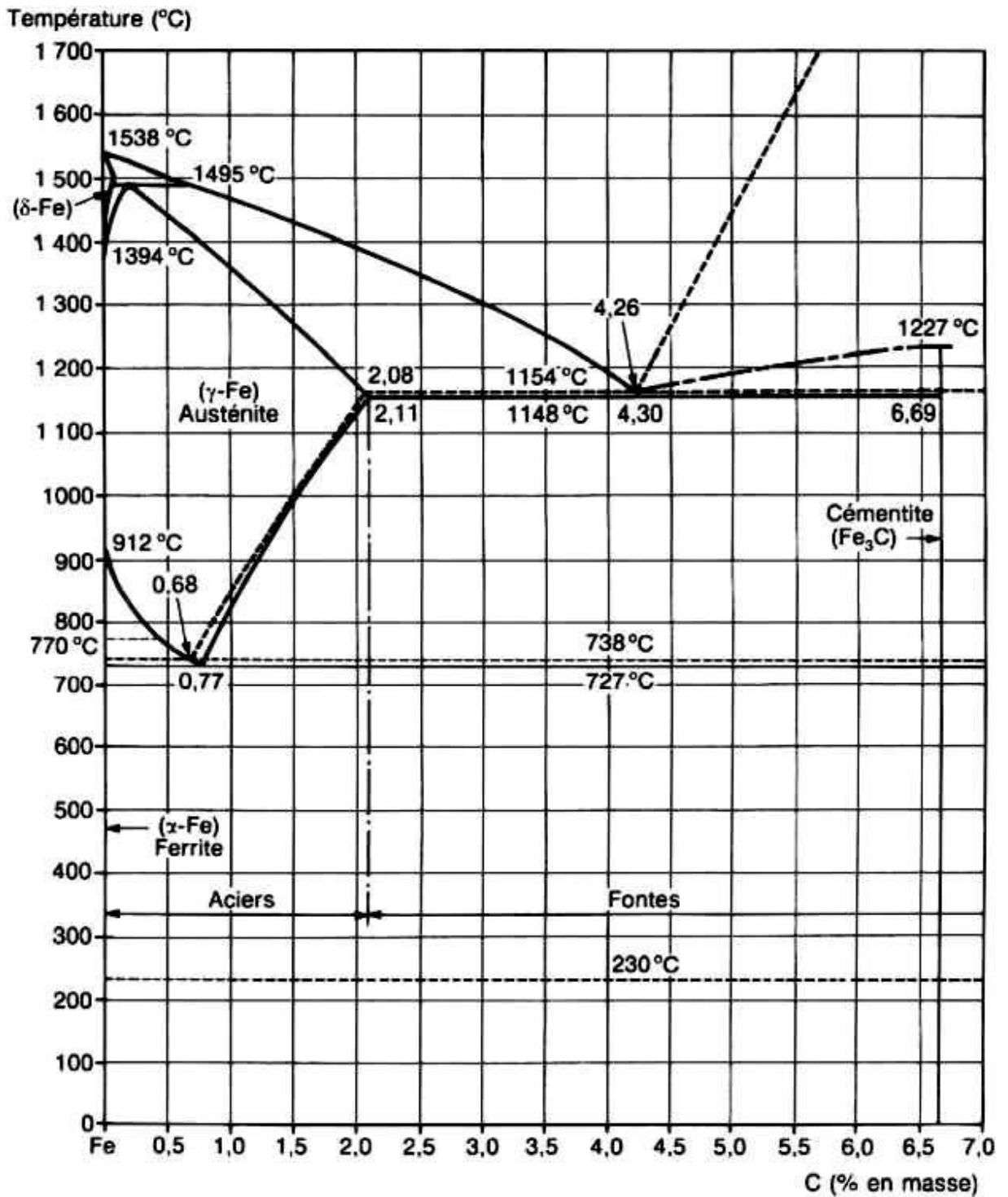


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-C [7].

I.2.L'utilisation de l'acier dans les systèmes industriels de chauffage

L'acier est le métal dans les systèmes industriels de chauffage, parmi ces utilisations on donne les exemples suivants:

- ✓ Générateur de vapeur
- ✓ Réservoir d'alimentation d'eau
- ✓ Les tuyauteries
- ✓ Les purgeurs de chaudière et les condensats.
- ✓ Corps de chaudière et les vannes.

I.3.Généralités sur les chaudières : Description de la chaudière de HODNA

Lait M'sila :

Une chaudière utilise un combustible (dans le cadre de cette étude le gaz) pour apporter de l'énergie à un fluide caloporteur. La chaudière fournit ainsi un fluide avec des caractéristiques qui sont imposées par l'utilisation qui doit en être faite, ce qui explique la variété des types de chaudières (eau chaude, vapeur saturée, vapeur surchauffée).

Les chaudières industrielles peuvent être classées en deux catégories principales : les chaudières conventionnelles dans lesquelles la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau est fournie par combustion de liquides ou de gaz combustibles. Selon que ce sont l'eau ou les fumées de combustion qui circulent dans un faisceau tubulaire, on distingue les chaudières à tubes d'eau et les chaudières à tubes de fumées (le cas de notre étude). [8]

I.3.1.les chaudières à tubes de fumées :

Les chaudières à tubes de fumées sont le plus généralement des petites chaudières (production inférieure à 25 t/h) générant de la vapeur saturée à une pression inférieure à une vingtaine de bars. [9]

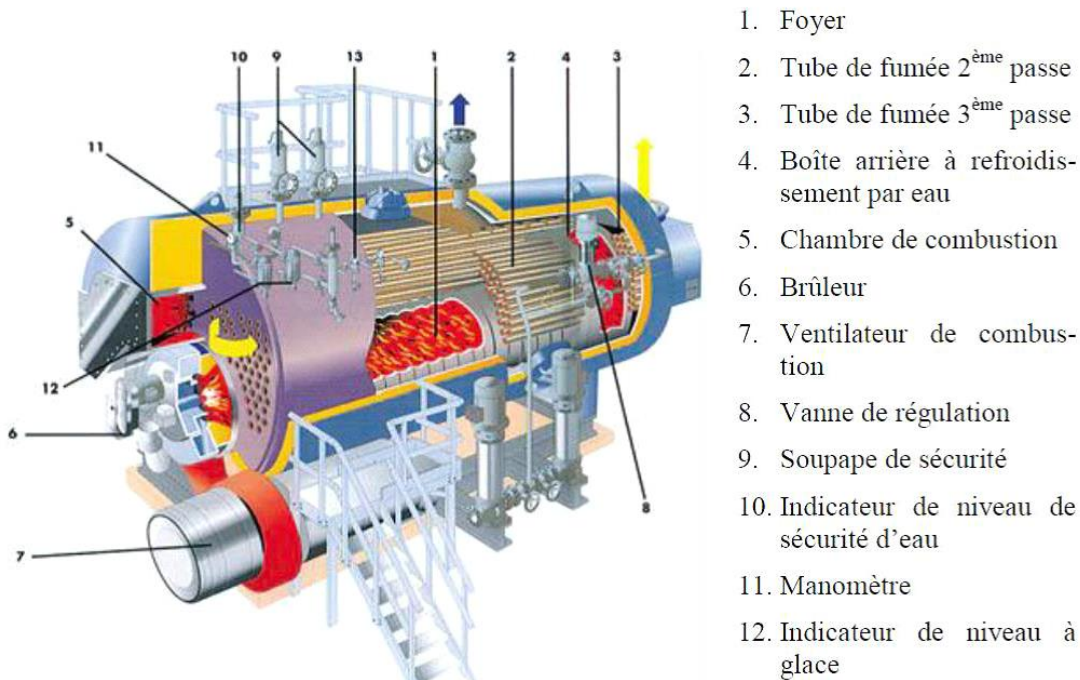
- le **brûleur** avec son ventilateur d'air,

- le **tube-foyer** en tôle d'acier ondulée dans lequel se développe la flamme,

- la **boîte arrière de fumée** permettant de distribuer celles-ci dans le **faisceau tubulaire**,

Une boîte de fumée avant (côté brûleur) permet aux fumées de traverser en deux passes le faisceau avant leur rejet à une cheminée.

-la **sortie de vapeur saturée** équipée d'un déflecteur situé au dessus du plan d'eau pour limiter l'entraînement de gouttelettes de liquide.



1. Foyer
2. Tube de fumée 2^{ème} passe
3. Tube de fumée 3^{ème} passe
4. Boîte arrière à refroidissement par eau
5. Chambre de combustion
6. Brûleur
7. Ventilateur de combustion
8. Vanne de régulation
9. Soupape de sécurité
10. Indicateur de niveau de sécurité d'eau
11. Manomètre
12. Indicateur de niveau à glace

Figure I.2 : La chaudière à tubes de fumée

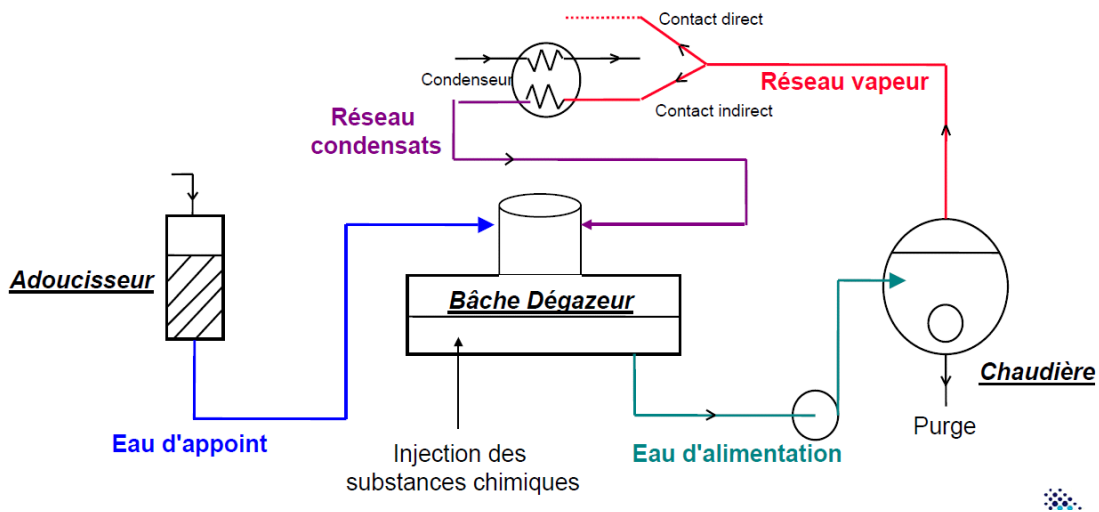


Figure I.3: Schéma de système de chauffage

I.3.2. Cycle de l'eau dans une chaudière:

Quel que soit le type de chaudière considéré, on peut schématiser très simplement le cycle de l'eau dans l'appareil de la manière suivante :

L'appareil reçoit de l'eau d'alimentation qui est constituée par une proportion variable d'eau condensée récupérée, dite « eau de retour » et d'une eau plus ou moins épurée, dite « eau d'appoint ».

Cette eau se transforme en vapeur, qui s'échappe de la zone de vaporisation vers l'extérieur. On pourrait penser que cette vapeur est constituée par des molécules d'eau pure. En réalité, elle contient très fréquemment des vésicules liquides (primage), des gaz (en particulier le gaz carbonique dû à la décomposition des carbonates) et, aux pressions élevées, elles véhiculent des sels volatilisés par un véritable « entraînement à la vapeur » tels que des chlorures et de la silice. L'eau restée sous forme liquide à la partie inférieure de la chaudière se charge de toutes les substances étrangères que contenait l'eau qui a été vaporisée à l'exception de celles qui ont été entraînées dans la vapeur par un des mécanismes décrits ci-dessus).

Les impuretés se concentreraient donc de plus en plus dans la phase liquide si on ne faisait pas intervenir une déconcentration systématique dite "« purge », par envoi à l'égout d'une fraction de l'eau de la chaudière.

I.3.3. Les inconvénients provoqués par les impuretés de l'eau:

Les anomalies que l'eau peut provoquer dans une chaudière ou dans une turbine sont :

a) les incrustations : les incrustations dues au dépôt sur les parois de la chaudière de précipités cristallins, qui, gênent la transmission de la chaleur, provoquent des surchauffes locales et sont à l'origine des « coups de feu ».

Ces incrustations sont dues principalement à la présence dans l'eau de sels de calcium (carbonates ou sulfates) moins solubles à chaud qu'à froid, ou à une trop forte concentration en silice par rapport à l'alcalinité de la chaudière.

b) le primage, entraînement plus ou moins massif de vésicules liquides dans la vapeur (mousse et brouillard) qui provoque à la fois une baisse de rendement énergétiques de la vapeur et le dépôt de cristaux salins sur les turbines. Il est en relation avec la viscosité et la tendance au moussage de l'eau. Celles-ci sont fonction de l'alcalinité, de la présence de

Certaines substances organiques et de la salinité totale. L'importance du primage dépend aussi des caractéristiques de la chaudière et de son régime de vaporisation.

c) l'entraînement dans la vapeur de corps minéraux volatils à la température d'ébullition, dont le plus nocif est la silice. Ces corps se déposent sur les ailettes des turbines entraînant de graves désordres dans leur fonctionnement. Les entraînements sont d'autant plus importants que la pression, et donc la température, sont plus élevées. Ils sont, bien entendu, en relation avec la concentration des éléments nocifs, tels que la silice, dans l'eau du ballon

d) la corrosion d'origine et de nature très variées dues, soit à l'action de l'oxygène dissous, soit à l'acidité du milieu due au gaz carbonique en particulier, soit à des courants de corrosion provenant d'hétérogénéités dans les surfaces métalliques, soit encore à l'attaque directe du fer par l'eau.

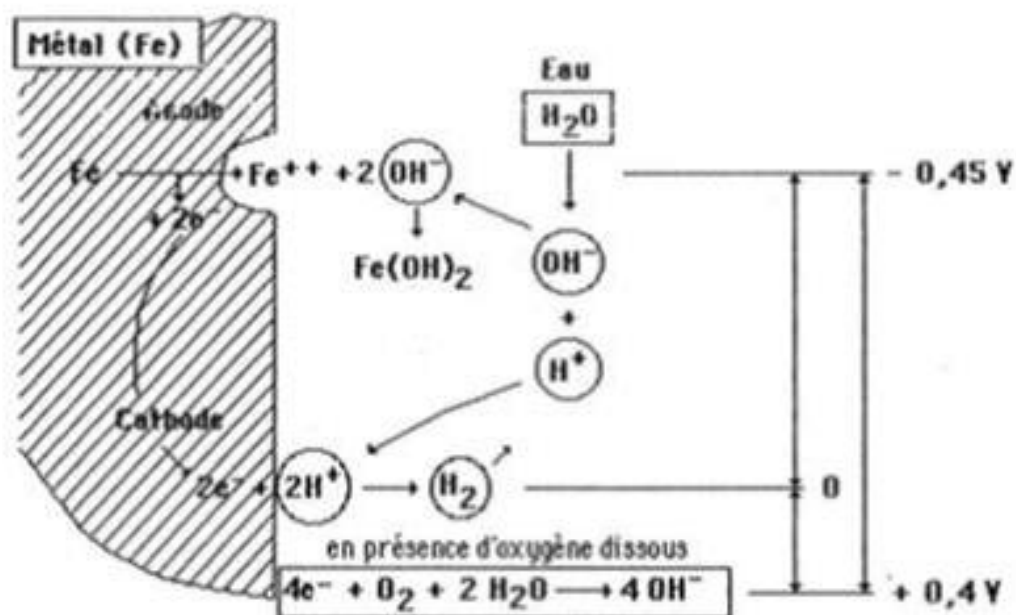


Figure. I.4. Principe de la corrosion électrochimique [10]

La technique du traitement d'eau possède tous les moyens de correction permettant de supprimer les divers inconvénients énumérés ci-dessus.

Avant d'aborder l'étude des moyens de correction, il faut examiner tout d'abord, pour les divers éléments dangereux, les concentrations à respecter dans la phase liquide de la chaudière en fonction des caractéristiques de celle-ci, et éventuellement de celles de la turbine.

A partir de ces valeurs, et compte tenu des possibilités d'extraction des purges, il faut considérer les valeurs correspondantes à respecter dans l'eau d'appoint.

I.3.4. Caractéristiques des eaux dans une chaufferie:

Les caractéristiques limites à maintenir dans les eaux de chaudières sont liées au timbre de celle-ci. Plus le timbre sera élevé, c'est à dire la pression maximum d'utilisation d'une chaudière plus les exigences sont sévères quant à la qualité et plus les traitements de base et de conditionnement tendent vers des solutions complexes.

Tableau I.1 : Caractéristiques des eaux de chaudières a tubes de fumée

Pression de service	< 10 bar	10 – 15 bars	15 – 25 bars
Eau d'alimentation conditionnée (eau d'appoint. Epurée + retours)			
PH	> 8.5	> 8.5	>8.5
TH (F)	< 0.5	< 0.5	< 0.5
O2 dissous	absent		
Matières huileuses	Absence		
Eau de chaudière			
TAC (F°)	< 120	< 100	< 80
TA (F°)	TA= 0.7 TAC	TA= 0.7 TAC	TA= 0.7 TAC
SiO₂ (mg/l)	< 200	< 200	< 150
(SiO₂ / TAC)	< 2.5	< 2.5	< 2
Salinité totale (mg/l)	< 5000	< 4000	< 3000
Chlorures Cl⁻ (mg/l)	< 1000	< 800	< 600
Phosphates PO₄⁻³ (mg/l)	30 à 100	30 à 100	30 à 100
PH	10.5 à 12	10.5 à 12	10.5 à 12

I.4. traitement des eaux de chaudières et circuits thermiques :

L'utilisation directe des eaux naturelles dans l'industrie n'est pas envisageable compte tenu des éléments indésirables et de la variabilité de leurs qualités. Cela pourrait entraîner :

- altération de la fiabilité des matériels
- perturbation des fonctions des appareils
- augmentation des coûts d'exploitation

Le traitement et Le conditionnement des eaux de chaudières a pour but de donner à l'eau d'alimentation et à l'eau de chaudière les caractéristiques voulus en ajoutant les réactifs nécessaires, compte tenu de la diversité des types de générateurs d'une part et des usages vapeur d'autre part

Les principes du conditionnement sont les suivants :

- ✓ . Dégazer au milieu l'eau de la bache alimentaire (dégazage thermique) et réduire l'oxygène dissous: emploi de réducteurs
- ✓ Placer le pH de l'eau au favorable : emploi d'alcalinisant
- ✓ Neutraliser le CO₂ de l'eau alimentaire et celui produit en chaudière par décomposition des carbonates et bicarbonates : emploi des amines volatiles et filmogènes
- ✓ Eviter la précipitation des sels: emploi de dispersants-complexant
- ✓ Passiver les surfaces et stabiliser la magnétite
- ✓ Eviter le primage

I.4.1. Le dégazage chimique

Le dégazage chimique consiste à éliminer par emploi de produits chimiques, les effets corrosifs des gaz dissous, c'est à dire surtout de l'oxygène et du gaz carbonique. Ce procédé s'applique spécialement aux eaux d'alimentation des chaudières, que l'on veuille éliminer la totalité de ces gaz si l'on ne dispose pas d'un dégazeur thermique, ou seulement apporter une sécurité complémentaire après un tel dégazage.

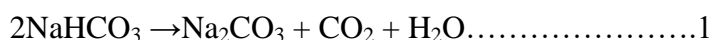
I.4.2. Alcalinisation :

Les produits utilisés pour corriger le pH sont souvent les alcalinisants : bases minérales et organiques.

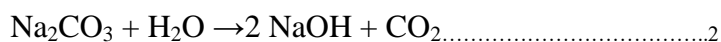
I.4.2.1. Soude caustique: NaOH:

La soude caustique est une base forte, utilisée pour remonter le pH des eaux d'appoints acides. Elle doit être manipulée avec beaucoup de précaution, vu son caractère très corrosif pour la peau et les muqueuses. Par réaction avec le CO₂ dissous, elle forme des carbonates et bicarbonates. Cependant ces carbonates et bicarbonates se décomposent en chaudières en produisant du CO₂, pour toutes ces raisons la soude est de moins en moins utilisée et on lui préfère les bases organiques.

La décomposition thermique des carbonates et bicarbonates de Sodium en solution aqueuse, selon la réaction suivante est partielle jusqu'à 100°C et totale au dessus



De plus l'hydrolyse du Na₂CO₃ avec la température, selon la réaction complète le processus

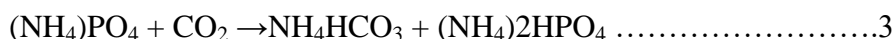
**I.4.3. Neutralisation de CO₂:**

Le phosphate tri sodique : en réalisant une alcalinité sans l'aide des OH⁻ (causticité nulle), on évite les dangers de corrosion caustique

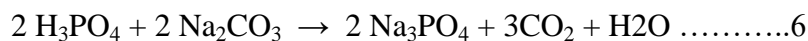
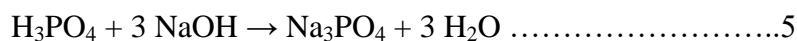
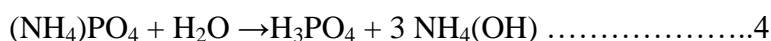
Les Phosphates d'ammoniums libèrent l'ammoniac qui neutralise le CO₂ formé par décomposition des bicarbonates et des carbonates, en même temps, ils produisent de l'acide phosphorique qui réduit le TAC en chaudière et forme des phosphates sodiques en réagissant avec la soude libre.

Soient les réactions suivantes :

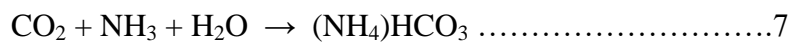
❖ Sur l'eau alimentaire : 2.6 g de phosphate tri ammoniums neutralisent 1 g de CO₂.



❖ En Chaudière



❖ Dans les condensats



Les phosphates forment des complexes solubles avec les alcalino-terreux et les ions ferriques. Ils évitent le dépôt de tartre dans les circuits d'eau alimentaire et dans les économiseurs. Ils ont une réaction acide et peuvent baisser le pH de l'eau alimentaire.

I.4.4. Les dispersants - complexants

De nombreux composés ayant des propriétés antitartres peuvent être utilisés en chaudières comme :

- Les acides et les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), L'acide nitrilotriacétique (NTA), Polymères acryliques et méthacryliques.
- l'acide amino trimérique (ATMP) et l'acide hydroxy éthylène diphosphonique (HEDP)
- Amine (polyacrylamides, polyamines grasses, amino-phosphonates).
- Sulfoniques, polymères sulfonés

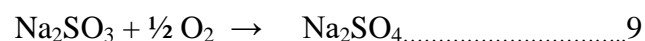
Ces produits peuvent agir d'une ou plusieurs façons :

- Par complexations des ions calcium et magnésium, ce qui repousse leur seuil de précipitation
- Par adsorption sur les germes et modification des cristaux qui deviennent non adhérents: formation de boues
- Par blocage de la croissance cristalline, il y a également formation de boues.
- Par effet dispersants des matières en suspension. :

I.4.5. Inhibiteurs de corrosion

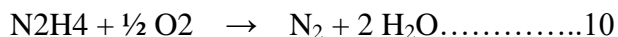
plusieurs composés réducteurs sont utilisés pour le conditionnement des chaudières on cite :

I.4.5. 1. Le sulfite de sodium (Na_2SO_3) : qui réagit avec l'oxygène pour se transformer en sulfate, selon la réaction suivante



La réduction de l'oxygène par le sulfite augmente la salinité totale de l'eau de chaudière. Il ne pourra pas être utilisé pour le traitement des chaudières à haute pression.

I.4.5. 2.L'hydrazine (N₂H₄) : la réduction de l'oxygène dissous par l'hydrazine se fait selon la réaction suivante



I.4.5. 3.Les tannins : sont des composés phénoliques utilisés dans le traitement des eaux sont généralement les tannins hydrolysables du type pyrogalliques, dérivés de l'acide pyrogallique C₆H₃(OH)₃. Les tannins sont extraits des végétaux : chêne, châtaigner. Les propriétés réductrices et colloïdales en font des produits utilisés en traitement des eaux de chaudières.

I.4.5.4. Les amines volatiles : ce sont des bases organiques utilisés pour neutraliser le gaz carbonique dans les condensats de vapeur et pour alcaliniser l'eau alimentaire et l'eau de chaudière.

I.5. l'inhibiteur utilisé dans le système de chauffage de HODNA Lait M'sila

I.5.1. L'inhibiteur MAJO 62 : [11]

Le **MAJO 62** est un antitartre – anticorrosion- dispersant/alcalinisant des condensats et il convient particulièrement aux chaudières basse et moyenne pression alimentées en eau adoucie avec ou sans retours. Quelques caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le tableau I.2

Tableau I.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur MAJO

Etat physique	Liquide
Couleur	Marron
Densité	environ 1.1
Solubilité	en toute proportion dans l'eau
PH	entre 11 et 12 à 20C ⁰

La dose à injecter de l'inhibiteur est fonction de la température de la bache d'alimentation et elle est donnée dans le tableau I.3

Tableau I.3 : . La dose de l'inhibiteur MAJO 62 à injecter en fonction de la température

MAJO 62 (g/m ³)	T(°C) bêche d'alimentation
503	10
402	20
339	30
289	40
251	50
201	60
175	70
130	80
75	90
13	99

I.5.2.L'inhibiteur NEXGUARD 22371 [12]

Cet inhibiteur est utilisé pour traitement multifonction pour chaudière, les bâches d'alimentation et les équipements.

Tableau I.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur NEXGUARD 22371

Etat physique	Liquide
aspet	Jaune fonce
Odeur	Inodeur
pH a 100%	13.5
densite relative à T=15.6°C	1.1325

Chapitre II

Méthodes expérimentales

L'objectif du présent travail est d'examiner le pouvoir inhibiteur de deux types de composés utilisés dans l'unité de Lait El Hodna M'sila vis-à-vis de la corrosion d'un acier de type fonte grise d'un système de chauffage.

Ce chapitre a pour but de présenter le milieu d'étude les méthodes expérimentales, électrochimiques utilisées dans cette étude.

II.1. Milieu d'étude

-La solution corrosive (l'électrolyte étudié) est une eau d'alimentation de chaudières a tubes de fumée dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1. suivant :

Tableau II.1 : caractéristiques de l'électrolyte étudié

caractéristiques	pH	σ μs/cm	TH F°	[Cl] g/L	TA F°	TAC F°	sulfite
L'électrolyte	7.57	1264	00	295	00	05	/

-Les inhibiteurs utilisés sont :

- MAJO 62
- NEXGUARD 22371

La dose à injecter de l'inhibiteur est fonction de la température de la bêche d'alimentation est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. : La dose de l'inhibiteur à injecter en fonction de la température

La dose (g/m ³)	T °C (bêche d'alimentation)
503	10
402	20
339	30
289	40
251	50
201	60
175	70
130	80
75	90
13	99

II.2. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 120 ml **figure(II.1)** est munie d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes et qui sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel voltamaster) qui enregistre les données.

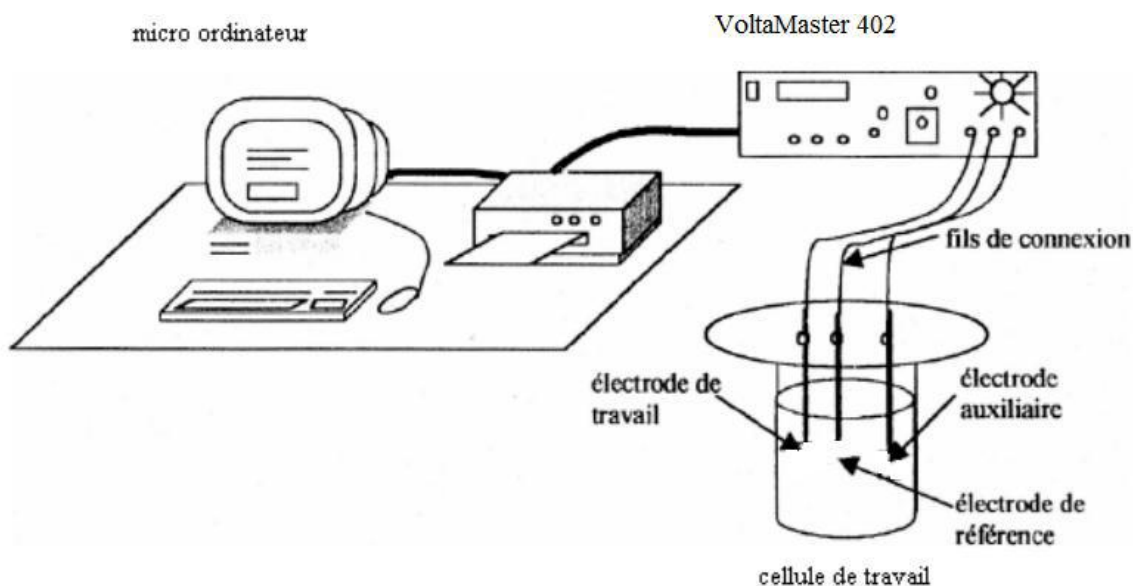


Figure (II.1) : Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique

II.2. 1. Electrode de travail

Le matériau étudié est la fonte grise EN-GJL 250. Les lettres EN signifient qu'il s'agit d'une fonte, JL symbole de la fonte à graphite lamellaire. et 250, résistance minimale à la rupture par extension $R_{min} 250\text{Mpa}$. La composition massique de la fonte e EN-GJL 250 est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Composition massique de la fonte EN-GJL 250

Elements (Autres que le fer)	Mn	Si	C
Teneurs en wt%	0,35-1	1,7-2,5	2,90-3,7

L'électrode de travail de surface 0.196cm^2 à la forme suivante :

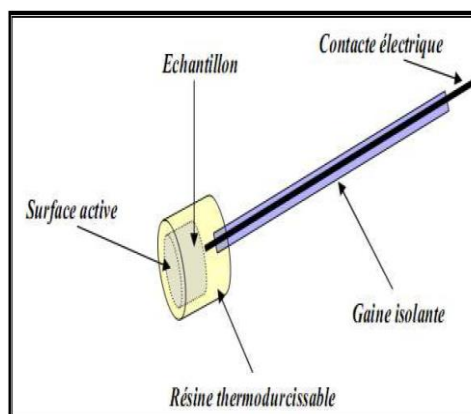


Figure (II.2) . Schémas représentatif de l'électrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine P800 et p1200-P2000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée ensuite dégraissage avec l'acétone pour éliminer les substances organiques et séchée

- Afin d'éviter une éventuelle oxydation de la surface en contact de l'air, il est souhaitable de procéder à l'immersion de celle-ci dans l'électrolyte juste après rinçage et séchage.

II.2. 2. Electrode de référence (ER) : Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = +0.245 \text{ V}/\text{ENH}$. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

II.2. 3. Electrode auxiliaire (contre électrode): Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet son passage (notre cas) le platine a une surface égale à 1cm^2 . Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci doit être supérieur ou au moins égal à 1.

II.3. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [13].

Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Ce potentiel est appelé également potentiel d'abandon ou potentiel libre. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

Figure (II.2) : Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$ [13].

Avec :

- (a) : Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.
- (b) : Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.
- (c) : Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.
- (d) : Le métal se corrode initialement puis se passive.

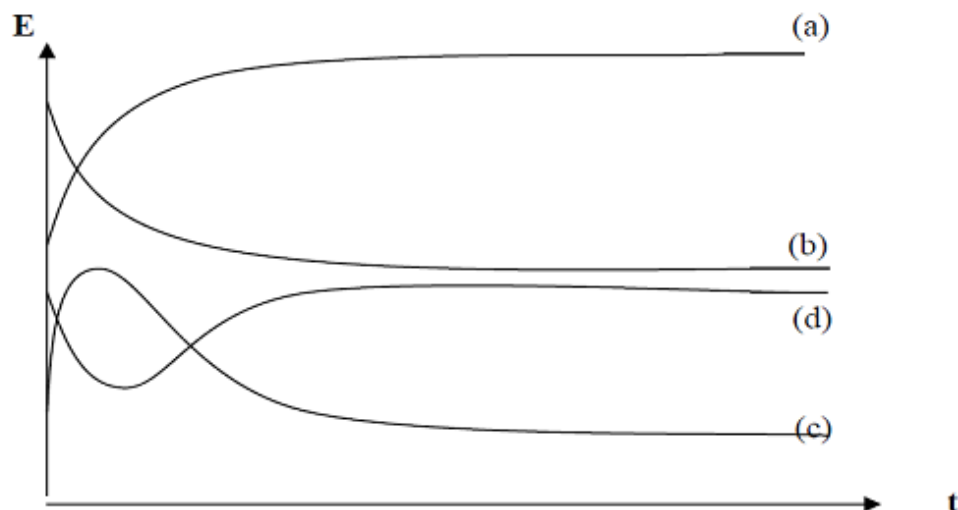


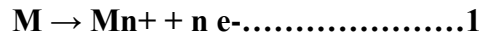
Figure (II.3) : Courbes théorique $E_{corr} = f(\text{temps})$ [13].

II.3.2. Courbes de polarisation : $i = f(E)$

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Elle donne des mesures rapides et sa mise en oeuvre est relativement simple, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global électrochimique.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'une électrode métallique au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p).

Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :



En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré

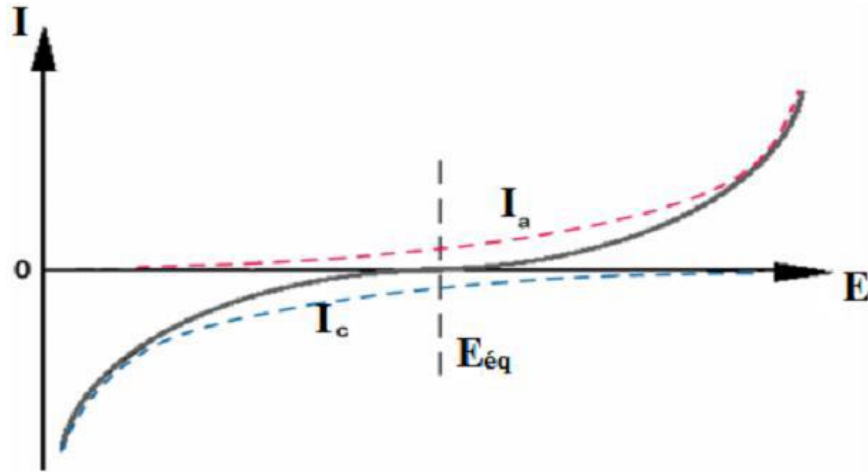


Figure (II.4) : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr}, E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (fig.II.5).

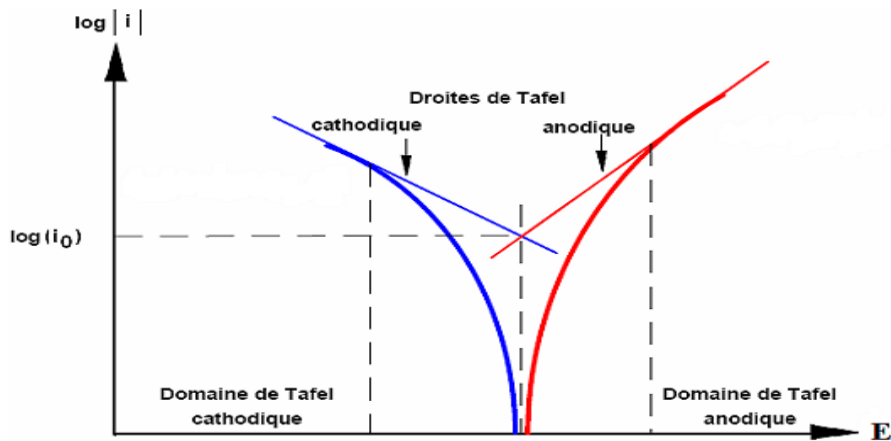


Figure (II.5) : Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre[14]

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

que la spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de diverses constantes de temps.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques, elle est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de diverses constantes de temps. se déroulant à l'interface électrode-électrolyte[15]. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence (f).

Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle par rapport au potentiel.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X -Y, on obtient la figure 2.6 :

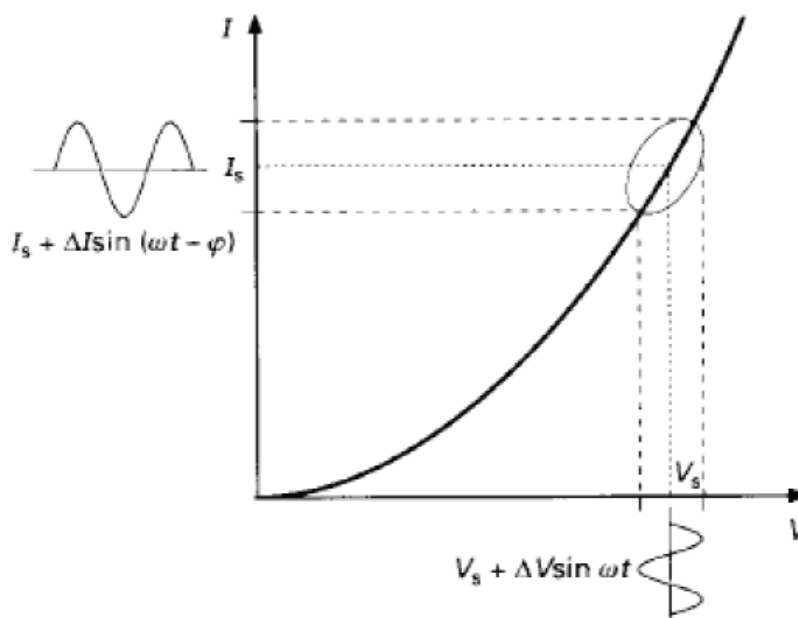


Figure II.6. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [16].

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.2})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La **figure 2.6.a** représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique [17].

La **figure 2.6.b** représente le circuit équivalent de ce système.

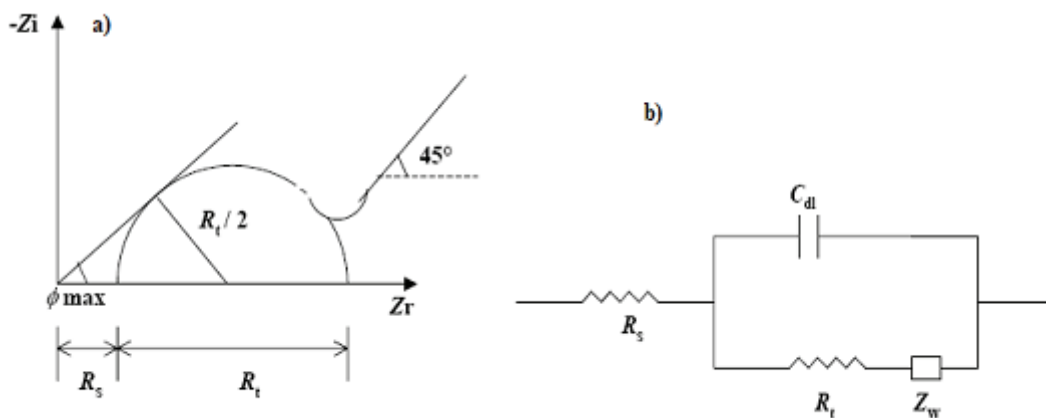


Figure II.6. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec C_d : Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg [18].

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques.

La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1.Introduction

Ce chapitre est concentré principalement sur l'étude expérimentale de la protection apportée par les inhibiteurs de corrosion utilisés dans une installation de chauffage industrielle « unité de El Hodna », de présenter ses performance anticorrosives lors de la protection de l'acier au carbone, et l'étude du phénomène de corrosion, et plus généralement les phénomènes électrochimiques se déroulant dans le milieu agressif.

L'étude est réalisée par des mesures électrochimiques et l'impédance électrochimique et la polarisation linéaire pour le teste à blanc et les deux milieux de différents inhibiteurs utilisés dans l'unité d'El Hodna, afin d'extraire les paramètres électrochimiques.

III.2. L'étude de la corrosion de la fonte grise (EN-GjL-250) dans l'eau d'alimentation des chaudières

III.2.1. Potentiel d'abandon

Le potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et peut être mesurée par rapport à une électrode de référence.

L'évolution du potentiel d'abandon, de la fonte immergée dans le milieu électrolytique étudié à trois températures différentes, est représentée dans la figure 1.. On remarque que la stabilisation du potentiel libre y est obtenue après un temps d'activation de l'électrode (15min). Un temps d'immersion de 45 min est estimé nécessaire et suffisant pour l'établissement de l'état stationnaire pour les trois températures.

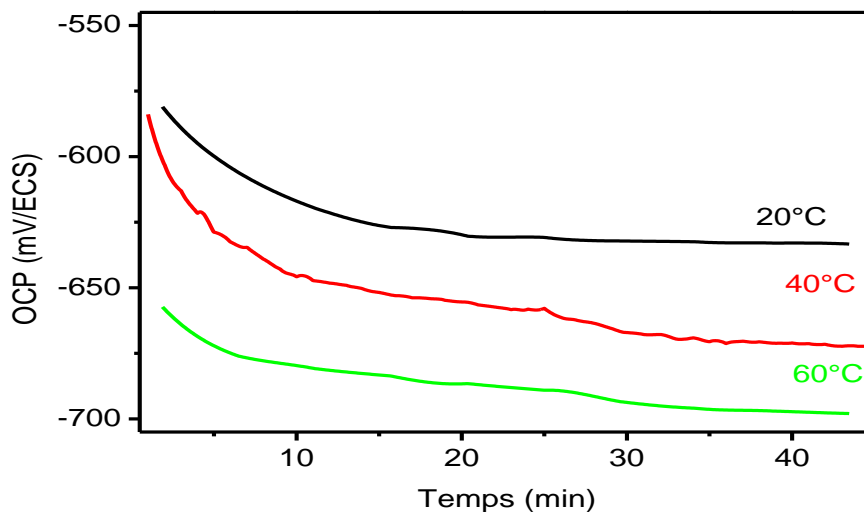


Fig.III.1 : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures.

III.2.2. Les courbes de polarisations

L'allure des courbes de polarisation linéaire (figure.III.2), relatives à l'alliage ferreux, immergé tour à tour dans la solution à trois températures différentes est la même. Ce phénomène indique que les processus anodique et cathodique, ne sont pas influencés par la température. Par ailleurs, nous observons la translation de la courbe de polarisation globale, vers les densités de courant les plus élevées pour les températures 40°C et 60°C, accompagnée d'un déplacement cathodique de son potentiel de corrosion. Ce phénomène est attribué à une augmentation de la vitesse de la décharge cathodique du côté cathodique et de la dissolution de la fonte du côté anodique.

Nous présentons dans le tableau III.1. les paramètres électrochimiques, obtenus par la méthode des droites de Tafel. L'analyse de ces résultats, révèle que les potentiels de corrosion sont légèrement décalés vers les potentiels cathodiques, pour les températures 40°C et 60°C.

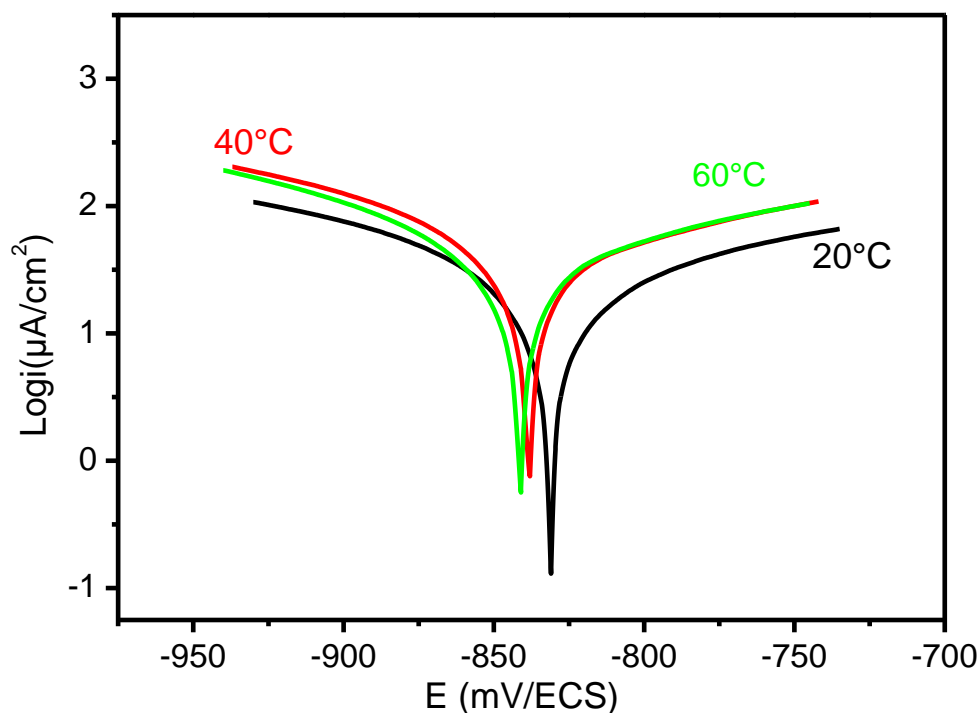


Fig.III.2 : Courbes de polarisation d'une électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures. $v_b = 10 \text{ mV/s}$.

Tableau. III.1 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise à différentes températures.

T(C°)	E _{corr} (V/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	V (mm/an)	B _a (V/dec)	B _C (V/déc)	R _P Kohm/cm
20	- 0.831	38.159	0.432	0.409	- 0.219	1.06
40	- 0.835	45.58	0.516	0.450	- 0.204	0.667
60	- 0.841	50.69	0.5747	0.305	- 0.17	0567

III.2.3. La spectroscopie d'impédance

Pour confirmer le comportement vis à-vis la corrosion de la fonte dans un milieu à différents températures, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée. Cette technique à l'avantage de perturber le moins possible l'interface métal-solution, étant donné que le signal alternatif superposé au signal continu est faible (+/-10mV). Les courbes d'impédances sont représentées par les diagrammes de Nyquist.

Les mesures avec cette technique, correspondent au milieu corrosif étudié, aux températures 20°C, 40°C et 60°C. Les diagrammes obtenus sont présentés sur les figures (III.3).

L'intersection des demi-cercles sur les diagrammes de Nyquist avec l'axe des réels (Z) représentent la résistance de la solution (haute fréquence) et la résistance au transfert de charge (basse fréquence) [19]. Le demi cercle observé pour les hautes fréquences traduit la capacité (C_{dc}) de la double couche électrique en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_t

Une seule boucle est également observée pour les trois températures. Elle traduit le même processus chimique, à savoir la dissolution active du métal. L'alliage présente clairement une impédance plus grande pour la température 20°C. Ce que ce traduit par une résistance de transfert de charge plus élevée.

D'après la figure (III.2.3) les spectres d'impédance électrochimiques obtenus montrent une décroissance dans la résistance de polarisation en fonction de la température ainsi qu'une diminution de la résistance de l'électrolyte.

L'augmentation de la résistance R_t montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion à température 20°C est la plus élevée par rapport aux autres milieux.

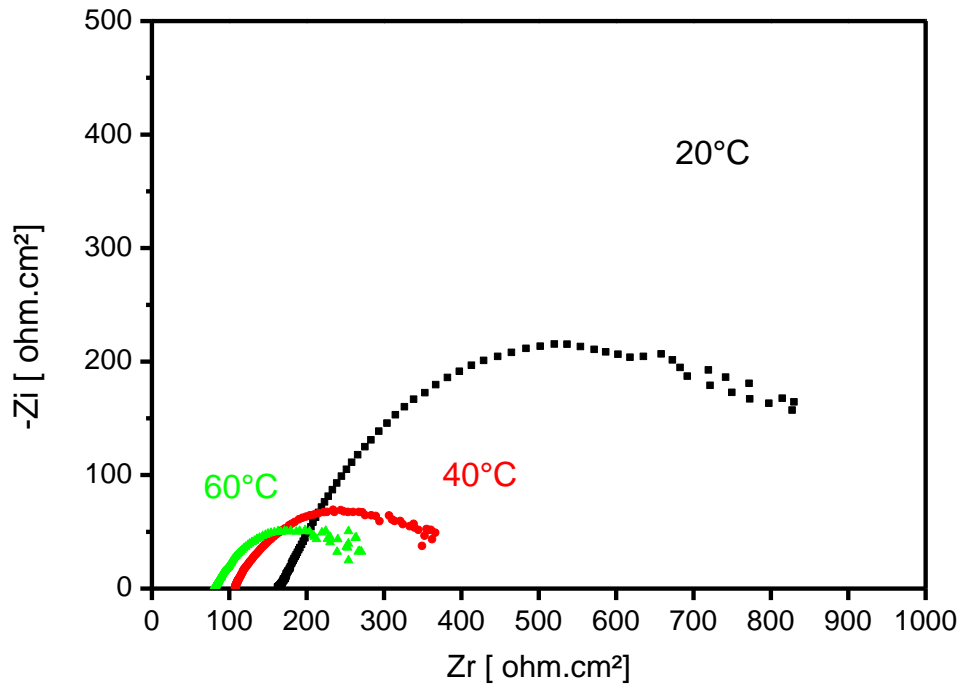


Fig.III.3 : Diagrammes de Nyquist d'une électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières en fonction du temps à différentes températures.

III.3. L'étude de l'effet de l'inhibiteur MAJO 62 (A) sur la corrosion de la fonte grise

III.3.1 potentiel à l'abandon

La figure (III.4) présente la variation temporelle du potentiel à l'abandon de l'électrode de travail immergée dans la solution électrolytique corrosive avec ajout de différentes concentrations en inhibiteur de corrosion A mesuré à 20°C.

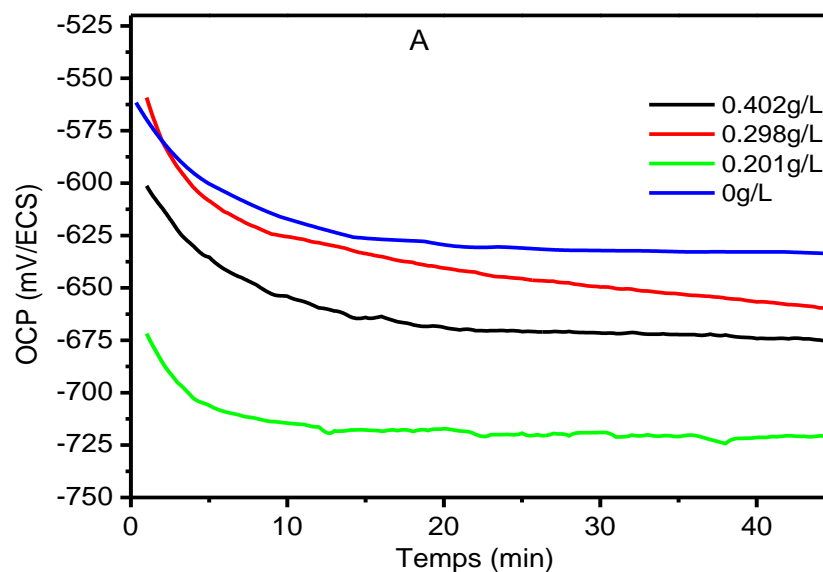


Fig.III.4 : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A

D'après l'allure, on remarque que le potentiel à l'abandon dans la solution contenant l'inhibiteur avec les concentrations 0.402g/L et 0.298g/L se déplace vers des potentiels de plus en plus cathodiques par rapport à l'électrolyte témoin (sans ajout d'inhibiteur) alors que pour la concentration 0.208g/L le potentiel tend vers une valeur plus noble.

On note aussi que, les différentes courbes suivent la même allure.

Les valeurs des potentiels libres sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau .III.2)

Tableau .III.2 : Variation du potentiel à l'abandon en fonction de la concentration de l'inhibiteur A

Concentration de l'inhibiteur A (g/L)	0.402	0.298	0.201	0
OCP (mV/ECS)	-675.81	-659.75	-721.31	-633.66

III.3.2. Les courbes de polarisations

Les courbes potentiel/temps (**figure III.5**) permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de Potentiels libre enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion du matériau vers des valeurs plus nobles ou l'inverse n'est pas toujours corrèle avec une augmentation ou diminution de la résistance a la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

En présence d'inhibiteur A, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatifs pour la concentration 0.402g/L et vers les valeurs plus positives pour 0.298g/L d'inhibiteur ainsi que la diminution des densités de courant corrosion par rapport à la solution sans inhibiteur.

La diminution de la concentration de l'inhibiteur à 0.201g/L fait augmenter la densité de courant de corrosion d'où une vitesse de corrosion plus élevée et la corrosion est accentuée.

Une bonne efficacité de protection de 68.95% est obtenue à concentration égal à 0.402g/L pour une température 20°C.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur ont été calculés à partir de la relation suivante [20]

$$\text{pouvoirs protecteurs } \% = \frac{i_{cor} - i_{cor}^{inhi}}{i_{cor}} \cdot 100$$

i_{cor} et i_{cor}^{inhi} représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

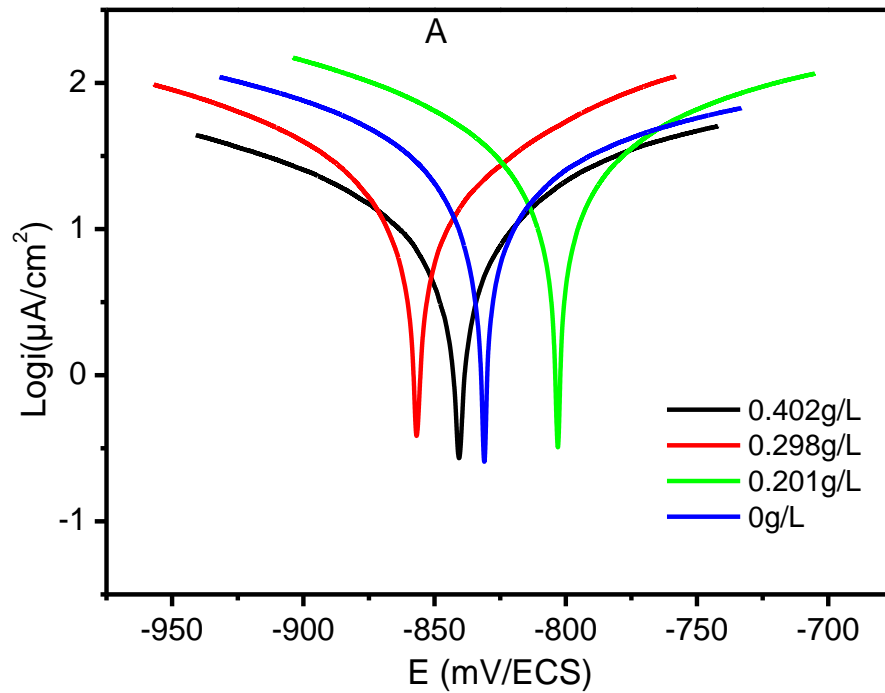


Fig.III.5 : Courbes de polarisations de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A

Tableau. III.3 ; Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise pour différentes concentrations d'inhibiteurs.

Paramètre	E _{cor}	I _{cor}	V	B _a	B _c	R _p	Taux %
[A]	V/ECS	(μA/cm ²)	(mm/an)	(V/déc)	(V/déc)	Kohm.cm ²	d'inhibition
0.402g/L	-0.840	11.847	0.1343	0.140	-0.173	2.17	68.95
0.289g/L	-0.824	19.808	0.2245	0.0893	-0.0849	0.706	48.09
0.201g/L	-0.803	43.624	0.494	0.229	-0.188	0.762	/
Blanc	-0.831	38.159	0.432	0.409	-0.219	1.06	/

III.3.3. La spectroscopie d'impédance

Les spectres d'impédances correspondant aux milieux électrolytique avec différentes concentrations d'inhibiteur A à température 20°C sont présentés sur la figure III.6

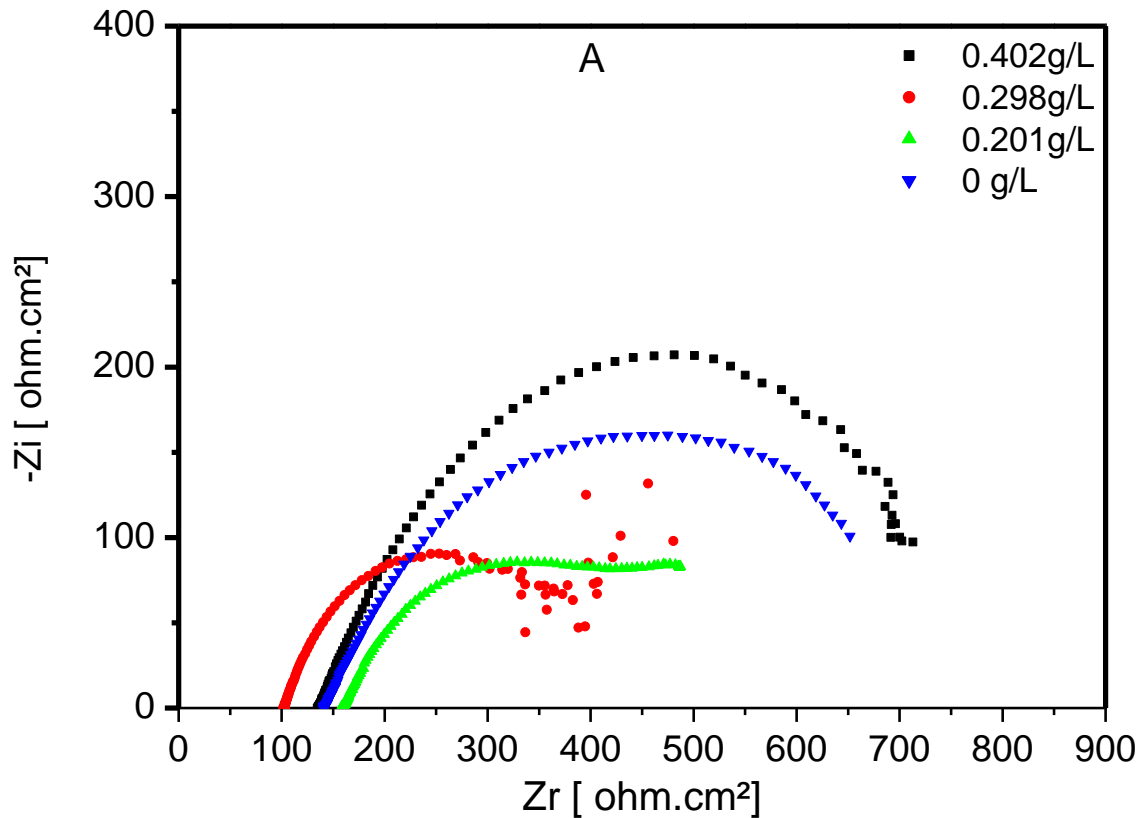


Fig.III.6 : Diagrammes de Nyquist de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A

En effet, les résultats tirés de la spectroscopie d'impédance montre que l'ajout de l'inhibiteur à concentration 0.402g/L améliore la résistance de transfert de charge par rapport la solution sans inhibiteur. On note aussi que, plus que la concentration de l'inhibiteur diminue plus que la résistance de transfert de charge diminue.

III.4. L'étude de l'effet de l'inhibiteur NEXGUARD 22371 (B) sur la corrosion de la fonte grise

III.4.1. potentiel à l'abandon

La variation temporelle du potentiel à l'abandon de l'électrode de travail immergée dans la solution électrolytique avec ajout de différentes concentrations en inhibiteur de corrosion B est présentée sur la figure (III.7).

Le suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion de l'électrode de fonte grise dans l'électrolyte corrosif avec ajout de l'inhibiteur B révèle un comportement similaire à celui observé en ajoutant l'inhibiteur A avec un déplacement vers des valeurs cathodiques pour toutes les concentrations.

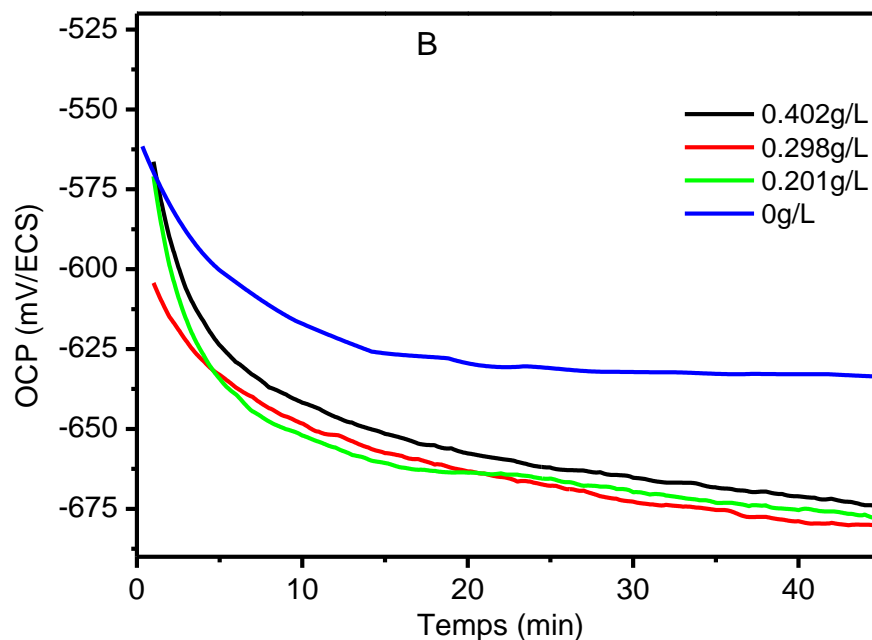


Fig.III.7 : Evolution du potentiel libre de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B

Tableau .III.4 : Variation du potentiel à l'abandon en fonction de la concentration de l'inhibiteur A

Concentration de l'inhibiteur B (g/L)	0.402	0.298	0.201	0
OCP (mV/ECS)	-674.06	-680.31	-677.81	-633.66

III.4.2. Les courbes de polarisations

Le tracé courbes de polarisations de l'électrode de fonte enregistrées pour différentes concentrations de l'inhibiteur (B) et qui sont présentées à l'échelle semi-logarithmique sur la figure (III.8), montre un faible déplacement anodique des potentiels de corrosion par comparaison avec l'échantillon sans inhibiteur. Le déplacement est beaucoup plus marqué avec la concentration de 0.402g/L de l'inhibiteur. Comme on peut remarquer une légère diminution du courant de corrosion. On note que, l'allure des courbes n'a pas changé.

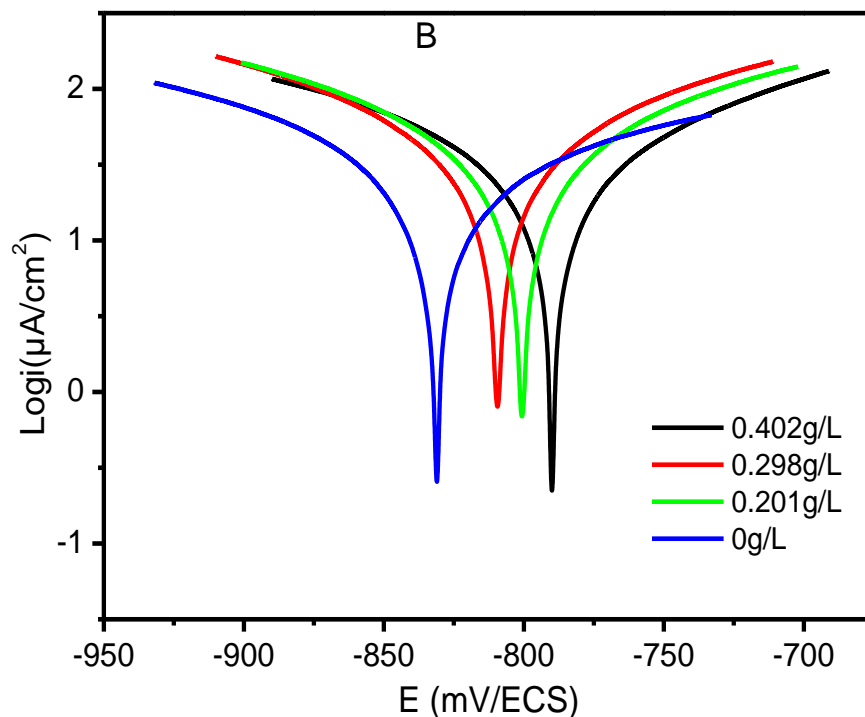


Fig.III.8 : Courbes de polarisations de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B

Les valeurs *des* paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise pour différentes concentrations d'inhibiteurs B. sont regroupés dans le tableau III.5.

D'après ce tableau, le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour la concentration 0.289g/L

Tableau. III.5 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour la fonte grise pour différentes concentrations d'inhibiteurs B.

Paramètres	Ecor	Icor	V	Ba	Bc	Rp	Taux %
[B]	(V/ECS)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mm/an)	(V/déc)	(V/déc)	(Kohm.cm ²)	d'inhibition
0.402g/L	-0.789	31.59	0.358	0.157	-0.17	0.843	17.19
0.289g/L	-0.810	29.35	0.332	0.121	-0.119	0.656	23.08
0.201g/L	-0.800	31.531	0.3574	0.1392	-0.137	0.7094	17.37
Blanc	-0.831	38.159	0.432	0.409	-0.219	1.06	/

III.4.3.La spectroscopie d'impédance

La figure (III.9) représente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist pour l'électrode de fonte testée dans le milieu corrosif avec addition d'inhibiteur de corrosion B aux différentes concentrations à température 20°C.

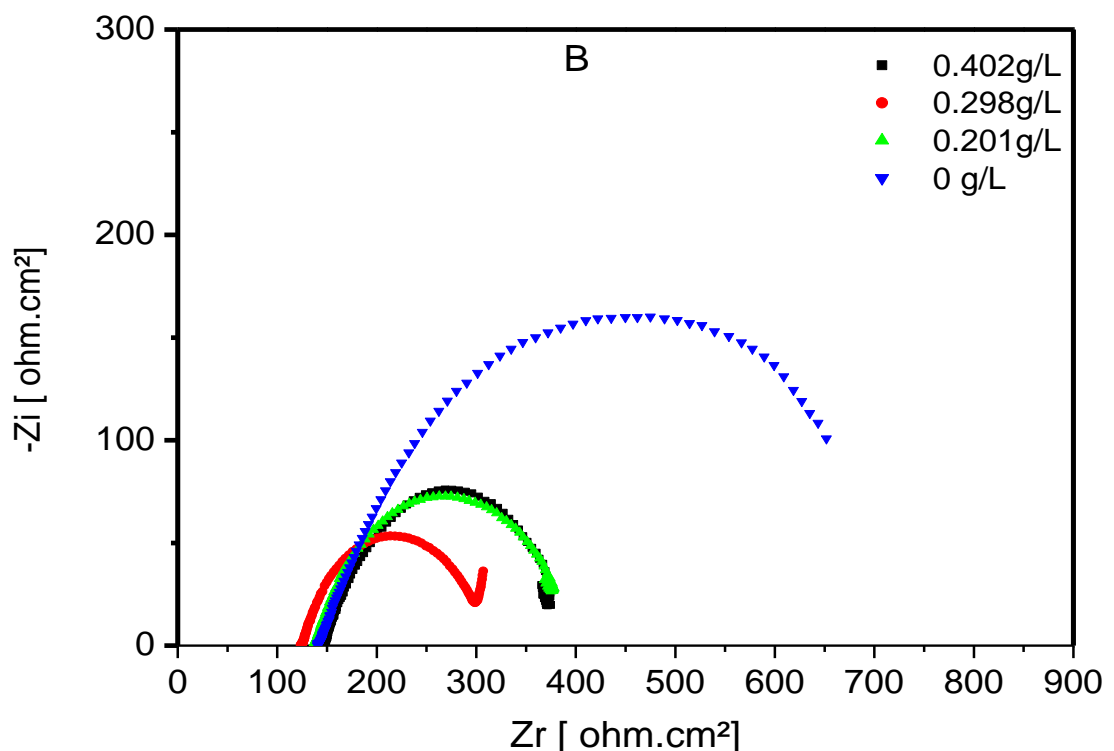


Fig.III.9 : Diagrammes de Nyquist de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B

III.5. Effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs A et B

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente et en particulier les réactions de corrosion. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, revêt un intérêt certain pour élucider le mécanisme d'action de ces composés [21-25].

Certains chercheurs [26,27] ont étudié cet effet de la température sur la protection du cuivre par le benzotriazole dans H₂SO₄ et des températures allant de 30 à 65 °c. Ces études ont montré,

Qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leur pouvoir inhibiteur intact comparativement à celui observé à basse température [28,29]

A cet effet nous avons examiné l'effet de la température variant de 20°C à 60°C, sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur A et B à différentes concentrations

L'effet de la température sur la tenue à la corrosion de la fonte, dans le milieu électrolytique sans et avec inhibiteur A et B, a été examiné au moyen des techniques électrochimiques utilisées précédemment.

III.5.1. Effet de la température sur le potentiel à l'abandon

Les valeurs des potentiels à l'abandon, relatives à l'électrode de fonte grise immergée dans la solution électrolytique à différentes températures, en présence d'inhibiteur A et B à différentes concentrations, sont regroupées dans le tableau (III.6)

L'analyse des résultats montre que l'augmentation de la température déplace le potentiel libre de l'électrode vers des valeurs cathodiques pour les trois milieux à l'exception du milieu électrolytique contenant l'inhibiteur A à concentration 0.201g/L pour 60°C où le potentiel tend vers des valeurs anodiques (de -721.31 à -638.93 V/ECS).

On note aussi que la variation du potentiel à l'abandon en fonction de la température est plus faible en présence d'inhibiteur que sans inhibiteur.

Tableau.III.6 : Effet de la température sur le potentiel à l'abandon de l'électrode de fonte grise

Concentration de l'inhibiteur (g/L)	T (°C)	OCP du milieu électrolytique		
		avec inhibiteur B	avec inhibiteur A	Sans inhibiteur
0.402	20	-674.06	-675.81	-630.62
	40	-704.68	-693.5	-672.37
	60	-707.31	-709.12	-694.81
0.289	20	-680.31	-659.75	-630.62
	40	-704.68	-697.31	-672.37
	60	-720.31	-710.37	-694.81
0.201	<u>20</u>	-677.81	-721.31	-630.62
	<u>40</u>	-697.12	-697.56	-672.37
	<u>60</u>	-707.31	-638.93	-694.81

III.5.2. Effet de la température sur les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives à l'alliage immergé tour à tour dans les milieux électrolytiques à étudier à différentes températures, en présence, sont mises en évidence dans la figure III.7.

En se référant à la figure ci-dessus, il apparaît clairement que l'allure générale des courbes de polarisation, n'a pas été affectée par l'accroissement en température, signifiant ainsi que la nature des processus aux électrodes n'a pas été modifiée. On remarque aussi que, les déplacements des potentiels de corrosion n'est pas corrélé avec l'augmentation de la température.

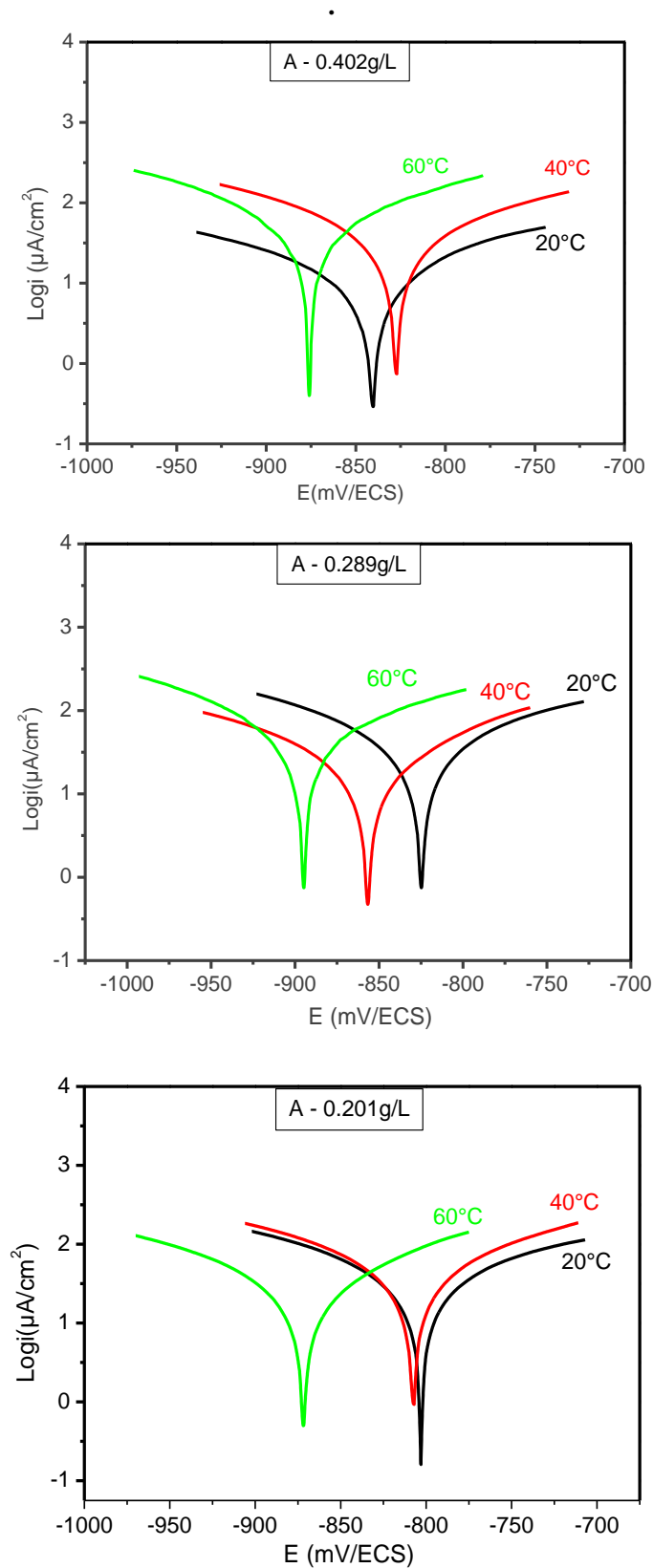


Fig.III.10 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur A à différentes concentrations

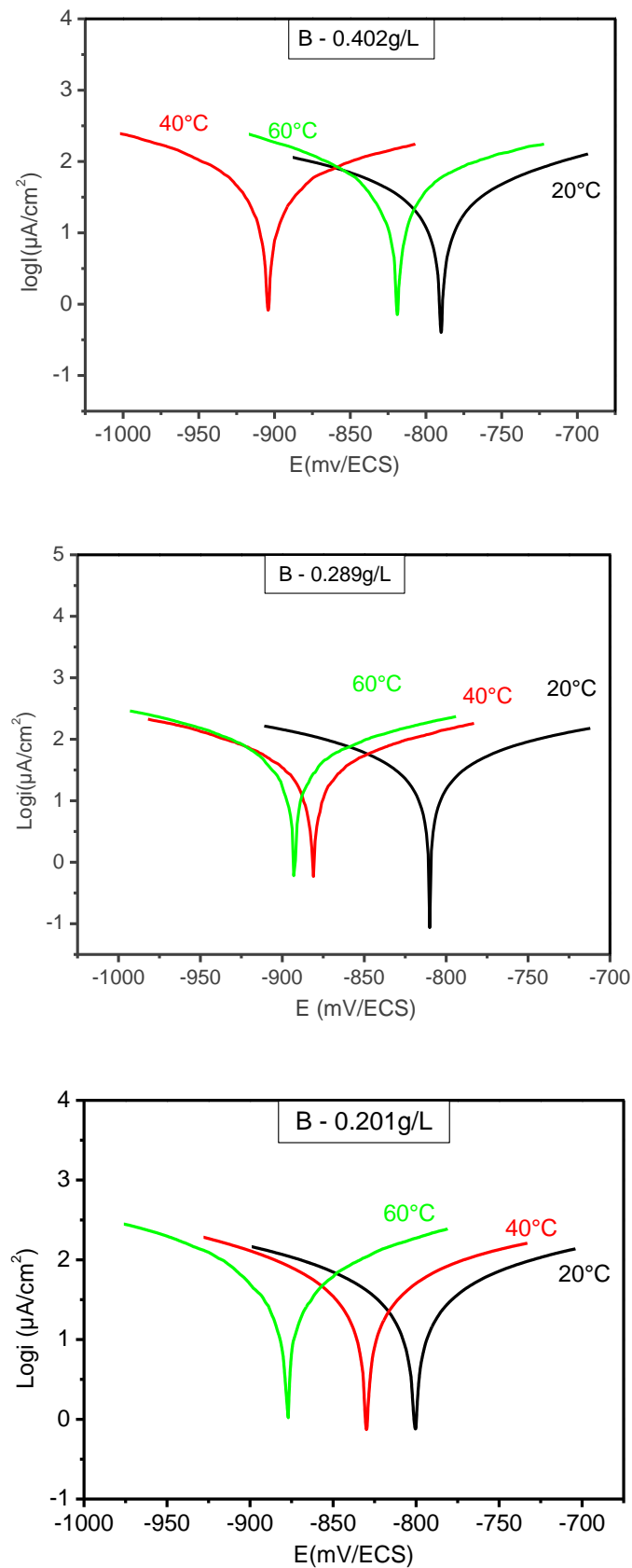


Fig.III.11. : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'électrode de fonte grise dans l'eau d'alimentation des chaudières avec injection d'inhibiteur B à différentes concentrations.

L'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique figures (III.7 et III.8.), au moyen de la loi de Tafel a conduit à la détermination des paramètres électrochimiques, et consignés dans les tableaux III.7 et III.8.

D'après les résultats on remarque que le meilleur taux d'inhibition (68.95%) est obtenu avec la concentration 0.402g/L à température 20° pour l'inhibiteur A et un taux de 23.08% pour l'inhibiteur B à concentration 0.289g/L à température 20°C. [26-27].

Tableau III.7 : Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans l'eau d'alimentation des chaudières en présence d'inhibiteur A à différentes concentrations .

Inhibiteur A	T (C°)	E_{corr} V/ECS	i_{corr} μA/cm²	V (mm/an)	B_a V/déc	B_c V/déc	R_p Kohm.cm²	Taux d'inhibition (%)
0.402g/L	20°C	-0.840	11.847	0.13	0.140	-0.173	2.17	68.95
	40°C	-0.827	36.52	0.414	0.164	-0.140	0.680	19.87
	60°C	-0.875	36.341	0.412	0.109	-0.099	0.463	28.30
0.289g/l	20°C	-0.824	19.808	0.224	0.0893	0.0849	0.706	48.95
	40°C	-0.856	22.12	0.250	0.136	-0.148	1.15	51.46
	60°C	-0.895	42.55	0.482	0.149	-0.114	0.498	15.00
0.201g/L	20°C	-0.803	43.624	0.494	0.229	-0.188	0.762	/
	40°C	-0.807	51.65	0.585	0.172	-0.177	0.584	/
	60°C	0.871	22.97	0.260	0.116	0.119	0.922	54.68

Tableau III.8 : Effet de la température sur les paramètres électrochimiques de Tafel, dans divers milieux en présence d'inhibiteur B à différentes concentrations .

Inhibiteur B	T (C°)	E_{corr} V/ECS	i_{corr} μA/cm²	V (mm/an)	B_a V/déc	B_c V/déc	R_p Kohm.cm²	Taux d'inhibition(%)
0.402g/L	20°C	-0.789	31.5994	0.358	0.1578	0.170	0.8432	17.19
	40°C	0.902	51.70	0.586	0.182	0.133	0.597	/
	60°C	-0.818	47.50	0.5385	0.1603	0.138	0.5458	6.29
0.289g/l	20°C	-0.810	29.35	0.3328	0.1212	0.119	0.65625	23.08
	40C°	0.881	53.76	0.609	0.189	0.166	0.54698	/
	60°C	-0.892	56.81	0.6441	0.1578	0.196	0.42662	/
0.201g/L	20°C	-0.8006	31.531	0.3574	0.1392	0.137	0.7094	17.37
	40°C	-0.8298	38.18	0.4328	0.1402	0.131	0.5891	16.23
	60°c	0.8777	83.27	0.9441	0.207	0.185	0.4995	/

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le comportement électrochimique d'une fonte grise EN-GJL 250, dans une eau d'alimentation de chaudière à fumé à différentes températures a été examiné au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires usuelles, telles que l'évolution du potentiel à l'abandon au cours du temps, la polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance. Cette investigation a été suivie par l'étude de l'influence des inhibiteurs utilisés dans le système de chauffage de HODNA Lait M'sila à savoir le **MAJO 62** et le **NEXGUARD 22371** et qui conviennent particulièrement aux chaudières basse et moyenne pression alimentées en eau adoucie avec ou sans retours.

> L'étude menée sur l'eau d'alimentation de chaudière, à différentes températures a conduit aux principaux résultats énumérés ci-dessous:

Le taux de corrosion de la fonte grise augmente avec l'augmentation de la température. Cependant, cette augmentation de la température a peu d'effet sur les valeurs du potentiel de corrosion et la forme générale des courbes de polarisation.

> Par ailleurs, il a été trouvé que le processus d'inhibition de la corrosion de la fonte grise est meilleur pour la solution électrolytique corrosive avec l'inhibiteur **MAJO 62** pour laquelle l'efficacité optimale est de l'ordre de 68.95% obtenue avec une concentration de 0.402 g/l à température 20°C.

> On note que l'efficacité de l'inhibiteur **NEXGUARD 22371** est plus faible comparativement à l'inhibiteur **MAJO 62** à température 20°C.

> L'étude de l'effet de la température sur le taux d'inhibition des deux inhibiteurs A et B à montrer que l'augmentation de la température n'est pas corrélé avec l'augmentation où la diminution du taux d'inhibition des deux inhibiteurs quelque soit la concentration.

> Le meilleur taux est obtenu pour l'inhibiteur **MAJO 62** pour 0.402g/l à température 20°C et qui est de 68.95% alors que pour l'inhibiteur **NEXGUARD 22371** le taux maximum est de 23.08% pour une concentration 0.289g/L à 20°C.

> Les méthodes électrochimiques utilisées restent insuffisantes, pour expliquer les phénomènes de corrosion et d'inhibition. Des méthodes physiques plus élaborées telles que les examens de surface approfondis sont nécessaires pour l'étude des mécanismes complexes d'action des inhibiteurs

Références bibliographique

Références bibliographique

Références bibliographique

- [1] D.Stephen, S. Bernard, Covino, ASM Handbook volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International,(2003)
- [2] T. Sourisseau, E. Chauveau, B. Baroux, Corrosion Science, pp 1097—1117, 47 (2005).
- [3] S. Bensaada, Elaboration des métaux ferreux (Fontes et Aciers), Editions universitaires Européennes, (2010).
- [4] J.R. Davis, Stainless Steels, ASM Specialty Handbook, (1994).
- [5] H.LE BRETON, Manuel pratique du fondeur de fonte, Dunod, Paris (1966).
- [6] J. BARRALIS, G. MAEDER, Précis de métallurgie, élaboration, structures, propriétés et normalisation, NATHAN, 5ème édition, p 144-152 et 108-110, Paris (1990).
- [7] G. MURRY, Aciers, Généralités, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M300,(2002).
- [8] A. Riou, D.Jean-Pierre. Différents types de chaudières industrielles, collection Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique, Mars (2001).
- [9] Stein Energie (chaudières industrielles), Manuel de fonctionnement et description technique. Superheated steam boiler, chaudière à vapeur surchauffée (150 t/H) de type compact. (2005).
- [10] C. Q. Jessen, Stainless Steel and Corrosion, (2011).
- [11] Fiche technique MAJ version N°1 SAS TRESCH Traitement des eaux des chaudières (2014)
- [12] Fiche technique NEXGUARD 22371 version N°2 NALCO Traitement des eaux des chaudières (2013)
- [13] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault « Electrochimie des concepts aux applications » Dunod, Paris, 2005.
- [14] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson,(1983).
- [15] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems, Wiley, New York,(1986).
- [16] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Electrochim. Acta, 51 (2006)
- [17] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, (1983).

Références bibliographique

- [18] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, methods and applications*, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [19] D.C. Silverman. « Electrochemical impedance technique, a practical tool for corrosion prediction », *Nace international*, Houston, TX, corrosion, pp 280-287, (1988).
- [20] I. Florina Constantin, *Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine*, (2011).
- [21] F.S. de Souza, A. Spinelli, *Corrosion Science*, pp 642-649, 51 (2009) .
- [22] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E.Sid-lakhdar, *Corrosion Science*, pp2421- 2430 46 (2004)
- [23] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corrosion Science*, pp198-204, 52 (2010)
- [24] A. Popova, Sokolova E, Raicheva S, Christov M, *Corrosion Science*, pp 33-58 45(2003)
- [25] A.K. Satpati, P.V. Ravindran, *Materials Chemistry and Physics*, pp 352-359 109 (2008).
- [26] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys*, pp200 , 52, (1998).
- [27] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys*, pp131 , 55, (1998).
- [28] M. M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem*, pp511,12, (1996).
- [29] M. H. Wahdan, A. A. Hermas, M. S. Morad, *Mat. Chem. Phys*, pp111 , 76, (2002).

Résumé

Les équipements métalliques utilisés dans les installations industrielles des systèmes de chauffage sont souvent soumis aux problèmes majeurs de corrosion. Afin de lutter contre cette dernière, on injecte des inhibiteurs qui sont des produits chimiques qui limitent la corrosion.

Le présent travail est consacré à l'étude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sur un échantillon de fonte grise prélevé au niveau d'une installation de chaudière située à l'unité industrielle Hodna lait. Cette étude est réalisée en injectant deux inhibiteurs de corrosion qui sont : le MAJO62 qui est un anticorrosion et un antitartre et l'inhibiteur NEXGUARD 22371 réducteur d'oxygène dissous est un mélange de sulfite de sodium ;de poly phosphate, de polymère dispersant de tarasar Le potentiel libre , la résistance de polarisation et la spectroscopie d'impédance ont été suivis en variant la concentration de l'inhibiteur et de température fixe . Une évaluation de la résistance de polarisation, de la vitesse de corrosion et de l'efficacité des l'inhibiteurs dans les milieux électrolytique (eau d'alimentation de chaudière)

Les résultats révèlent que le processus d'inhibition de la corrosion de la fonte grise est meilleur pour la solutions électrolytique corrosive avec l'inhibiteur **MAJO 62** pour laquelle l'efficacité optimale est de l'ordre de **68.95%** obtenue avec une concentration de 0.402g/l à température 20°C, alors que pour l'inhibiteur **NEXGUARD 22371** le taux maximum est de 23.08 % pour une concentration 0.289 g/L à 20°C.

Abstracts:

Metal equipment used in industrial installations of heating systems is often subject to major corrosion problems. In order to fight against the latter, we inject inhibitors that are chemicals that limit corrosion.

The present work is devoted to the study of the effectiveness of a corrosion inhibitor on a gray iron sample taken at a boiler plant located at the Hodna Milk Industrial Unit. This study is carried out by injecting two corrosion inhibitors which are: MAJO62 which is an anticorrosion and antiscalant and the inhibitor NEXGUARD 22371 dissolved oxygen reducer is a mixture of sodium sulfite, polyphosphate, dispersing polymer of tarasar Free potential, polarization resistance, and impedance spectroscopy were monitored by varying the inhibitor concentration and fixed temperature. An evaluation of the polarization resistance, corrosion rate, and effectiveness of the inhibitors in electrolytic media (boiler feed water)

The results reveal that the corrosion inhibition process of gray iron is better for corrosive electrolytic solution with MAJO inhibitor 62 for which the optimal efficiency is of the order of 68.95% obtained with a concentration of 0.402g / l at 20 ° C, whereas for the NEXGUARD 22371 inhibitor the maximum level is 23.08% at a concentration of 0.289 g / L at 20 ° C.