



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Amar Telidji- Laghouat
FACULTE : TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : Génie Chimique



MEMOIRE DE MASTER

Inhibition organique de la corrosion d'un acier au carbone X70 en milieu chlorhydrique molaire

Présenté par:

**Zebar boualem
Khelifi salah eddine**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Hannachi Manal	M.C.B	Présidente
AMEUR Kheira	M.A.A	Examinatrice
BOUTASSOUNA Nassima	M.C.B	Rapportrice

Année Universitaire : 2022-2023



REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donnée la volonté pour réaliser ce travail.

Ensuite nous remercions chaleureusement nos très chers parents qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau.

Nous tenons également à remercier plus particulièrement Notre encadreuse **N. Boutassouna** qui nous a écherai par ces conseils et ces encouragements, sa patience, sa compétence, et ces remarques qui nous ont été précieuses.

Tous les professeurs du département génie des procédés, à qui l'on doit tout le respect. Tous les membres du jury, d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail.

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou loin A l'élaboration de ce mémoire.



DEDICACES

A ma chère mère, pour son amour, ses encouragements et ses
sacrifices

A mon cher papa, pour son soutien, son affection Et la
confiance qu'il m'a accordée

A ma sœur

A mes frères

A ma famille

Khelifi Salah eddine



DEDICACES

À la mémoire de mon défunt cher père, que j'aurais aimé avoir
à mes côtés en ce jour spécial

À ma mère qui m'a soutenu tout au long de ma vie A mes
frères et ma famille

A tous mes collègues et amis

À tous ceux qui m'ont aidé à terminer ce travail.

Zebar Boualem



Table des matières

Table des matières	
Titre	page
Remerciement	
Dédicaces	
Partie théorique	
Introduction Générale	2
Chapitre I : Corrosion	
I-1- Définition	6
I-2- Types de corrosion	6
I-2-1- Corrosion chimique (sèche)	6
I-2-2- Corrosion biochimique (bio-corrosion)	6
I-2-3- Corrosion mécanique	7
I-2-4- Corrosion électrochimique	7
I-3- Formes de corrosion	8
I-3-1 Corrosion uniforme	8
I-3-2 Corrosion localisée	9
I-3-2-1 Corrosion galvanique	10
I-3-2-2 Corrosion érosion/ abrasion/ cavitation	11
I-3-2-3 Corrosion caverneuse	11
I-3-2-4 Corrosion par piqûres	11
I-3-2-5 Corrosion frottement (tribocorrosion)	12
I-3-2-6 Corrosion intergranulaire	12
I-3-2-7 Corrosion selective	12
I-3-2-8 Corrosion sous contrainte	12
I-3-2-9 Corrosion fatigue	12
I-3-2-10 fragilisation par hydrogène	13
I-4 Facteurs de corrosion	13
Chapitre II: Les inhibiteurs	
II-1 Protection contre la corrosion	15
II-1 Protection contre la corrosion	15
II-2 Généralités sur les méthodes de protection contre la corrosion	15
II-2-1 Les revêtements courants	15
II-2-2 Les revêtements chimiques	15
II-2-3 Les revêtements par voie thermique (métallisation)	15
II-2-4 Les revêtements par dépôts électrolytiques	16
II-2-5 Protection anodique	16
II-2-6 Protection cathodique	17
II-3 Les inhibiteurs de corrosion	18
II-3-1 Définition	18
II-3-2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	18
II-3-3 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	19
II-3-4 Classes d'inhibiteurs	19
Chapitre III : Étude thermodynamique et cinétique électrochimique	
III-1 Tracé des diagrammes E-pH	23
III-2 Les trois domaines du diagramme	23
III-3 Diagramme E-pH du fer	23
III-4 Potentiel d'électrode	24
III-4-1 Potentiel d'équilibre	24
III-4-2 Potentiel de corrosion (ou de dissolution)	25
Partie Pratique	

Chapitre I : Méthodes et Matériels	
I-1 Méthode pondérale	28
I-2 Méthode de dosage volumétrique	28
I-3 Produits et matériaux	29
Chapitre II : Résultats et discussions	
II-1 Résultats trouvés par la méthode de dosage volumétrique	33
II-2 Le taux d'inhibition	36
Conclusion générale	43
REFERENCES	45
Résumé	

Liste des figures :

Partie Théorique	
Figure I.1: structure métallique et électrique de l'interface métal-solution	7
Figure I.2: corrosion uniforme	9
Figure I.3: corrosion localisée	9
Figure I.4: corrosion galvanique	11
Figure I.5: corrosion inter-granulaire	12
Figure I.6: revêtement par dépôt électrolytique	13
Figure I.7: Protection anodique	17
Figure I.8: Ajoute d'une pièce plus électronégative à la cathode	17
Figure I.9: Protection des coques et hélice	18
Figure I.10: diagramme de pour baix	
Partie Pratique	
Figure II.1: méthode pondérale	23
Figure II.2: courbes de vitesses de corrosion en fonction du temps de chaque concentration	28
Figure II.3: variation de taux d'inhibition en fonction de concentration	36
Figure II.4 : courbes de vitesses de corrosion en fonction du temps de chaque concentration	37
Figure II.5: variation de taux d'inhibition en fonction de Concentration.	40
	41

Liste des Tableaux :

Partie Théorique	
Tableau I.1: Facteurs de corrosion	13
Partie Pratique	
Tableau II.1: Les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en absence d'inhibiteur à T ambiant	33
Tableau II.2: les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.01ppm) à T ambiante	33
Tableau II.3 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.02ppm) à T ambiante	34
Tableau II.4 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.03ppm) à T ambiante	34
Tableau II.5: les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.04ppm) à T ambiante	35
Tableau II.6: les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.05ppm) à T ambiante	35
Tableau II.7: les valeurs expérimentales de le taux d'inhibition à différent concentration de l'inhibiteur à 100 min comme point de référence	37
Tableau II.8: les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en absence d'inhibiteur à T ambiante	38
Tableau II.9: les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.01ppm) à T ambiante	38
Tableau II.10 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.02ppm) à T ambiant	39
Tableau II.11 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.03ppm) à T ambiante	39
Tableau II.12 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.04ppm) à T ambiante	39
Tableau II.13 : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.05ppm) à T ambiante	40
Tableau II.14 : les valeurs expérimentales de le taux d'inhibition à différent concentration de l'inhibiteur à 21 jrs (comme point de référence)	41



Introduction Générale

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré. Un regard autour de soi permet de voir la corrosion à l'œuvre. L'automobile et la ferronnerie architecturale en sont des exemples probants. Mais la corrosion se trouve aussi sur les ponts, elle s'extériorise dans les usines de traitement de l'eau etc.

La corrosion peut être parfois bénéfique comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages, la corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les inhibiteurs organiques se sont des inhibiteurs de corrosion de bonnes propriétés ; abaissent la vitesse de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques du métal, stables en présence des autres constituants du milieu, stables à les températures d'utilisation, efficaces à faible concentration, être utilisés en vue d'une protection permanente ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion ou encore lorsqu'il est soumis à des usinages.

De tous les métaux produits, le Fer est le plus employé. Toute la technologie moderne est liée à la mise en œuvre de ce métal et de ses alliages. Ces derniers sont les plus utilisés dans l'industrie. Les aciers sont répartis en groupes selon leur composition chimique et leur destination ; les fontes le sont aussi d'après la forme d'existence de leur carbone. Le Fer et le carbone, composants principaux des fontes et des aciers. Ils ne sont pas les seuls constituant des aciers et fontes industriel.

En effet, ils contiennent toujours d'autres éléments métalliques (Ti, Zr, Mn, Cu) ceux-ci servant à améliorer leurs propriétés mécaniques.

L'objectif de ce travail de recherche a été d'étudier le comportement électrochimique d'un acier au carbone de type X70 qui est utilisé dans la construction de réseau de pipelines dans un milieu chloruré marin. Ainsi que l'efficacité d'inhibiteur soit Mercapoben zotria zole de corrosion par une méthode simple de dosage volumétrique par le KMnO_4 et par la méthode pondérale.

Ce manuscrit a été divisé en deux parties ; La première présente un aperçu théorique sur la corrosion de point de vue types, formes, réactions et méthodes de prévention de la corrosion, plus précisément sur les inhibiteurs de corrosion.

La deuxième partie expose le travail expérimental réalisé dans ce mémoire par la méthode de dosage volumétrique qui est basée sur la détermination de la masse de métal

Générale

dissoute dans le milieu corrosif par dosage avec une solution donnée et par la méthode pondérale. Ainsi les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Une conclusion générale résumera l'essentiel de nos résultats de cette étude.



Partie Théorique



Chapitre I : Corrosion

I-1- Définition

À partir de l'étymologie du mot qui provient du latin "corroder" qui signifie ronger ou attaquer, on peut la définir comme la destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosif (agents atmosphériques ou réactifs chimiques).

En sens général, on peut définir la corrosion comme suit: la corrosion est une réaction inter faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

La corrosion peut être bienvenue, voire souhaité – elle élimine en grand nombre d'objets abandonnées dans la nature – ou bien, sans effet dans le cas de l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau, par exemple, l'absorption de l'hydrogène par l'acier, plutôt elle est considérée comme un phénomène de surface nuisible surtout du point de vue d'ingénieur constructeur qui donne une définition alternante: la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.

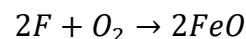
I-2 Types de corrosion :

I-2-1 La corrosion chimique (sèche) :

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette réaction l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte. C'est une réaction hétérogène qui se déroule dans le domaine atomique sans présence d'électrolyte. Donc, elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (CO₂, SO₂, SiH₂ ...) ce sont les agents corrosifs mais plus souvent c'est le CO₂. Il faut qu'un acide soit présent même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. Cette attaque nécessite généralement des températures élevées. La réaction est de la forme:



Exemple:



Cette mode de corrosion n'est pas commune.

I-2-2 Corrosion bio-chimique (bio-corrosion)

Elle peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

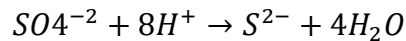
En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion chimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- a. Fixation de l'hydrogène cathodique (bactérie sulfate-réductrices).
- b. Transformation des sels ferreux en hydroxyde ferrique (Ferro- bactéries).

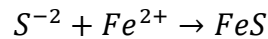
Cette attaque est en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode peut être de plusieurs types:

Chimique (le cas le plus répandu est la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal dans les canalisations enterrées).

La réduction du sulfate par l'intermédiaire d'hydrogène



Puis, il y a donc la dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



Dans certains cas, les formations des dépôts sur le métal. Il en résulte des piqûres à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant d'un processus de corrosion par différence en concentration de l'hydrogène.

I-2-3 Corrosion mécanique

Ce mode de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations...etc. Ce mode se fonctionne:

1. Avec érosion: il y a un dépôt adhérent et continu formé à la surface du métal qui ralentit la vitesse de la corrosion. Cette couche est éliminée par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient.

2. Avec frottement : lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre.

3. Par cavitation: la formation des bulles des vapeurs aux canalisations, ou au voisinage d'une pièce tournante. L'augmentation de la vitesse locale où la pression est inférieure à la tension de vapeur du liquide, qui conduit à une destruction locale du film de corrosion protecteur. La corrosion petite donc développer à nouveau.

1-2-4 Corrosion électrochimique

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact.

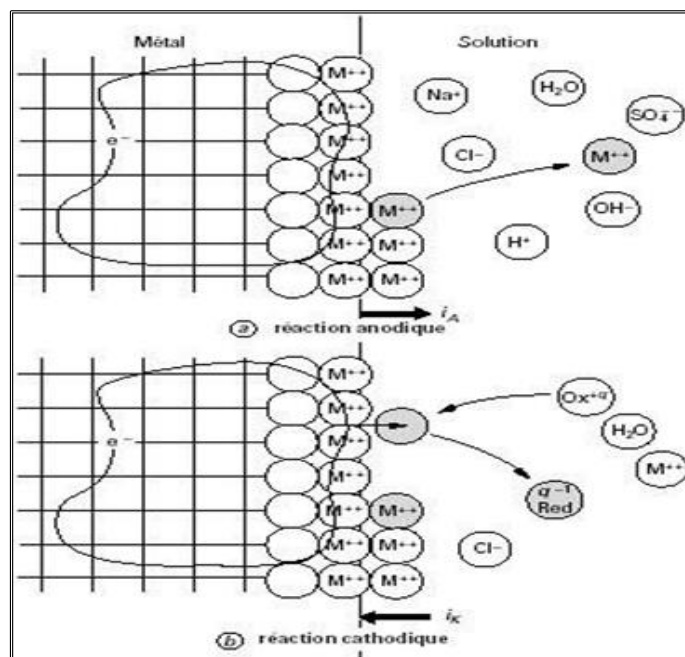


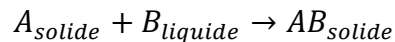
Figure I.1 : structure métallique et électrique de l'interface métal-solution.

Ainsi, la corrosion chimique implique la réunion des conditions suivantes:

- Existence d'une dissymétrie physique ou chimique dans le système (métal/solution).
- Présence d'un milieu conducteur.
- Circulation d'un courant électrique

L'existence de ces hétérogénéités donne la formation d'une pile, où les zones qui constituent l'anode sont attaquées (corrodées).

La réaction est de la forme:



Les métaux contiennent toujours des hétérogénéités – ne sont pas idéalement purs ; pour cela ils ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif, même pour les alliages, puisqu'ils contiennent toujours des oxydes, sulfures et autres. Par conséquent, ces légères différences déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles). Elles sont donc des sièges d'un phénomène de corrosion électrochimique avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant généré par les piles locales.

1-3 Formes de corrosion

Plusieurs facteurs qui déterminent le comportement de la corrosion:

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Sollicitation mécanique.

Par une simple observation visuelle ou au microscope, on peut identifier la forme et le type de corrosion. Alors, selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter divers aspects regroupés en deux grandes familles:

- La corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

1-3-1 Corrosion uniforme :

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques et sécuritaires. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure.

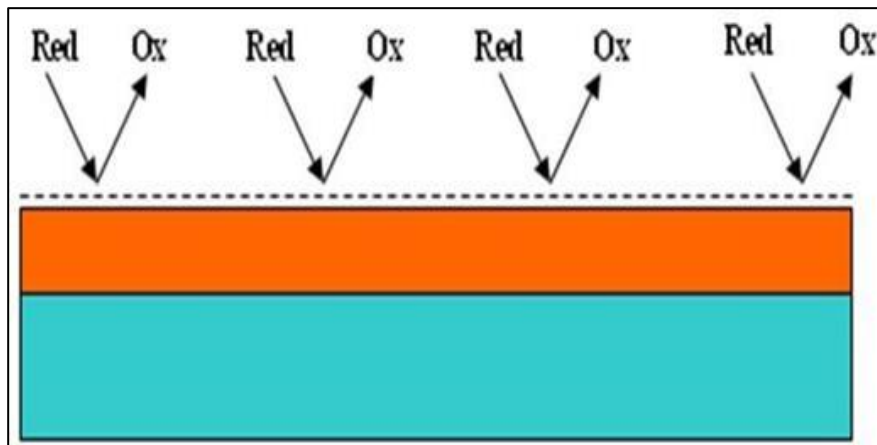


Figure I.2: corrosion uniforme

I-3-2- corrosion localisée :

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse, elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distinguée, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique.

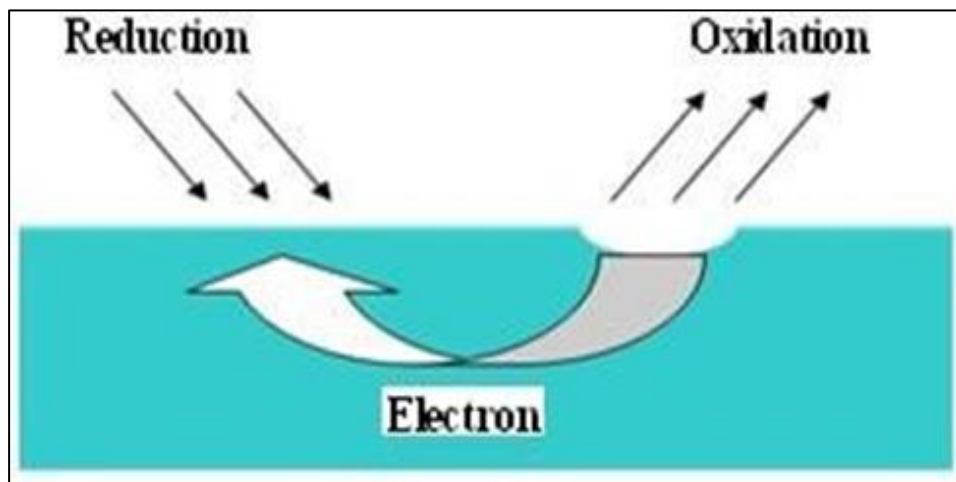
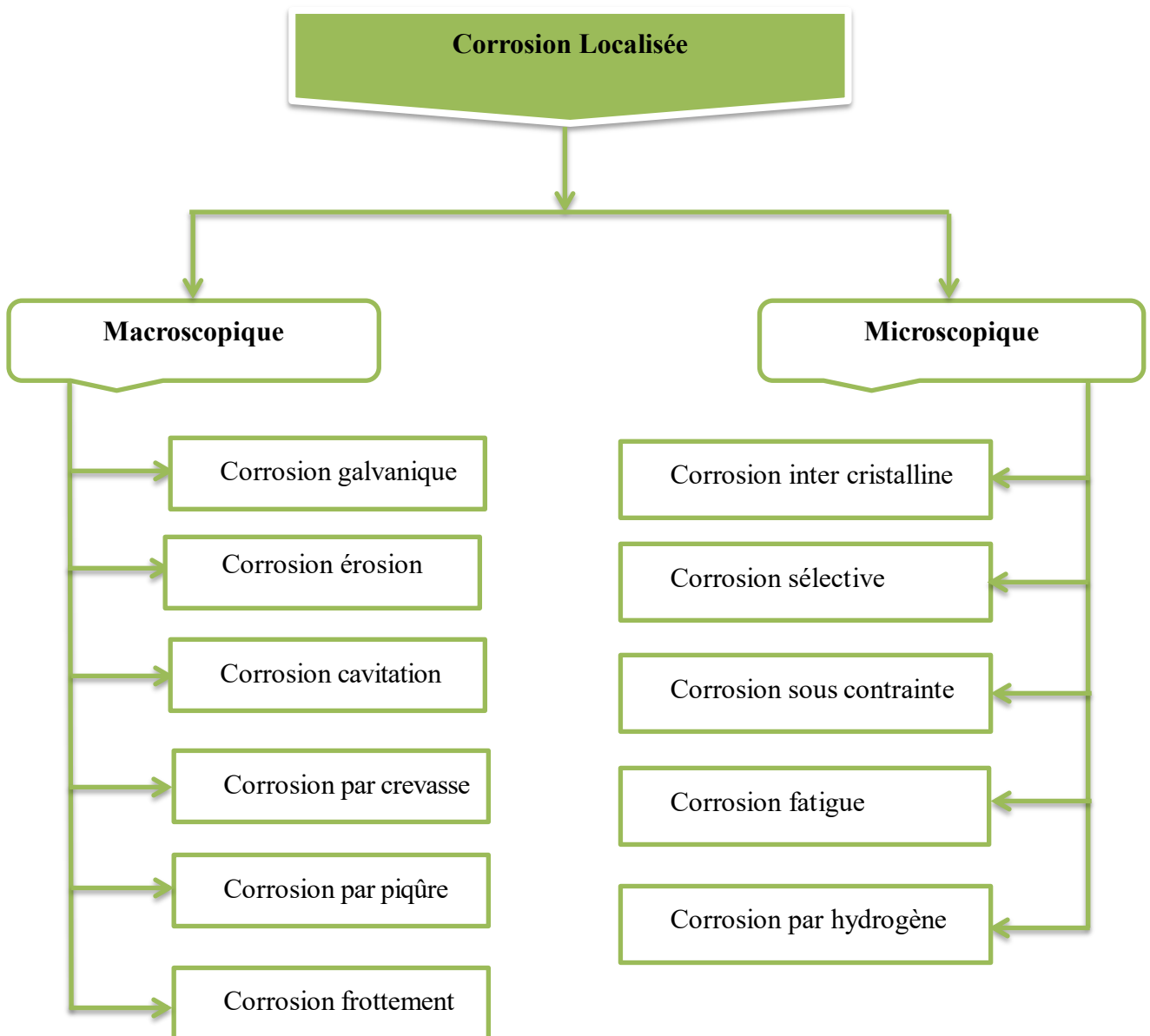


Figure I.3: corrosion localisée

Il y a plusieurs sous types de corrosion localisée:



a. Corrosion galvanique:

La corrosion galvanique peut être simplement définie comme l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un milieu corrosif conducteur (bimétallisme). Il est possible d'établir une série galvanique dans chaque solution. Autrement dit, un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Pendant le couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant d'un courant court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de l'alliage le moins noble et suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. Le sens de menace est indiqué par la différence de potentiel, la température et la conduction électrique sont aussi des facteurs importants.

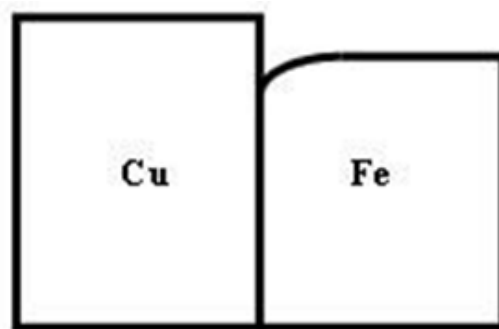


Figure I.4: corrosion galvanique

b. Corrosion érosion/ abrasion/ cavitation :

Cette corrosion se manifeste dans le cas de mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

c. Corrosion caverneuse :

Cette corrosion est associée à la présence des petits volumes des solutions stagnantes dans des interstices, sous des dépôts et des joints, et dans des cavernes ou crevasses. Ce type se trouve surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif. Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passifs en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. Alors, dans la crevasse, la réaction de dissolution est favorisée et proche d'elle la réduction de l'oxygène se localise.

d. Corrosion par piqûres :

Elle est la forme la plus insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, mais le reste de la surface reste sans dommage. Les solutions qui contiennent les chlorures, les bromures, les hypochlorites sont les plus agressives. La présence des sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance.

La présence d'un cation oxydant ($Cu^{2+}; Fe^{3+}; Hg^{2+} \dots$) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Parmi les métaux sensibles à cette corrosion il y a le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages, particulièrement les aciers inoxydables.

e. Corrosion frottement (tribo- corrosion)

Cette corrosion est due au mouvement relatif de deux surfaces métalliques l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif. On utilise de préférence le vocable de turbo corrosion.

f. Corrosion inter granulaire :

Dans ce cas, les joints des grains sont le siège d'une corrosion localisée. Les causes de ce type de corrosion peut être la présence des impuretés dans les joints, soit l'enrichissement-ou l'appauvrissement- locale en l'un des constituants. L'exemple le plus important est lié à la déchromisassions aux joints des aciers inoxydables.

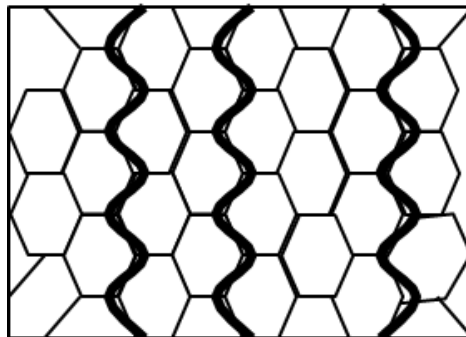


Figure I.5: corrosion inter granulaire

g. Corrosion sélective :

Selon le nom, cette corrosion est sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. La dézincifiassions dans un laiton est l'exemple le plus connu.

h. Corrosion sous contrainte :

On peut la définir comme le développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture de pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension. Ce type de corrosion est produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en absence de toute contrainte. Ce type de corrosion est un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles.

i. Corrosion fatigue

Les contraintes appliquées dans ce type de corrosion ne sont plus statique, mais cyclique (effort périodique alternée). Plusieurs facteurs ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à cette forme de corrosion comme la teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ...etc. Les alliages à haute résistance mécanique sont les plus sensibles.

j. Fragilisation par hydrogène

Les atomes d'hydrogènes dans un métal conduisent à la détérioration de ses propriétés mécaniques. Ces atomes viennent de l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et de corrosion électrochimique. Elle provoque plusieurs types des dégâts :

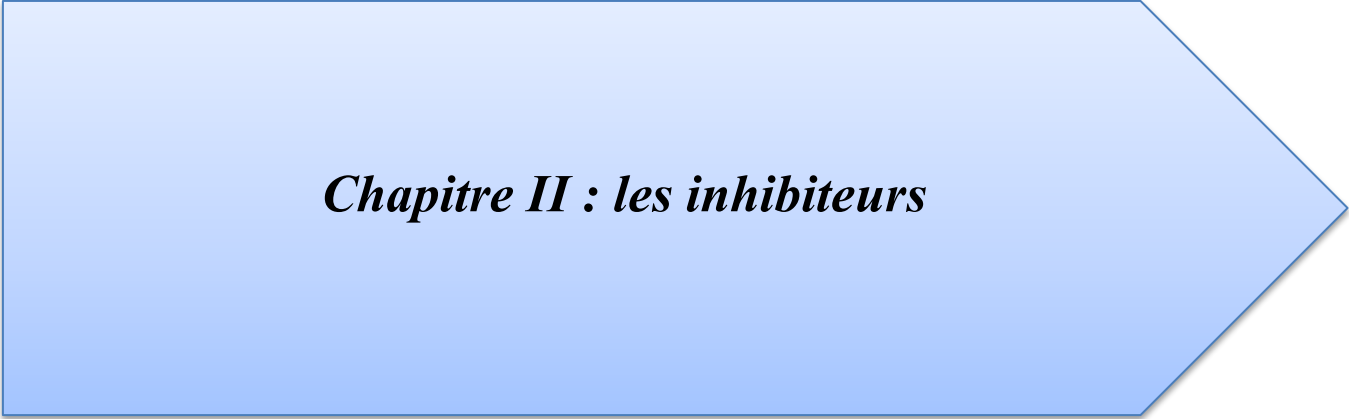
- Précipitation sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, \dots).
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y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

I-4 Facteurs de corrosion

Les de corrosion sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Facteurs de corrosion

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
<ul style="list-style-type: none"> • Composition • Structure cristallographique • Taille du grain • Texture (celle de la surface est différente à celle de l'intérieur) • Etat de déformation • Contrainte résiduelle • Gradient thermique - Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines 	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains. -Film superficiel - Composition de la surface -Précipités et inclusion émergeant en surface -Rugosité - Ségrégation inter granulaire 	<ul style="list-style-type: none"> * Composition * Tenue en O_2 * Différence d'aération * pH du milieu * Température * Cycle thermique * Gradient thermique * Agitation et écoulement * contraintes appliquées statique et dynamique * Bactéries * Complexant * Irradiation



Chapitre II : les inhibiteurs

II-1 Protection contre la corrosion :

Pour isoler le métal du milieu ambiant, il est nécessaire de créer une couche protectrice inaltérable et imperméable. Pour cela on utilise les étapes suivantes :

- Dégraissage
- Décapage
- Polissage -éventuellement—éventuellement-

II-2- Généralités sur les méthodes de protection contre la corrosion :

De façon générale, il y a deux méthodes pour la protection contre la corrosion :

- Le revêtement avec un métal plus résistant.
- Modification de l'état électrique du système pour la protection du métal.

II-2-1 Les revêtements courants

II-2-1-1 Huiles et graisses (minérales ou neutres)

Pour le stockage et protection des pièces en mouvement

II-2-1-2 Peintures et vernis

- a. Impression (couche primaire).
- b. Les peintures et vernis (couche protectrice) est réalisée par:
 - À l'huile de lin.
 - Glycérophtaliques.
 - Cellulosiques.
 - Les résines.
 - Les émaux.

II-2-2 Les revêtements chimiques

Cette protection réalise une excellente base pour une finition ultérieure. Ils font appel à une réaction chimique:

II-2-2-1 Phosphatation (pour métaux ferreux) par:

- a. Bain antirouille.
- b. Parkérisation.
- c. Bondérisation.

II-2-2-2 Mordançage (pour alliage ultra léger)

Les pièces sont immergées dans un bain de bichromate de potassium et un catalyseur pour 10minutes.

II-2-3 Les revêtements par voie thermique (métallisation)

Il se base sur la réalisation des dépôts à l'aide de métaux protecteurs.

II-2-3-1 Étamage :

Les pièces sont immergées dans un bain d'étain liquide à 250°C, l'excédent est diminué par essuyage.

II-2-3-2 Galvanisation :

Les pièces sont immergées dans un bain de zinc à 450°C avec un réducteur pour protéger le zinc contre l'oxydation.

II-2-3-3 Shérardisation (cémentation) :

On utilise la diffusion superficielle de zinc dans un four tournant à 500°C. On obtient une couche très mince mais très régulière.

II-2-3-4 Calorisation ou aluminage (cémentation) :

On utilise la diffusion superficielle dans un four tournant à 850°C qui résulte en une fine couche d'aluminium assurant une protection très efficace pour les pièces fonctionnant à des températures très élevées.

II-2-3-5 Shoopage (projection plasma) :

La projection sous l'action d'un fluide gazeux sur une surface préparée auparavant de fines particules de métal fondu ou ramolli au moyen d'une source de chaleur. Le métal est fragmentée puis fondu en fine gouttelettes avant d'être protégé à grande vitesse (200m/s). On applique ça par des pistoles à gaz ou électriques (fusion) alimentée par de l'air comprimé (projection).

II-2-3-6 Placage :

On écrase 3 ensembles lingots de métaux différents, pour allier les bonnes caractéristiques de l'âme à la bonne résistance à la corrosion des tôles des recouvrements.

II-2-4 Les revêtements par dépôts électrolytiques :

À l'anode on met le métal à déposer, et à la cathode on met le métal à recouvrir, et dans le bac une solution contenant des sels de métal à déposer. Le passage du courant constitue un déséquilibre de l'électrolyte qui se dépose à la cathode. Puis épuisé se recharge à l'anode. Ainsi, l'anode se dissout et vient recouvrir la pièce à protéger du métal protecteur.

Figure I.6: revêtement par dépôt électrolytique

II-2-5 Protection anodique :

Cette protection est très utile pour les alliages légers et les alliages de titanes. Il s'agit de la formation d'une couche d'oxyde protectrice. On place à l'anode la pièce à protéger, cathode en plomb, l'ensemble plongée en électrolyte. Le passage du courant conduit à un dégagement à l'anode accompagné d'une dissolution superficielle due à l'acide et formation d'une couche d'oxyde (alumine) qui protège l'alliage.

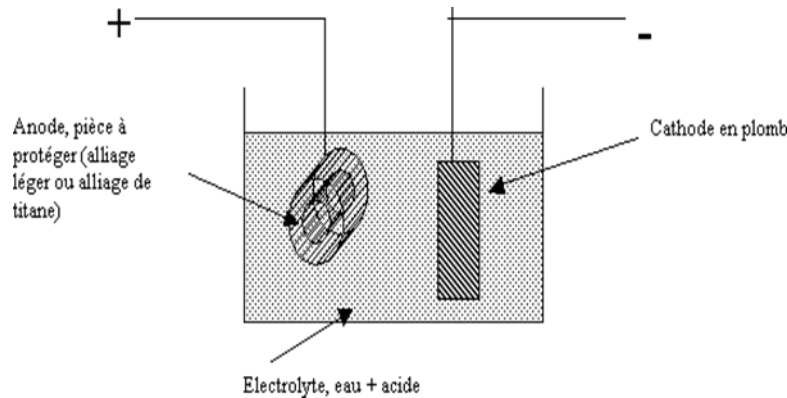


Figure I.7: Protection anodique

II-2-6 Protection cathodique :

On base dans cette méthode à mettre le métal au zone de passivation. On utilise une anode installée dans le même électrolyte pour modifier le métal à protéger cathodiquement. On utilise deux méthodes soit méthode d'anode superficielle, soit méthode à courant imposé. On contrôle la corrosion du métal par la transformation de son surface dans une cathode d'une cellule électrochimique.

a. Protection cathodique par anode sacrificielle :

Ces anodes sont faites des alliages de zinc, de magnésium et d'aluminium dont les anodes sont moins nobles que les alliages de fer qui servent comme des cathodes.

b. Protection cathodique grâce à un générateur :

Ce mode est utilisé pour les systèmes à courant imposé. Pour le dégazage d'oxygène ces anodes sont en forme de tube ou de tige compacte. On s'attend à ce que les anodes sacrificielles ne peuvent pas délivrer un courant suffisant pour une protection optimale dans les cas des installations plus grandes ou mal isolée mécaniquement par un revêtement de mauvaise qualité, cette méthode donne une solution à ce problème.

Pour éviter la corrosion électrochimique de la pièce à protéger on ajoute une pièce plus électro-négative.

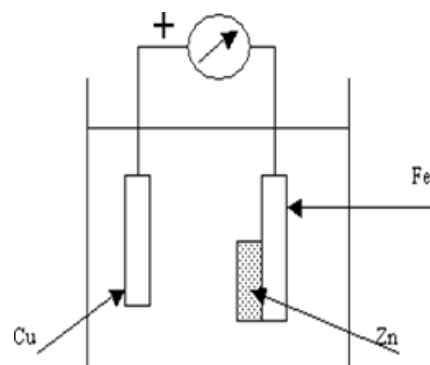


Figure I.8: Ajout d'une pièce plus électro-négatif à la cathode

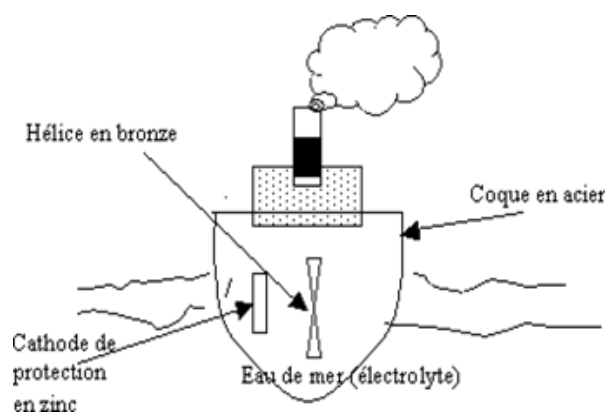


Figure I.9: Protection des coques et hélice

II-3 les inhibiteurs de corrosion :

II-3-1 Définition :

Selon le NACE (national association of corrosion engineers), Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. Il y a des exclus à cette définition par exemple l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition et au contraire des certains composés peuvent être considérés comme des inhibiteurs selon la définition malgré c'est pas correcte telle que les additifs consommant de l'oxygène.

II-3-2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

II-3-2-1 Condition d'utilisation :

- On peut utiliser un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) comme unique moyen de protection.
- Utiliser comme protection permanente.
- Utiliser comme protection temporaire.
- On peut utiliser un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) combiné avec un autre moyen de protection.

II-3-2-2 Fonctions essentielles

- Abaissement de vitesse de corrosion sans affection des caractéristiques physico-chimiques.
- Stabilité en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Stabilité aux températures d'utilisation.
- Efficacité à faible concentration.
- Comptabilité avec les normes de non toxicité.
- Être peu onéreux.

II-3-2-3 Utilisations industrielles courantes :

En plus d'être utilisé théoriquement dans la plupart des cas pour la corrosion, ils ont plusieurs domaines d'application :

- Le traitement des eaux.
- L'industrie du pétrole, les inhibiteurs sont primordiaux pour la sauvegarde des installations.

- L'industrie des peintures sur métaux.
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles.

II-3-3 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

- La corrosion ne peut être obtenue qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires.
- L'inhibiteur cherche au voisinage immédiat de la surface : au contact du métal
- L'interposition ou le renforcement d'une barrière préexistante.

II 3-4 Classes d'inhibiteurs :

II-3-4-1 Inhibiteurs organiques :

Il y a plusieurs matières organiques ayant l'efficacité inhibitrice suffisante pour être utilisée comme un inhibiteur en particulier les sous-produits de l'industrie pétrolière. De plus, il est possible de synthétiser des composés plus complexes pour améliorer leur efficacité. En principe, un centre actif qui échange les électrons avec le métal: N, O, S, P d'un composé organique est plus susceptible de fonctionner comme un inhibiteur.

II-3-4-1-Composés organiques azotés :

Essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivées des bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

Comme un mécanisme d'action les composés azotés possèdent des effets spécifiques:

- Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif.
- Action filmant à la surface du métal.
- Hydrophilisation de la surface du métal.

Les classes principales en pratique:

1. Les amines primaires (RNH_2) tels que : les alkyl amines, arylamines, et diamines.
2. Les amines secondaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$).
3. Les amines tertiaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) tels que: l'hexaméthylènetétramine ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, benzotriazole ($\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$), tolyltriazole ($\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_8$).
4. L'ammonium quaternaire, En plus il y a des autres composés non métalliques :
5. les oximes ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C.N.OH}$ par exemple), les nitriles (RC.N), les composés nitrés (RNO_2), les amides, Composés azotés hétérocycliques, les imidazolines.

II-3-4-2- Composés organiques soufrés :

L'inconvénient majeur de ces composés est le risque de décomposition avec la formation de sulfure d'hydrogène en favorisant la pénétration de l'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Les produits les plus utilisés sont les dérivés de la thio-urée, ($\text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{NH}_2$). Sont également utilisés :

- les mercaptans ($\text{R SR}'$)
- les composés sulfonium ($\text{RR}'\text{R}''\text{S}$)
- les sulfoxydes ($\text{RR}'\text{SO}$)

- les thiocyanates (RSCN) ;
- les thiazoles (C₃H₃NS).

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène.

II-3-4-3 Les composés organiques contenant l'oxygène :

Ils sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés, parmi les proéminents existe :

- Les alcools acétyléniques: ils ont une tenue intéressante.
- Les acides carboxyliques et carboxylates.

II-3-4-4 Huiles solubles :

Utilisés en faible concentration, en formant une couche hydrophobe à la surface des métaux et joue un rôle efficace contre l'érosion corrosion.

II-3-5 Les inhibiteurs inorganiques :

Ils sont utilisés dans les milieux neutres ou alcalins, ils nécessitent la présence de l'oxygène dans le milieu corrosif pour être efficace. De façon général, les molécules inhibitrices inorganiques dans la plupart contiennent de l'oxygène dans leur formule. En général, on les classent en passivant et non-passivant.

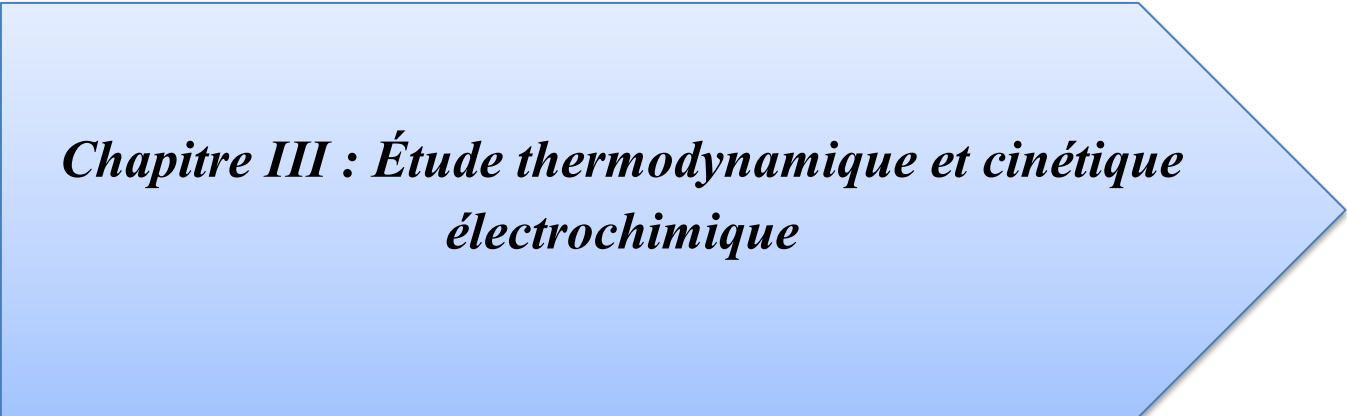
II-3-5-1 les inhibiteurs passivant :

Ils agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, ils sont des composés à anions strictement voisins, MO₄X⁻, (M représente un métal et x=1,2,3), M souvent est le chromate.

- Chromates et bichromates : CrO₄(2⁻), Cr₂O₇(2⁻); Les plus utilisés sont les composés inorganiques Na₂CrO₄, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇.
- Molybdates : MOO₄(2⁻); avec une structure analogue à l'anion chromate, leur efficacité inhibitrice est moins marqué. Puisqu'ils ne sont pas des produits toxiques leur utilisation est plus fréquente.
- Tungstates : WO₄(2⁻); Ils accélèrent la corrosion des métaux ferreux à concentration trop faible, sauf à (pH > 9), où ce risque n'existe plus.
- Vanadates VO₄(3⁻(ortho-)) et VO₃(3⁻(méta-)): L'ortho vanadate de sodium possède des caractéristique proche de celle-ci de tungstate ; alors que L'ortho vanadate de sodium se fonctionne inversement.
- Nitrites: ils sont quoique très efficace, d'un autre coté ils présentent un risque de corrosion par piqûres si la concentration de nitrites n'est pas maintenue à un niveau suffisant qui lui-même dépend du pH ainsi que la concentration en anions agressifs, Le nitrite de dicyclohexylammonium (le plus utilisé des inhibiteurs en phase vapeur) et les dinitrobenzoates sont les plus connus de cette catégorie d'inhibiteurs.

II-3-5-2 les inhibiteurs non passavants :**▪ Phosphates et poly phosphates:**

Le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) sont les seuls mono (ou ortho) phosphates qui ont un effet d'inhibiteur due à leur formation des couches protectrices et l'alcalinisation de milieu corrosif.



***Chapitre III : Étude thermodynamique et cinétique
électrochimique***

III-1 Tracé des diagrammes E-pH :

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tracés avec :

- Les concentrations des espèces solubles étant prises égales à 10^{-6} mol L⁻¹ (concentration faible pour traduire l'apparition de corrosion).
- Les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées étant les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse.

III-2 Les trois domaines du diagramme :

On peut mettre en évidence trois domaines :

- Domaine de la corrosion : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de 10^{-6} mol L⁻¹). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- Domaine d'immunité : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- Domaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une Attaque ultérieure.

Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

III-3 Diagramme E-pH du fer

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la Solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines.

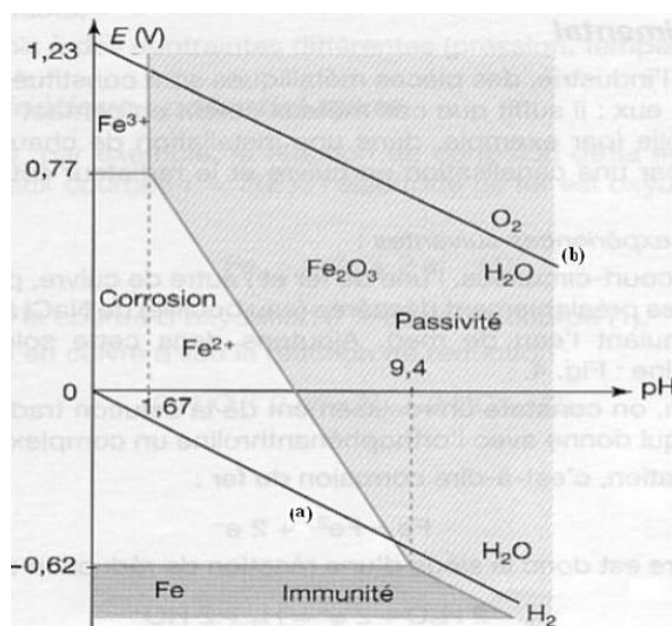


Figure I.10: diagramme de pourbaix

- Corrosion : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)^3$)
- Passivité : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif. Éventuellement les formes d'oxydation du fer sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.
- Immunité : domaine de stabilité du métal pour des potentiels négatifs, le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible). La concentration molaire volumique des ions en équilibre y est inférieure à une valeur déterminée.

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir des données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10⁻⁶ g/L (0,06 mg/L pour le fer). Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer. Le diagramme de Pourbaix représenté sur la figure indique qu'au-dessous de la droite (a), l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au-dessus de la droite (b) entre les droites (a) et (b), l'eau est thermodynamiquement stable.

III-4 Potentiel d'électrode :

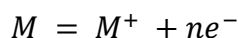
Lorsqu'un métal est plongé dans une solution électrolytique, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique.

Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes:

- Potentiel d'équilibre
- Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

III-4-1 Potentiel d'équilibre :

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale:



Le potentiel du métal M est donné par l'équation : $E_m = \frac{E^{\circ}M}{M^{n+}} + \frac{NF}{RT} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}$

Avec:

$E^{\circ}M/M^{n+}$: potentiel standard

R : constante des gaz parfaits

T : Température

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F : Constante de faraday

M^{n+} : Concentration de l'ion dans la solution.

III-4-2 Potentiel de corrosion (ou de dissolution) :

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution. Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température. Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$. Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, généralement H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales. Il existe quelques électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à hydrogène.



Partie Pratique



Chapitre I : Méthodes et Matériels

I-1 Méthode pondérale :

Pour cette méthode simplement on pèse l'échantillon exposé à un milieu corrosif après un temps défini. On peut calculer le taux de corrosion à partir des résultats de cette méthode. Pourtant elle donne les résultats les plus fiables, elle n'est pas convenable à une grande échelle.

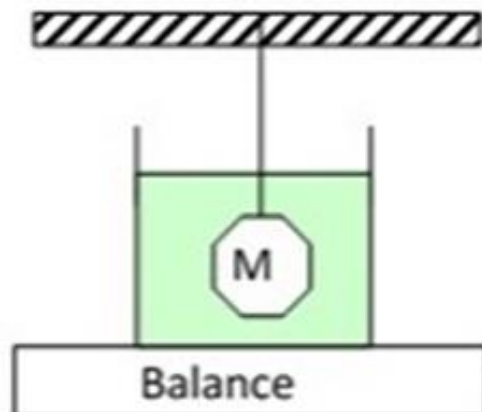


Figure I.1: méthode pondérale

I-2 Méthode de dosage volumétrique :

Lors du dosage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré et le réactif titrant. Cette réaction porte le nom de réaction de dosage ; il peut s'agir d'une réaction acido-basique, d'une réaction d'oxydo-réduction (redox)... Pour qu'une réaction chimique puisse être utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :

- Spécifique, c'est-à-dire non perturbée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents,
- Totale, c'est-à-dire que la réaction fasse disparaître au moins l'un des deux réactifs mis en présence,
- Rapide, c'est-à-dire qu'elle parvienne à son terme soit de manière instantanée, soit dans un temps bref.

L'étude de la réaction de dosage va permettre de déterminer la concentration recherchée. La question qui se pose : jusqu'à quel moment faut-il verser la solution contenant le réactif titrant, en concentration molaire connue ?

On verse la solution de réactif titrant dans la solution contenant le réactif titré, jusqu'à ce que ce dernier ait totalement réagi. On dit alors qu'on est à l'équivalence. À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été entièrement consommés. L'avancement x de la réaction de dosage atteint alors sa valeur maximale, notée x_{eq} . Pour la réaction de dosage, le réactif limitant est :

- Avant l'équivalence : le réactif titrant ;
- Après l'équivalence : le réactif titré.

I-3 Produits et matériaux :

Échantillon : l'acier (X70) de composition présentée dans le tableau I-1

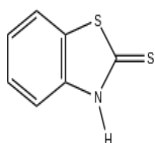
Tableau I-1 : Composition de l'acier au carbone X70

Comp	C	P	I	Sié	Mn	Cr	Ni
%.10-3	70	02	01	245	1690	42	26
Comp	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
%.10-3	10	42	67	14	19	05	Reste

- Milieu corrosif : solution (HCl).
- Solution de dosage: solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ (0.02M).
- Préparation de solution $KMnO_4$

Au début, on mélange 0.032g de $KMnO$ dans un litre d'eau distillé. Puis on chauffe la solution jusqu'à l'ébullition et laisser le tout refroidir. Finalement, on laisse reposer à la noirceur pendant au moins une journée dans une bouteille avec bouchon de verre.

- L'Inhibiteur à tester: Mercaprobenzotriazole :



Properties	
Formule Chimique	$C_7H_5NS_2$
Masse molaire	$167.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Montage N°1:
- Fil de potence (style comme support)
- Fil de nylon
- Bécher
- Balance
- Échantillon Montage n°=2:
- Burette graduée
- Agitateur magnétique
- Bécher de garde- bécher contenant la solution à titrer.

- Pipette

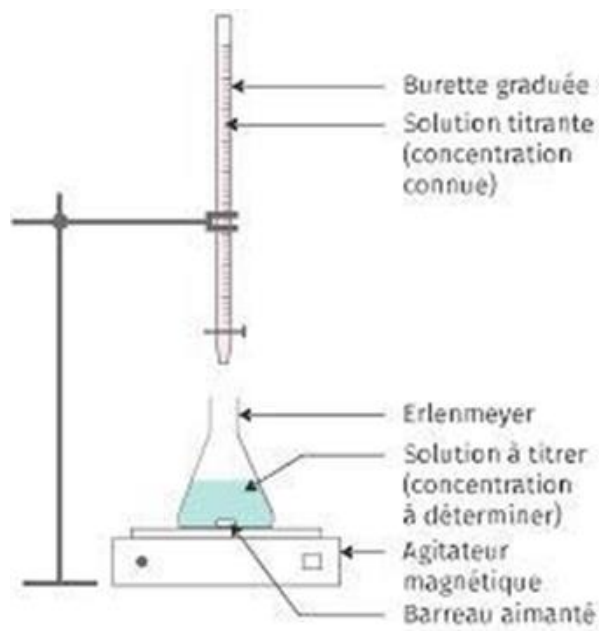


Figure I-2 : Montage utilisé

- **Polissage :**

A l'aide d'une polisseuse mécanique du papier abrasif de différentes granulométries: 400; 600; 800; 1000; 1200 et l'eau distillé pour obtenir une surface d'une seul plan et brillant.

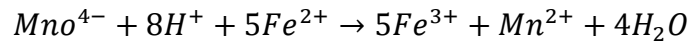
- **Les solutions utilisées :**

On a préparé le HCl (0.5M) par la dilution du 42.45ml de HCl dans 1L d'eau distillé.

- **Les étapes d'expérience :**

On met la solution corrosive (seul ou + l'inhibiteur) dans un bécher de 500ml dans lequel l'échantillon est immergé pendant 140mn à T ambiant. On prélève trois quantités de 10ml chaque 20 mn pour faire le dosage. Le point d'équivalence est indiqué par le changement de couleur vers le rose pâle.

- **La relation entre la masse perdue de fer et le volume de $KMnO_4$**



$$Fe^{2+} = n(Fe)/V_b = mp(Fe)/V_b = mp(Fe) = [Fe^{2+}] \times M(Fe) \times V$$

- **Le taux de corrosion :**

Pour le calcul de taux d'inhibition, on utilise la formule suivante :

$$\tau = m(perd) / S.t$$

$M(perd)$: la masse perdue

S : la surface d'échantillon

T : temps d'immersion.



Résultats et discussions

Résultats et discussions

II-1 Résultats trouvés par la méthode de dosage volumétrique :

Les vitesses de corrosion de l'acier immergé dans les solutions sont déterminées par techniques de dosage volumétrique ($Fe^{2+} + MnO_4^{-}$). Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisées avec l'addition de notre inhibiteur, dans le but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du métal considéré. Les tableaux (II-1), (II-2), (II-3), (II-4) (II-5), et (II-6) résumant les résultats trouvés pour les concentrations de 0- 0.01- 0.02- 0.03- 0.04 et 0.05 et la figure (II.2) présente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de chaque concentration d'inhibiteur.

Tableau (II-1) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en absence d'inhibiteur à T ambiante

Prélevement	Temps(min)	V (KMnO4) en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	02,75	0.0026	5.70175E ⁻⁵
1	40	03	0.0044	2.97368E ⁻⁵
2	60	03,3	0.0065	2.53509E ⁻⁵
3	80	03,75	0.0089	2.31579E ⁻⁵
4	100	04,5	0.0100	2.24564E ⁻⁵
5	120	05	0.0128	2.02339E ⁻⁵
6	140	05,5	0.0154	1.81454E ⁻⁵

Tableau (II-2): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.01ppm) à T ambiante

Prélèvement	Temps(min)	V (KMnO4) en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	02,75	0.0016	4.83413E ⁻⁵
1	40	03	0.0031	2.26600E ⁻⁵
2	60	03,3	0.0049	1.81280E ⁻⁵
3	80	03,75	0.0069	1.51067E ⁻⁵
4	100	04,5	0.0080	1.45024E ⁻⁵
5	120	05	0.0104	1.20853E ⁻⁵
6	140	05,5	0.0129	1.07905E ⁻⁵

Résultats et discussions

Tableau (II-3): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.02ppm) à T ambiante

Prélevement	Temps(min)	V (KMnO4) en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	02	0.0009	2.39962E ⁻⁵
1	40	02,43	0.002	1.46643E ⁻⁵
2	60	02,65	0.0033	1.15537E ⁻⁵
3	80	03	0.0038	9.33280E ⁻⁶
4	100	03,3	0.0055	9.06522E ⁻⁶
5	120	04,1	0.0072	7.55435E ⁻⁶
6	140	04,5	0.009	6.85605E ⁻⁶

Tableau (II-4) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.03ppm) à T ambiante

Prélèvement	Temps(min)	V (KMno4)en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	01.81	0.0007	1.82653E ⁻⁵
1	40	02,15	0.0016	1.17420E ⁻⁵
2	60	02,35	0.0027	9.56755E ⁻⁶
3	80	02.6	0.004	8.48033E ⁻⁶
4	100	02.9	0.0055	7.82799E ⁻⁶
5	120	03.8	0.007	6.52333E ⁻⁶
6	140	04,1	0.0086	5.96419E ⁻⁶

Résultats et discussions

Tableau (II-5): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.04ppm) à T ambiante

Prélèvement	Temps(min)	V (KMnO4) en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	01,5	0.0004	8.88889E ⁻⁶
1	40	01,8	0.001	6.66667E ⁻⁶
2	60	02	0.0017	5.18519E ⁻⁶
3	80	02,6	0.0025	4.44444E ⁻⁶
4	100	03	0.0033	3.55556E ⁻⁶
5	120	03,5	0.0039	2.22222E ⁻⁶
6	140	04	0.0045	1.90476E ⁻⁶

Tableau (II-6): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.05ppm) à T ambiante

Prélèvement	Temps(min)	V (KMno4) en ml	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
0	20	01	0.0003	6.62603E ⁻⁶
1	40	01,21	0.0007	4.41735E ⁻⁶
2	60	01,45	0.0012	3.68113E ⁻⁶
3	80	01,85	0.0019	3.66518E ⁻⁶
4	100	02	0.0025	2.65041E ⁻⁶
5	120	02,3	0.0029	1.47245E ⁻⁶
6	140	03,2	0.0035	1.39315E ⁻⁶

Résultats et discussions

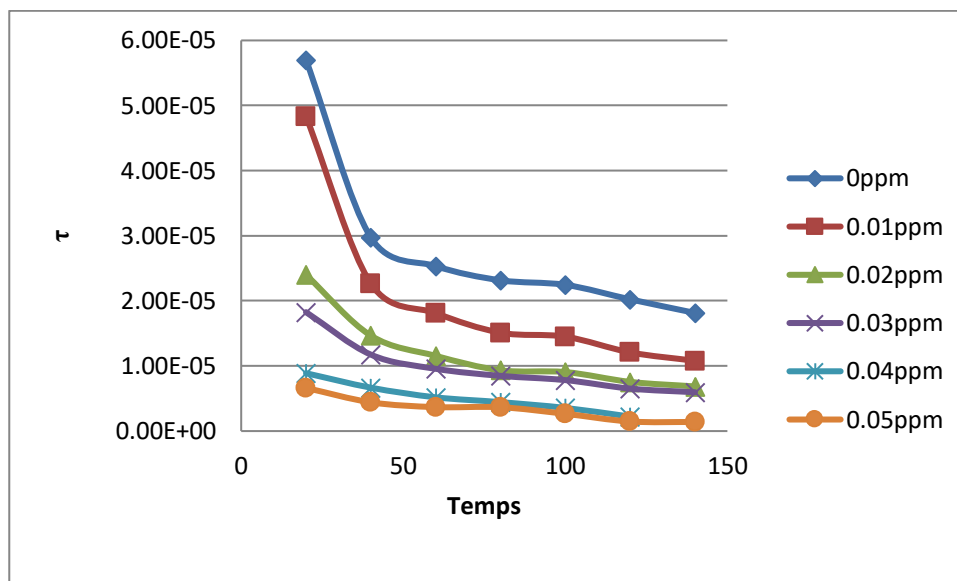


Figure II.1 : courbes de vitesses de corrosion en fonction du temps de chaque concentration

II- i- 2 Le taux d'inhibition :

$$R = (V_0 - V) / V_0$$

R: le taux d'inhibition

V_0 : la vitesse de corrosion sans inhibiteur

V: la vitesse de corrosion en présence d' inhibiteur.

Les valeurs de taux d'inhibition à différent concentration de l'inhibiteur à 100min (comme point de référence) sont illustrés dans le tableau (II-7).

Tableau (II-7) : les valeurs expérimentales de le taux d'inhibition à différent concentration de l'inhibiteur à 100min (comme point de référence):

Concentration des inhibiteurs	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)	Taux d'inhibition
0	0.0100	2.24564E-5	//////////
0.01	0.0080	1.45024E-5	35.4
0.02	0.0055	9.06522E-6	59.6
0.03	0.0055	7.82799E-6	65.1
0.04	0.0033	3.55556E-6	84.2
0.05	0.0025	2.65041E-6	88.2

Résultats et discussions

La figure II-2 présente l'évolution de taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion

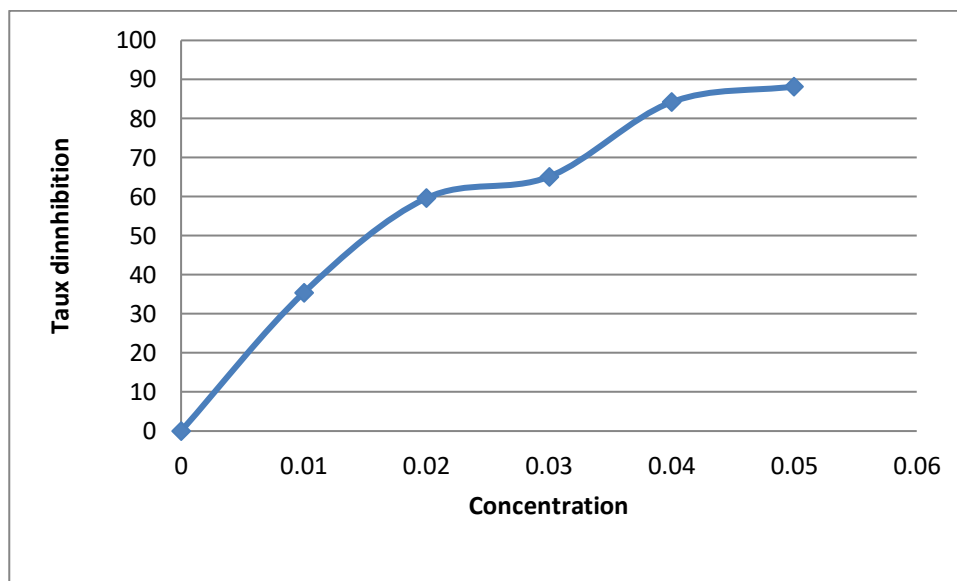


Figure II.2 : variation de taux d'inhibition en fonction de concentration

II.1.3 Interprétation des résultats :

On observe que pour toutes les pièces la vitesse de corrosion se diminue graduellement en fonction du temps au même temps la formation de rouille sur la surface qui représente une couche protectrice par passivation.

La vitesse de corrosion la plus élevée dans chaque expérience précédent (1, 2, 3, 4, 5) est respectivement ($5.70175E-05$, $4.83413E-06$, $9.33280E-06$, $9.56755E-06$, $8.88889E-06$), elle résulte après 20 minutes d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif (acide chlorhydrique 1 M). Puis elle est diminuée graduellement en fonction du temps jusqu'à l'obtention des valeurs para- stables après 100 minutes. Cette diminution peut s'expliquer comme suit :

La surface de l'échantillon qui s'expose en contact avec son environnement donc elle est corrodée rapidement mais, au cours du temps on observe la formation d'une couche des oxydes de fer (rouille) sur cette dernière ce qui exprime une protection partielle contre la corrosion (par passivation).

Le taux d'inhibition augmente en fonction de concentration d'inhibiteur et puis il se stabilise ; c'est la concentration optimale

II-2 Méthode pondérale :

Une série d'expérience ci-dessous sont réalisées avec l'addition de notre inhibiteur, dans le but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du métal par l'utilisation de la méthode pondérale.

Les tableaux (II-8), (II-9), (II-10), (II-11) (II-12), et (II-13) résument les résultats trouvés pour les concentrations de 0- 0.01- 0.02- 0.03- 0.04 et 0.05 et la figure (II.4) présente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de chaque concentration d'inhibiteur

Résultats et discussions

Tableau (II-8) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en absence d'inhibiteur à T ambiante

Temps (jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0432	2.87970E ⁻⁶
14 jours	0.0788	2.71436E ⁻⁶
21 jours	0.1076	2.56061E ⁻⁶
28 jours	0.1615	2.45672E ⁻⁶

Tableau (II-9) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (XC70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.01ppm) à T ambiante

Temps (jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0416	2.49380E ⁻⁶
14 jours	0.0672	2.15809E ⁻⁶
21 jours	0.1054	2.10614E ⁻⁶
28 jours	0.1265	1.89583E ⁻⁶

Tableau (II-10) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.02ppm) à T ambiant

Temps(jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0395	2.08961E ⁻⁶
14 jours	0.0672	1.87749E ⁻⁶
21 jours	0.1038	1.83039E ⁻⁶
28 jours	0.1107	1.46405E ⁻⁶

Résultats et discussions

Tableau (II-11): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.03ppm) à T ambiante

Temps(jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0382	1.97771E ⁻⁶
14 jours	0.0632	1.63601E ⁻⁶
21 jours	0.1034	1.58442E ⁻⁶
28 jours	0.1008	1.30467E ⁻⁶

Tableau(II-12): les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.04ppm) à T ambiante

Temps (jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0356	1.56966E ⁻⁶
14 jours	0.0522	1.15079E ⁻⁶
21 jours	0.1023	1.08535E ⁻⁶
28 jours	0.0982	1.08245E ⁻⁶

Tableau (II-13) : les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (X70) en fonction du temps en milieu acide HCl (1M) en présence d'inhibiteur (0.05ppm) à T ambiante

Temps (jours)	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)
7 jours	0.0315	1.38042E ⁻⁶
14 jours	0.0510	1.11748E ⁻⁶
21 jours	0.1011	1.07683E ⁻⁶
28 jours	0.0831	0.91042E ⁻⁶

Résultats et discussions

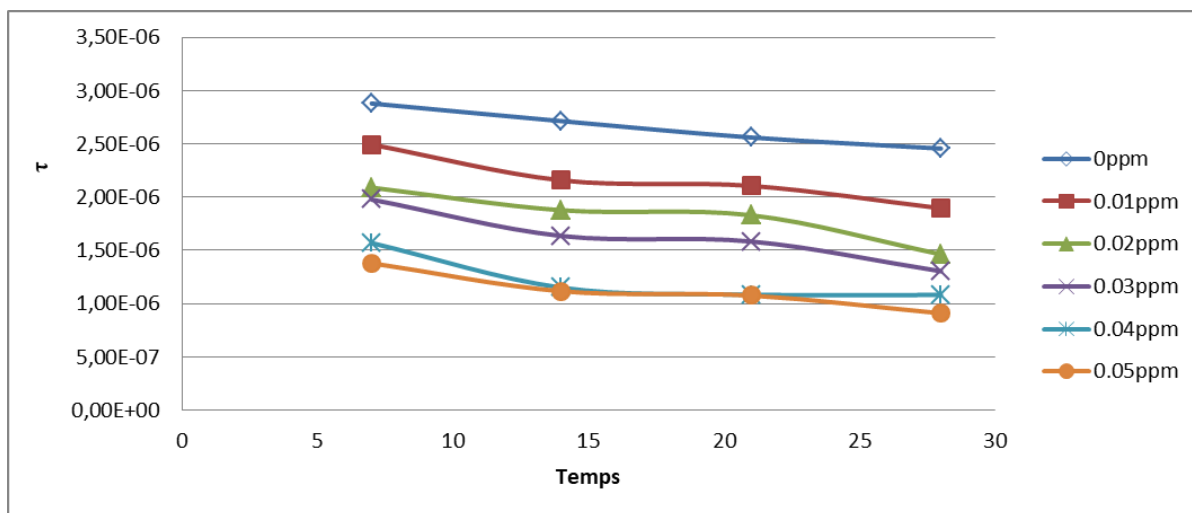


Figure II.3 : courbes de vitesses de corrosion en fonction du temps de chaque concentration.

II.2.2 Le taux d'inhibition :

$$R = (V_0 - V) / V_0$$

R: le taux d'inhibition;

V_0 : la vitesse de corrosion sans inhibiteur;

V: la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau (II-14): les valeurs expérimentales de le taux d'inhibition à différent concentration de l'inhibiteur à 21 jrs (comme point de référence

Concentration des Inhibiteurs	Masse perdue (g)	τ en (g/cm ² .min)	Taux d'inhibition
0	0.1076	2.56061E ⁻⁶	//////////
0.01	0.1054	2.10614E ⁻⁶	17.8
0.02	0.1038	1.83039E ⁻⁶	28.5
0.03	0.1034	1.58442E ⁻⁶	38.1
0.04	0.1023	1.08535E ⁻⁶	57.6
0.05	0.1011	1.07683E ⁻⁶	59

Résultats et discussions

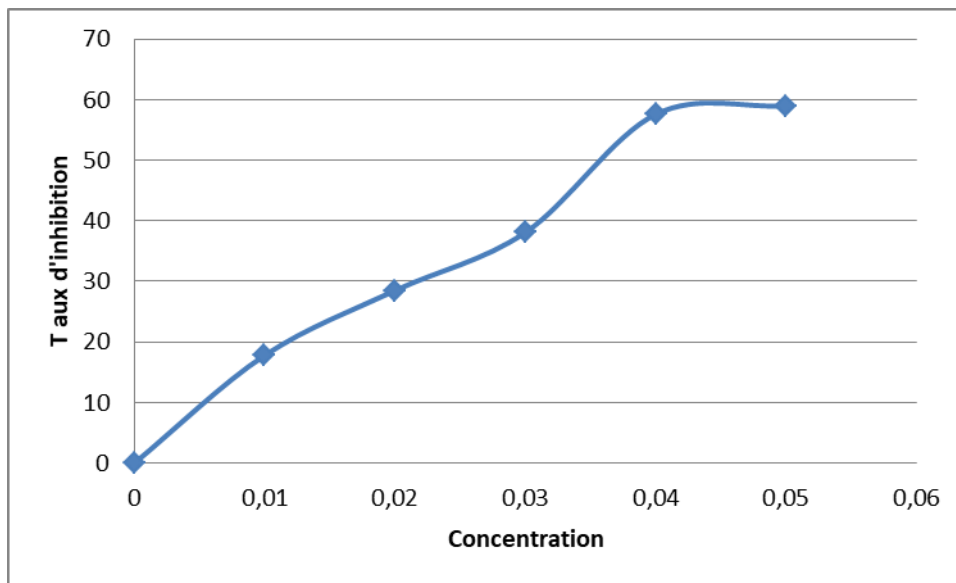


Figure II.4 : variation de taux d'inhibition en fonction de concentration

II. 2.3 Interprétation des résultats :

On observe que pour toutes les pièces la vitesse de corrosion se diminue graduellement en fonction du temps au même temps la formation de rouille sur la surface qui représente une couche protectrice par passivation. Ce qui est la même observation pour la première méthode.



Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette étude a été effectuée pour le but d'étudier le comportement de l'acier au carbone X70 dans un milieu d'acide chlorhydrique molaire contre la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur d'un inhibiteurs organique nommé Mercaprobenzotriazole.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement électrochimique d'un acier au carbone de type X70. Cet acier est utilisé dans la construction de réseau de pipelines dans un milieu chloruré molaire qui est responsable de la corrosion par piqure par ions chlorures ; les plus agressifs par deux méthodes simples la première est le dosage volumétrique (des ions de fer (II) résultent de l'émersion) par le KMnO_4 , et l'autre est la méthode pondérale.

Les résultats obtenus, montrent que :

1. Pour la méthode dosage volumétrique des ions de fer (II) on a trouvé que :

- La vitesse de corrosion la plus élevée dans chaque expérience précédent (1, 2, 3, 4, 5) est respectivement ($5.70175\text{E-}05$, $4.83413\text{E-}06$, $9.33280\text{E-}06$, $9.56755\text{E-}06$, $8.88889\text{E-}06$), elle résulte après 20 minutes d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif (acide chlorhydrique 1 M). Puis elle est diminuée graduellement en fonction du temps jusqu'à l'obtention des valeurs para- stables après 100 minutes. Cette diminution peut s'expliquer comme suit : La surface de l'échantillon qui s'expose en contact avec son environnement donc elle est corrodée rapidement mais, au cours du temps on observe la formation d'une couche des oxydes de fer (rouille) sur cette dernière ce qui exprime une protection partielle contre la corrosion (par passivation).
- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une concentration optimale puis se stabilise, nous avons constaté que notre inhibiteur est efficace.
- La concentration optimale de l'inhibiteur donne un taux d'inhibition de 88.2% Cette dernière valeur représente la concentration de l'inhibiteur pour la meilleure protection d'acier dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire.

2. Pour la méthode pondérale on a trouvé que :

- La vitesse de corrosion a diminué dans une période de quatre semaine allant de (5.70175×10^{-5}) à (1.81454×10^{-5}) pour l'HCl pure; et de (8.31413×10^{-5}) à (1.07905×10^{-5}) pour 0.01ppm; et de (2.39962×10^{-5}) à (6.85605×10^{-6}); et de (1.82653×10^{-5}) à (5.96419×10^{-6}) pour concentration d'inhibiteur de 0.03ppm, et de (8.88889×10^{-6}) à (1.90476×10^{-6}) pour concentration d'inhibiteur de 0.04ppm, et de (6.62603×10^{-6}) à (1.39315×10^{-6}) pour 0.05ppm.
- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une concentration optimale puis se stabilise, nous avons constaté que notre inhibiteur est efficace.
- La concentration optimale de l'inhibiteur donne un taux d'inhibition de 59 % .

Conclusion générale

En fin, ce travail nous a permis d'étudier le phénomène de corrosion et de conclure que l'application des résultats de l'utilisation de cet inhibiteur ne pouvons qu'apporter des résultats bénéfiques pour les deux méthodes.



REFERENCES

REFERENCES

- 1- Assouli B., Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IbnToafil (Kenitra-Maroc) et INSA (Lyon- France), (2002), 45-54
- 2- Azzouz N., Cours de corrosion, Ecole Normale Supérieure de Jijel, (2003)
- 3- Bachmann P., Tissot P., Précis de génie de chimie. GEORG, (1981)
- 4- Baeckmann W.V., Prinz W., Schwenk W., Handbook of Cathodic Corrosion Protection edition Gulf Professional Publishing (Elsevier Science), (1997), 42-43.
- 5- Bailon J.P., Dorlot J.M., Des matériaux, 3e édition, Presses Internationales Polytechnique, Canada, (2000), 339-360
- 6- Belahssen O. Etude comparative du comportement chimique et tribologique d'aciers nitrurés. Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie, (2013)
- 7- Bounoughaz M., Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, (1993), 23-25.
- 8- Din-Stirbu E., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage .Thèse de doctorat. INSA de Lyon,(2005), 46-48
- 9- Duval S., Sauvant-Moyn V., Ropital F., Eis : a powerful tool for in- situ monitoring of coating performance. Corrosion, NACE (Houston, Texas), (2003)
- 10- Eghfel D., Rhamnia R., Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs, OPU Alger,(2002)

عنوان المذكرة: التثبيط العضوي لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الهيدروكلوريك بواسطة أسيتات الأمونيوم
المؤطر: بوتسوننة بن خليفي، زبار
الإسم: بوعلام ، صلاح الدين اللقب:
الملخص:

يمثل هذا العمل دراسة فيزيائية وكيميائية لتثبيط تآكل الفولاذ (XC70) في وسط حمضي هليدروكلوريك بتركيز (مول/لتر) باستخدام مركب عضوي (مريكابروبنزوتريازول) مصنع MBT. لدراسة التأثير التثبيطي لهذا المركب على تآكل الفولاذ، استخدمنا طرق فقدان الوزن والمعايرة الحجمية. أظهرت النتائج المتحصل عليها من خلال الطرق أن MBT تثبط تآكل الفولاذ XC70 في حمض الهليدروكلوريك MI وتصل كفاءته إبل 88.2% هناك عدة عوامل لها تأثير على فعالية التثبيط، وهي: التركيز ومدة الغمر.
الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ، مثبط، حمض هليدروكلوريك

Title Memory: Organic inhibition of corrosion of XC70 carbon steel In hydrochloric Medium by ammonium acetate

Name: Zebar, Khelifi

Directed by : Boutassouna .N

First name : Boualem, Salah eddine

Abstract :

This work represents a physicochemical study of the inhibition of corrosion of a mild steel (XC70) in a 1mol/L hydrochloric acid medium by the use of an organic compound (Mercaprobentriazole) rated MBT. To study the inhibitory action of this compound on the corrosion of steel, we used the measures of weight loss, the volumetric dosage . The results obtained by the methods show that MBT effectively inhibits corrosion of XC70 steel in HCl 1M its efficiency reaches up to 88.2%. Several parameters have an influence on inhibitory efficiency, namely: concentration and immersion time.

Keys words : corrosion, steel, inhibitor, HCl

Titre du mémoire : Inhibition organique de la corrosion d'un acier au carbone XC70 en milieu chlorhydrique par l'acétate d'ammonium

Nom: Zebar, Khelifi

Encadreur: Boutassouna.N

Prénom : Boualem, Salah eddine

Résumé:

Ce travail représente une étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux (XC70) dans un milieu acide chlorhydrique 1mol/L par l'utilisation d'un composé organique (Mercaprobentriazole) noté MBT. Pour étudier l'action inhibitrice de ce composé sur la corrosion de l'acier, nous avons utilisé les mesures de perte de poids, les mesures de dosage volumétrique . Les résultats obtenus par les méthodes montrent que le MBT inhibe efficacement la corrosion de l'acier XC70 dans HCl 1M son efficacité atteint jusqu'à 88.2%. Plusieurs paramètres ont une influence sur l'efficacité inhibitrice à savoir : la concentration et le temps d'immersion

Mots clés : acier, corrosion, inhibiteur, HCl.