



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

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : BENMOUSSA Amina Keira

BOUZIDI Nour El Houda

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**Inhibition organique de la corrosion d'un acier au
carbone XC70 en milieu chlorhydrique molaire**

Jury de soutenance :

| Nom et Prénom | Grade | Qualité |
|----------------------|--------------|----------------|
| Mme.BELHADJ Soraya | M.C.B | Présidente |
| AMEUR Kheira | M.A.A | Examinatrice |
| BOUTASSOUNA Nassima | M.A.A | 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.

Dédicaces

*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

A mes amis

BOUZIDI NOUR El houda

Dédicace

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

*À mon père qui a sacrifié toute sa vie pour me voir
devenir ce que je suis aujourd'hui*

À ma mère qui m'a soutenu tout au long de ma vie

À mes frères et ma famille

À tous mes collègues et amis

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

A. BENMOUSSA

Liste des abréviations

| | |
|-------------------------------------|---|
| ba | Coefficient de Tafel anodique |
| bc | Coefficient de Tafel cathodique |
| C | Concentration C _{oxs} , C _{reds} La concentration de Box et Bred ,à la surface de l'électrolyte |
| E | Potentiel d'électrode |
| E_a ,E_c | Les potentiels des équilibres anodique et cathodique |
| E_i% | Taux d'inhibition |
| F | Constante de faraday |
| MBT | Mercaptobenzotriazole |
| I₀ | Densité de courant d'échange |
| I_a | Coefficient de courant anodique |
| I_C | Coefficient de courant cathodique |
| I_{corr} | Courant de corrosion |
| n | Coefficient stœchiométrique |
| ni | Quantité d'une substance i mol |
| Q | Charge électrique s Surface de l'échantillon T Température |
| t | Durée d'immersion |
| V₀ | Vitesse de corrosion en absence de l'inhibition |
| V_{inh} | Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur |
| V_{corr} | Vitesse de corrosion |
| β_a | Coefficient de transfert de charges anodique |
| β_c | Coefficient de transfert de charges cathodique |
| Δm | Pert de masse |
| ρ | La densité du Fer |
| η | Surtension |

LISTE DE FIGURE

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température | 08 |
| Figure I.2 : schéma corrosion électrochimique | 09 |
| Figure I.3 : Corrosion bactérienne. | 09 |
| Figure I.4 : (a) la distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme (b) la localisation d'une des demi-réactions anodiques ou cathodique génère une corrosion localisée. | 10 |
| Figure I.5 : Corrosion uniforme | 10 |
| Figure I.6 : Corrosion localisée | 11 |
| Figure I.7 : Représentation schématique d'une pile de corrosion. | 12 |
| Figure I.8 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable | 12 |
| Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion | 13 |
| Figure I.10 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse | 13 |
| Figure I.11 : Corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl | 14 |
| Figure I.12 : Coupe longitudinale montrant une attaque par corrosion sélective | 14 |
| Figure I.13 : Fissures de CSC | 15 |
| Figure I.14 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel | 18 |
| Figure II.1 Classement des inhibiteurs de corrosion. | 25 |
| Figure II.2: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte. | 27 |
| Figure II.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique. | 29 |
| Figure II.4 : Principe de la protection cathodique | 32 |
| Figure II.5 : Exemple de protection cathodique. | 32 |
| Figure II.6 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant | |

| | |
|---|----|
| à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$. | 33 |
| Figure III.1 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion | 36 |
| Figure III.2 : courbe de polarisation $i=f(E)$ | 39 |
| Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel | 40 |
| Figure III.4 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode | 41 |
| Figure III.5 : Structure moléculaire de l'inhibiteur MBT | 41 |
| Figure III.6 : Dispositif Expérimental de la technique de masse perdue | 43 |
| Figure III.7 : Cellule électrochimique à 3 électrodes | 44 |
| Figure III.8 : Electrode au calomel saturé | 45 |
| Figure III.9 : Schéma de l'électrode de travail | 45 |
| Figure IV.1 : Evolution du taux d'inhibition de l'acier au carbone XC70 en fonction de la concentration dans la solution électrolyte | 49 |
| Figure IV.2 : l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de concentration | 49 |
| Figure IV.3 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec HCl pure (0ppm) | 51 |
| Figure IV.4 : courbe de Tafel avec HCl pure 1M (0ppm) | 51 |
| Figure IV.5 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 5ppm de MBT | 52 |
| Figure IV.6 : courbe de TAFEL avec 5ppm de MBT | 52 |
| Figure IV.7 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 10 ppm de MBT | 53 |
| Figure IV.8 : courbe de TAFEL avec 10 ppm de MBT | 53 |
| Figure IV.9 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 15 ppm de MBT | 54 |
| Figure IV.10 : courbe de TAFEL avec 15 ppm de MBT | 54 |
| Figure IV.11 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 20 ppm de MBT | 55 |
| Figure IV.12 : courbe de TAFEL avec 20 ppm de MBT | 55 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.13 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 25 ppm de MBT | 56 |
| Figure IV.14 : courbe de TAFEL avec 25 ppm de MBT | 56 |
| Figure IV.15 : La variation de l'efficacité (E%) en fonction de la concentration d'inhibiteur MBT | 58 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : les facteurs de corrosion | 06 |
| Tableau III.1 : Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier XC70 | 42 |
| Tableau IV.1 : Résultats de test d'immersion de l'acier au carbone X70 dans une solution de différent concentration | 48 |
| Tableau IV.2 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour 1M de HCl en absence d'inhibiteurs. | 52 |
| Tableau IV.3 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 5 ppm d'inhibiteurs. | 53 |
| Tableau IV.4 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 10 ppm d'inhibiteurs. | 54 |
| Tableau IV.5 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 15 ppm d'inhibiteurs. | 55 |
| Tableau IV.6 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 20 ppm d'inhibiteurs. | 56 |
| Tableau IV.7 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 25 ppm d'inhibiteurs. | 57 |
| Tableau IV.8 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différent concentrations à 25°C. | 57 |

Table des matières

| | |
|-------------------------------|------------|
| Liste des abréviations | I |
| Liste des figures | II |
| Liste des tableaux | III |
| Introduction generale | 01 |

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

| | |
|--|-----------|
| I.1 Introduction | 03 |
| I.2 contexte historique | 03 |
| I.3 définition | 04 |
| I.4 cinq bonnes raisons d'étudier la corrosion | 04 |
| I.4.1 prévention des accidents et des défaillances | 04 |
| I.4.2 durabilité et prolongation de la durée de vie des matériaux | 04 |
| I.4.3 Réduction des couts | 05 |
| I.4.4 Protection de l'environnement | 05 |
| I.4.5 Avancées technologique et innovation | 05 |
| I.5 L'importation économique de la corrosion | 06 |
| I.6 Les facteurs de la corrosion | 06 |
| I.7 Cause de corrosion | 06 |
| I.8 Différents processus de corrosion | 07 |
| I.8.1 Corrosion chimique (sèche) | 07 |
| I.8.2 Corrosion électrochimique | 08 |
| I.8.3 Corrosion bactérienne | 09 |
| I.9 Types de corrosion | 10 |
| I.9.1 La corrosion uniforme ou générale | 10 |
| I.9.2 La corrosion localisée | 11 |
| I.9.2.1 La corrosion galvanique | 11 |
| I.9.2.2 Corrosion par piqure | 12 |

| | | |
|----------------------|---|-----------|
| I.9.2.3 | Corrosion érosion | 12 |
| I.9.2.4 | Corrosion caverneuse | 13 |
| I.9.2.5 | La corrosion inter-granulaire | 13 |
| I.9.2.6 | Corrosion sélective | 14 |
| I.9.2.7 | Corrosion sous contrainte (CSC) | 15 |
| I.9.2.8 | Corrosion-fatigue | 15 |
| I.9.2.9 | Fragilisation par l'hydrogène | 15 |
| I.10 | Mécanisme de corrosion | 16 |
| I.11 | Vitesse de corrosion | 16 |
| I.11.1 | Détermination de la vitesse de corrosion | 16 |
| I.11.1.1 | Mesure par perte de masse | 16 |
| I.11.1.2 | Méthodes électrochimiques (les droites de Tafel) | 17 |
| I.11.2 | Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion | 18 |
| I.11.2.1 | Effet de la température | 18 |
| I.11.2.2 | Effet de l'acidité | 18 |
| I.11.2.3 | Régime hydrodynamique | 19 |
| I.11.2.4 | La salinité | 19 |
| I.11.2.5 | Influence de l'oxygène | 19 |
| Bibliographie | | |

Chapitre II

Mécanisme de prévention et de lutte contre la corrosion

| | | |
|---------------|---|-----------|
| II.1 | Introduction | 20 |
| II.2 | Catégories d'alliages et domaines d'emploi | 20 |
| II.2.1 | Les aciers inoxydables | 20 |
| II.2.2 | Les alliages de cuivre | 20 |
| II.2.3 | Les alliages d'aluminium | 21 |
| II.2.4 | Les alliages de nickel | 21 |

| | | |
|----------|---|----|
| II.2.5 | Les alliages de titane | 21 |
| II.3 | Protection par revêtements | 21 |
| II.3.1 | Revêtements métallique | 21 |
| II.3.1.1 | Les revêtements anodiques | 22 |
| II.3.1.2 | Les revêtements cathodiques | 22 |
| II.3.2 | Revêtements inorganique non métalliques | 22 |
| II.3.3 | Revêtements organiques | 22 |
| II.3.4 | Choix du Revêtements | 23 |
| II.4 | Protection par inhibiteurs | 23 |
| II.4.1 | Définition d'un inhibiteur | 23 |
| II.4.2 | Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion | 24 |
| II.4.2.1 | Condition d'utilisation | 24 |
| II.4.2.2 | Fonction essentielles | 24 |
| II.4.2.3 | Utilisation industrielles courantes | 25 |
| II.4.3 | Classification des inhibiteurs | 25 |
| II.4.3.1 | par domaine d'application | 26 |
| II.4.3.2 | Par réaction électrochimiques partielle | 26 |
| II.4.3.3 | Par mécanisme réactionnel | 27 |
| II.4.4 | Mode d'action des inhibiteurs de corrosion | 28 |
| II.4.5 | Nature des inhibiteurs | 29 |
| II.4.5.1 | Inhibiteurs organique | 29 |
| II.4.5.2 | Inhibiteurs minéraux (inorganique) | 30 |
| II.4.6 | Choix d'un inhibiteur | 30 |
| II.4.7 | Mode d'expression d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion | 30 |
| II.4.8 | Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion | 30 |
| II.5 | Protection électrochimique : | 31 |
| II.5.1 | Protection cathodique | 31 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| II.5.1.1 | Champs d'application de la protection cathodique | 32 |
| II.5.1.2 | Types de protection cathodique | 33 |
| II.5.2 | Protection anodique | 33 |
| Bibliographie | | |

Chapitre III

Méthodes et procédures expérimentales

| | | |
|-------------------|---|----|
| III.1 | Introduction | 34 |
| III.2 | Partie I : Techniques d'étude | 34 |
| III.2.1 | La méthodes gravimétrique | 34 |
| III.2.2.1 | Avantage de la méthode pondérale | 35 |
| III.2.2.2 | Inconvénients de la méthode pondérale | 36 |
| III.2.3 | La méthode potentiostatique | 36 |
| III.2.3.1 | Suivi du potentiel à l'abandon | 36 |
| III.2.3.2 | Courbe de polarisation | 37 |
| III.3 | Partie II : Les conditions expérimentales | 41 |
| III.3.1 | L'inhibiteur à tester | 41 |
| III.3.2 | Matériau utilisé | 41 |
| III.3.2.1 | Préparation des échantillons | 42 |
| III.3.2.2 | Préparations des solutions | 42 |
| III.3.2.3 | Appareillage | 43 |
| Références | | |

Chapitre IV

Résultats expérimentant et discussion

| | | |
|--------|---|----|
| IV. 1 | Introduction | 47 |
| IV. 2 | Etude gravimétrique | 47 |
| IV.2.1 | Influence de la concentration de l'inhibiteur du temps d'immersion sur la vitesse de la corrosion | 43 |

| | |
|---|-----------|
| IV.3 Etude electrochimique | 50 |
| IV.3.1 Preparation des l'ectrode pour l'essais electrochimique | 50 |
| IV.3.2 Les courbes de polarisation de Tafel | 50 |
| Conclusion générale | 59 |

Introduction générale

I Introduction Générale

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite. Mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux. En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

La corrosion donc est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delerive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau, elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température. (1)

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, domestique ou industrielle, n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection ces chiffres peuvent être plus élevés. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux. (2)

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'acier au carbone X70 dans un milieu peu acide en présence d'un inhibiteur organique, par l'utilisation de deux techniques expérimentales, la masse perdue et la polarisation. Ces techniques nous a permis de déterminer l'efficacité de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre nous faisons une mise au point bibliographique sur la corrosion en générale.
- Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différents moyens de protection contre la corrosion.
- Le troisième chapitre traite des techniques expérimentales (technique de la masse perdue et la technique potentiostatique), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

En fin conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachève cette étude.

Bibliographie

1. Lamoureux, J.1994, Précis de corrosion. Éd: Beauchemin, 16, 21et39.
2. H.BENKHOUL et T.BARKA, Mémoire de Master «Méthodes de protection contre la corrosion», université de MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2020.

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne (1).

L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

I.2 Contexte historique

Le mot corrosion est aussi vieux que la terre, mais il a été connu sous différents noms. La corrosion est communément appelée rouille, un phénomène indésirable qui détruit l'éclat et la beauté des objets et raccourcit leur vie. Un philosophe romain, Pline (23-79 J.-C.) a écrit au sujet de la destruction du fer dans son essai « Ferrum Corrupitar ». La corrosion a affecté depuis l'Antiquité non seulement la qualité de vie quotidienne des gens, mais aussi leur progrès technique. Plusieurs auteurs, philosophes et scientifiques ont observé la corrosion dans le passé, mais peu de gens se sont intéressés aux causes et au mécanisme de la corrosion avant que Robert Boyle n'écrive son « Mechanical Origin of Corrosiveness ».

Faraday (1791-1867) a apporté plus tard les contributions les plus importantes en établissant une relation quantitative entre l'action chimique et le courant électrique. Les première et deuxième lois de Faraday servent de base au calcul des taux de corrosion des métaux. Des idées sur le contrôle de la corrosion ont commencé à être générées au début du XIXe siècle. Whitney (1903) a fourni une base scientifique pour le contrôle de la corrosion basée sur l'observation électrochimique. Dès le XVIIIe siècle, il a été observé que le fer se corrode rapidement dans l'acide nitrique dilué, mais reste sans attache dans l'acide nitrique concentré. Schönbein en 1836 a montré que le fer pouvait être rendu passif. Il a été laissé à U. R. Evans de fournir une compréhension moderne des causes et le contrôle de la corrosion basée sur sa théorie électrochimique classique en 1923. Les contributions d'Evans, d'Uhlig et de Fontana ont permis de faire des progrès considérables dans la compréhension moderne de la corrosion. Les pionniers de la corrosion moderne ont été identifiés avec leurs livres bien connus dans les références données à la fin du chapitre. Les laboratoires de corrosion établis à M.I.T.,

aux États-Unis et à l'Université de Cambridge, au Royaume-Uni, ont contribué de manière significative à la croissance et au développement de la science et de la technologie de la corrosion en tant que sujet multidisciplinaire. Ces dernières années, la science et l'ingénierie de la corrosion sont devenues partie intégrante de l'enseignement de l'ingénierie à l'échelle mondiale. (2)

I.3 Définition

La corrosion est le phénomène d'interaction entre un métal ou alliage métallique et son environnement et qui entraîne une détérioration des propriétés utiles du métal permettant ainsi un retour à la situation stable de sulfure, d'oxyde (3) qui était la sienne avant les opérations d'élaboration et d'extraction. Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent être gonflé ou craquer, le bois peut se fondre ou s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux (4).

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.) (5)

I.4 Cinq bonnes raisons d'étudier la corrosion

I.4.1 Prévention des accidents et des défaillances

L'étude de la corrosion permet d'identifier les zones à risque de défaillance des matériaux et d'adopter des mesures préventives pour éviter les accidents. Comprendre les mécanismes de corrosion aide à mettre en place des stratégies de surveillance et de maintenance préventive, minimisant ainsi les risques de défaillance structurale et de pertes humaines.

I.4.2 Durabilité et prolongation de la durée de vie des matériaux

En étudiant la corrosion, on peut développer des méthodes de protection et des revêtements qui prolongent la durée de vie des matériaux. Cela permet d'économiser des ressources en évitant le remplacement fréquent des matériaux dégradés par la corrosion, contribuant ainsi à une utilisation plus durable et efficace des ressources naturelles.

I.4.3 Réduction des coûts

La corrosion engendre des coûts considérables liés à la réparation, au remplacement d'équipements et à la perte de productivité. En comprenant les mécanismes de corrosion, on peut mettre en place des mesures de prévention adaptées et des programmes de maintenance planifiée, réduisant ainsi les coûts liés à la corrosion.

I.4.4 Protection de l'environnement

L'étude de la corrosion permet de développer des méthodes de protection plus respectueuses de l'environnement. En prévenant la corrosion, on réduit la nécessité de recourir à des produits chimiques corrosifs et on limite la libération de substances toxiques dans l'environnement. Cela contribue à la préservation des écosystèmes et à la protection de la santé humaine.

I.4.5 Avancées technologiques et innovation

Comprendre la corrosion ouvre la voie à l'innovation technologique dans de nombreux domaines. Par exemple, dans l'industrie automobile ou aéronautique, l'étude de la corrosion permet de développer des alliages plus résistants à la corrosion et des revêtements protecteurs avancés. Cela favorise l'amélioration des performances et de la sécurité des véhicules, ainsi que l'introduction de nouvelles technologies et de matériaux plus performants. (2)

En somme, l'étude de la corrosion présente des avantages majeurs tant sur le plan de la sécurité, de l'économie, de l'environnement que de l'innovation technologique. Elle est cruciale

pour assurer la durabilité des infrastructures, des équipements et des matériaux, et contribue ainsi au progrès et au bien-être de la société.

I.5 L'importance économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- **Pertes directes** : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- **Pertes indirectes** : couts des réparations et pertes de production (temps),
- **Mesures de protection** : inspections, entretiens, etc. (6)

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés. (7)

I.6 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

Tableau I.1 : les facteurs de corrosion (8)

| Facteurs liés au milieu | Facteurs liés au métal. | Facteurs définissant le mode d'emploi. | Facteur dépendants du temps |
|--|---|---|---|
| - Concentration du réactif oxydant, -Teneur en oxygène et autre gaz dissous, -Résistivité du milieu, -Acidité du milieu, -Température, Pression, -Présence de bactéries, -Vitesse d'écoulement. | -Homogénéité du métal, -Composition de l'alliage. -Tendance à la passivation. -Impuretés. -Traitement thermique et mécanique. | -Etat de surface, -Forme des pièces, -Emploi d'inhibiteur, -Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique). | -Fatigue -Modification des dépôts protecteurs, -Dégradation des revêtements -Protecteurs |

I.7 Cause de corrosion

Les causes de la corrosion sont complexes et varient selon les industries. Voici quelques exemples propres à des industries spécifiques :

- Dans la construction, la corrosion se produit souvent en raison de l'exposition des métaux aux éléments extérieurs et à des températures extrêmes.
- L'exploitation minière souterraine se caractérise par un milieu aquatique acide (souvent riche en chlorures et sulfates), combiné à une humidité et à des températures élevées.
- Dans l'industrie forestière, la corrosion se manifeste fréquemment dans des endroits éloignés : l'équipement étant stationné sur l'herbe ou sur le sol est exposé à une grande quantité d'humidité pendant la nuit. Cela risque de corroder les systèmes mécaniques et les composants intégrés.

Les conditions environnementales influent également sur les taux de corrosion et la propagation. En présence d'humidité, les métaux se corrodent beaucoup plus rapidement qu'ils ne le feraient dans des conditions sèches. Un environnement corrosif se caractérise par un ou plusieurs éléments suivants :

- Humidité
- Températures extrêmes
- Humidité de surface
- Particules en suspension dans l'air
- Sel
- Lubrifiants industriels (9).

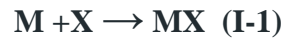
I.8 Différents processus de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique (sèche) ;
- Corrosion électrochimique (humide) ;
- Corrosion biochimique ;

I.8.1 Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides. (10)

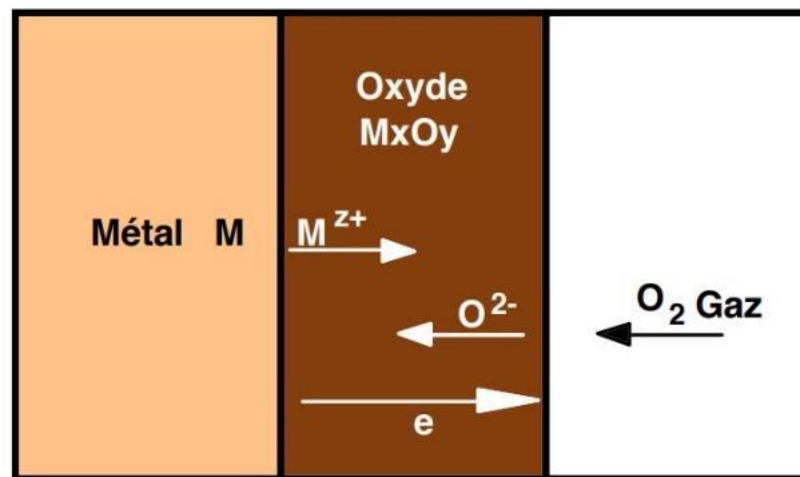


Figure I.1 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température

I.8.2 Corrosion électrochimique

Il se forme en surface une infinité de micropyles entre les impuretés du métal ou entre les zones hétérogènes ; en présence d'un électrolyte, par exemple l'humidité atmosphérique, un courant circule entre ces micropyles. On observe alors une réaction d'oxydoréduction avec corrosion par dissolution du métal à l'anode et dégagement gazeux à la cathode. A l'anode, se forment des oxydes hydratés ou rouille et en présence de chlorures (embruns marins ou sels de déverglaçage) le courant de corrosion et la vitesse de corrosion augmentent. La part de la corrosion électrochimique semble beaucoup plus importante que celle de la corrosion purement chimique. (11)

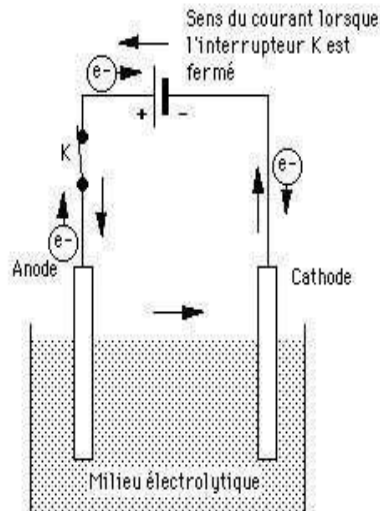


Figure I.2: schéma corrosion électrochimique (11).

I.8.3 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure, H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries (12). La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs (10).

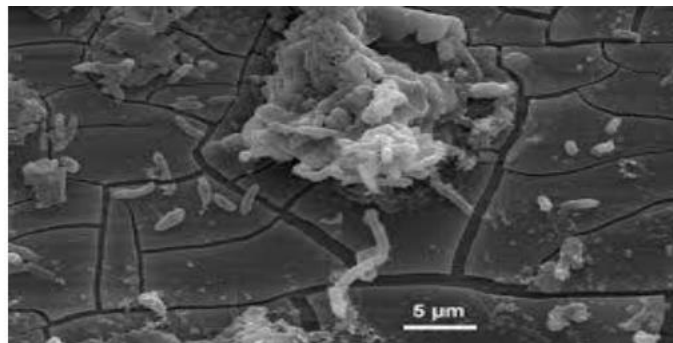


Figure I.3: Corrosion bactérienne.

I.9 Types de corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

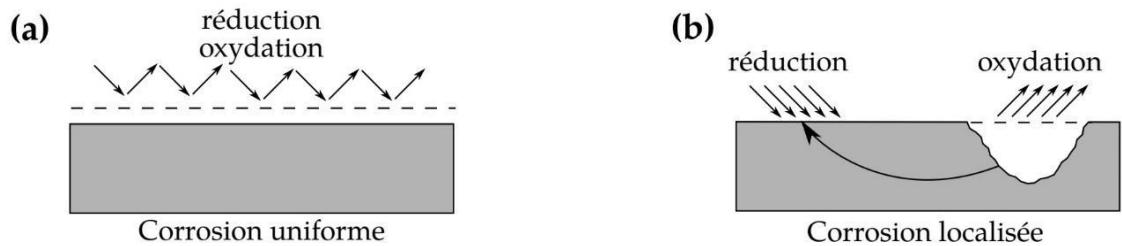


Figure II.4 : (a) la distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme (b) la localisation d'une des demi-réactions anodiques ou cathodique génère une corrosion localisée (13)

I.9.1 La corrosion uniforme ou générale

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins. (14)

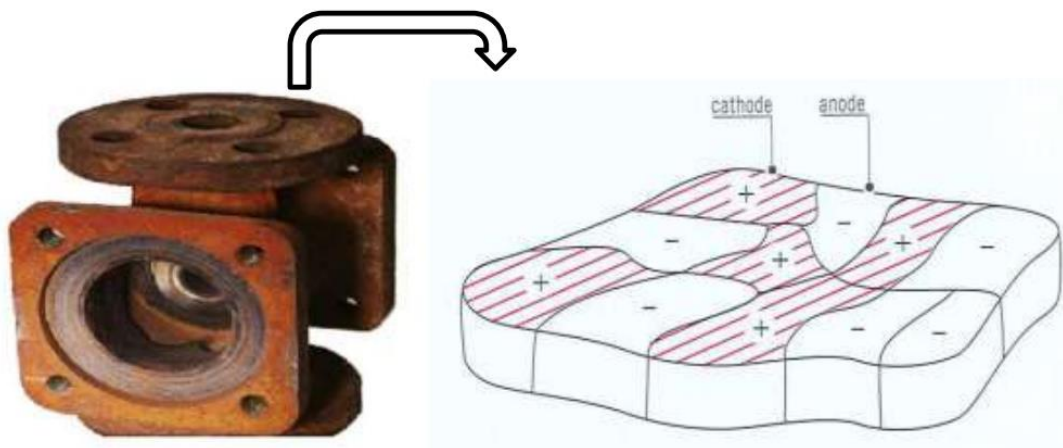


Figure I.5 : Corrosion uniforme

I.9.2 La corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) (15).

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories :



Figure I.6 : Corrosion localisée

I.9.2.1 La Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte.

Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface (15; 16).

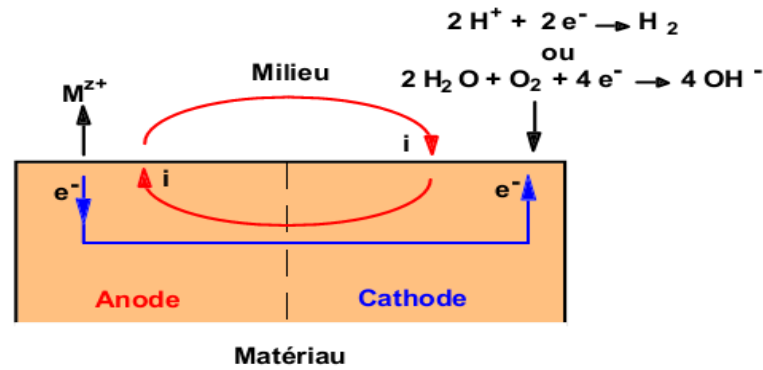


Figure I.7 : Représentation schématique d'une pile de corrosion. (15)

I.9.2.2 Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- (15).



Figure I.8 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

I.9.2.3 Corrosion érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide. (15)

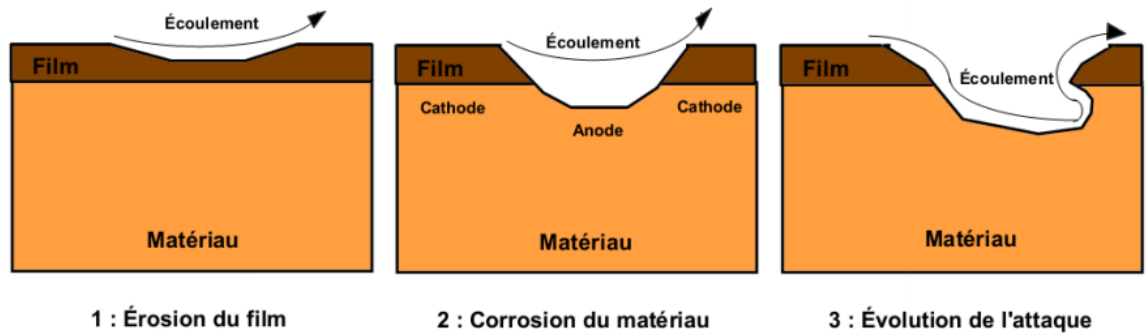


Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion (15)

I.9.2.4 Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. (17)

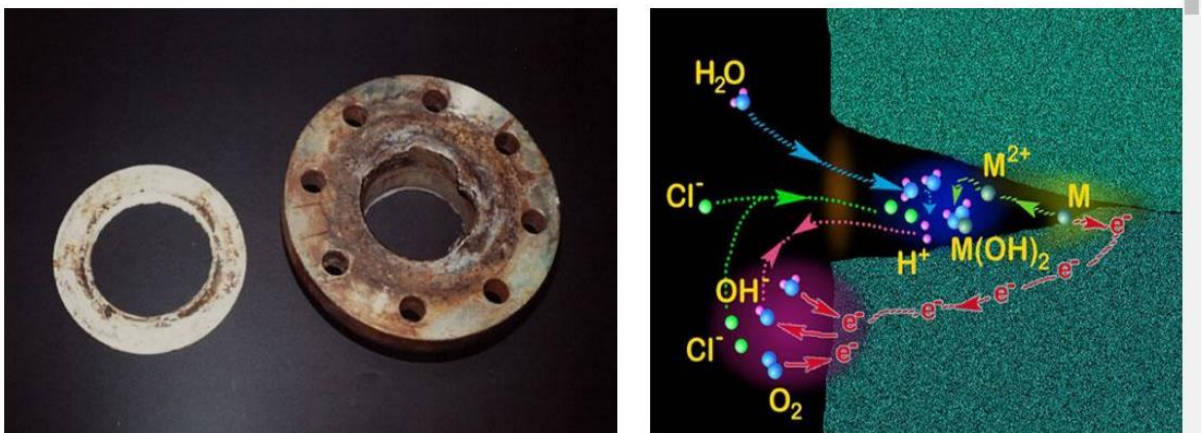


Figure I.10 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse. (17)

I.9.2.5 La corrosion inter-granulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion (15; 16).

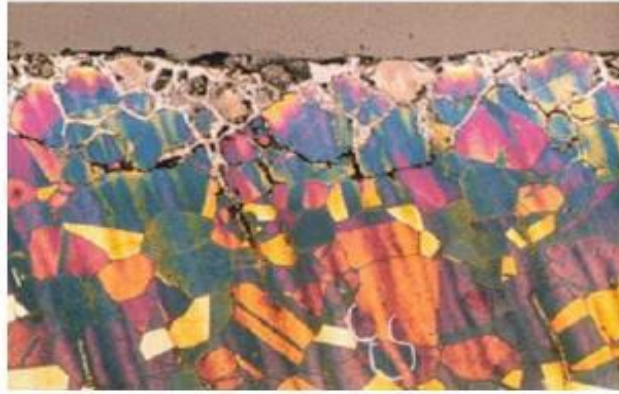


Figure I.11: Corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl (15)

I.9.2.6 Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution 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 (17).

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (18).

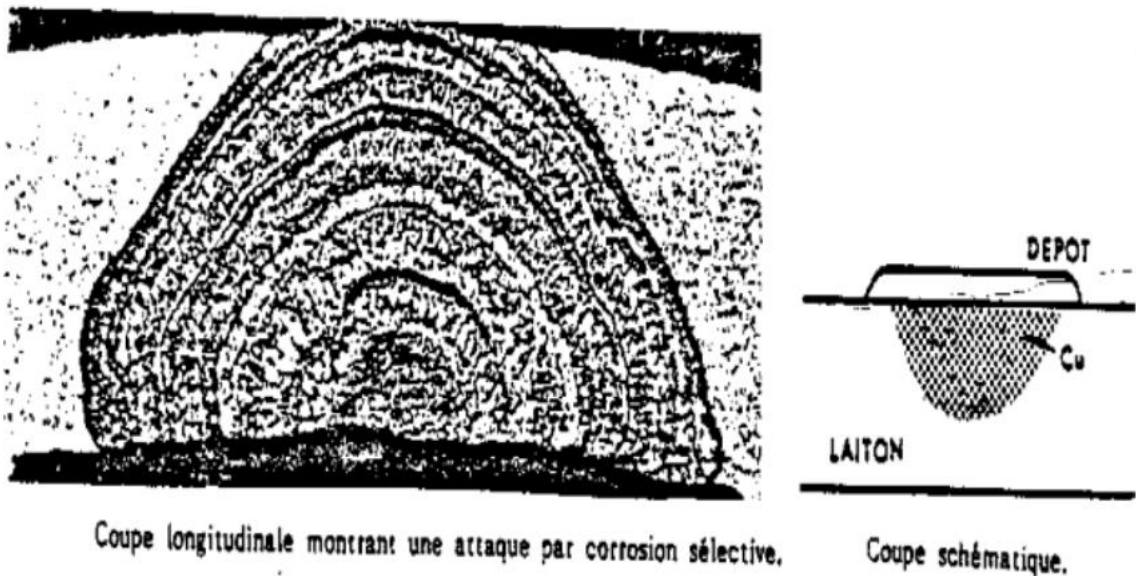


Figure I.12 : Coupe longitudinale montrant une attaque par corrosion sélective (19)

I.9.2.7 Corrosion sous contrainte (CSC)

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (17).



Figure I.13 : Fissures de CSC (15)

I.9.2.8 Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion (17).

I.9.2.9 Fragilisation par l'hydrogène

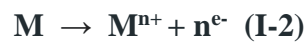
La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique (17).

I.10 Mécanisme de corrosion

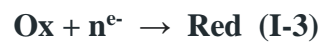
Bien que les formes de corrosion citées précédemment soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique, en milieu aqueux, ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)



L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu (20).

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont :

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

I.11 Vitesse de la corrosion

I.11.1 Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

I.11.1.1 Mesures de perte de masse

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion V_{corr} par la relation (21):

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / \rho \cdot S \cdot \Delta t \quad (\text{I-4})$$

Avec :

V_{corr} : vitesse de corrosion (cm/an)

$\Delta m / \Delta t$: perte de masse par unité de temps (g/an)

ρ : masse volumique du métal (g/cm³)

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm²)

I.11.1.2 Méthodes électrochimiques (les droites de Tafel)

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de ButlerVolmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densité de courant) = $f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm⁻²). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion (21):

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho \quad (\text{I-5})$$

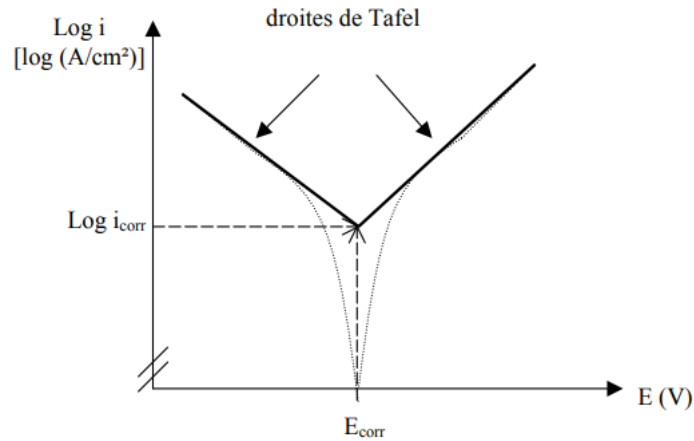


Figure I.14 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

I.11.2 Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de la température et du pH. Ces deux paramètres influent directement sur le taux de corrosion et indirectement sur la phase aqueuse (22).

I.11.2.1 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau (23).

I.11.2.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu (24).

I.11.2.3 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire (25).

I.11.2.4 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux (23).

I.11.2.5 Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle essentiel dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages dans les environnements aérés. Dans l'eau de mer aérée, la concentration d'oxygène dissous varie fortement parce qu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges au niveau de l'interface air/océan, diffusions et mélanges dans la masse d'eau, phénomènes de photo oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est soumise aux lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène baisse avec l'augmentation de la température et de la salinité, mais augmente avec l'augmentation de la pression (26).

Bibliographie

1. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, 1991.
2. Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* Butterworth Heinemann (2006).
3. D. Brasher et al, *British corrosion journal*, 3, N^o, 5, 1968.
4. Herbert, H. Uhlig, R. Winston Revie, *corrosion and corrosion on contrôle*, third édition, 1984.
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Corrosion>. [En ligne]
6. Dr .Hakim Bensabra, *cours de corrosion et protection des mâtereaux*, université de Jijel, 2016.
7. *Protection contre la corrosion et les environnements défavorables) Les solutions* Thomas & Betts, 2013.
8. N.MADORA .(2011). Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiolethiones et sont sel dérive dans le milieu H₂SO₄, Mémoire de magister Université d'Ouargla, page 26.
9. Article rédigé par Dr. Philipp Wagener, Metals Innovation Center Manager.
10. Karima Rouibah, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", (2003).
11. Coomb J, *fundamentals of corrosion mechanisms*, corporation, New York.
12. S. Pineau, I. Dupont, *Matériaux et techniques*, N^o 9-10, (2002).
13. D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997).
14. SAIGAA Narimen, Mémoire de Magister "Etude physicochimique de l'inhibiteur de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique", Université de Tébessa, 2016.
15. *Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4^{ième} partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse"*.
16. C. DEFONTAINE., 2011 *Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré*", Journée thématique du 24 mars 2011.
17. P. S. Audisio, *Le LIVRE MULTIMEDIA de la CORROSION*, Lyon: Laboratoire MATEISCorrIs de l'INSA de Lyon.
18. M. d. f. d. p. A. A. N. e. BENDAHIR, «Corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes,» ADRAR, 2019.
19. D. M. D. Si-Salah, «"Corrosion & Protection" Première Partie GNL,» 2003.

20. J. Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5eme édition Nathan 1990.
21. KHERBICHE Douadi, Mémoire de Magister "Le comportement électrochimique du métal brut dans les milieux H₂SO₄ 0,5% et NaCl 3,5%", ENSMM AMAR LASKRI- ANNABA, 2020.
22. H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.
23. P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
24. R.D. Kane, S. Srinivasan, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX, <<http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>>, 1996.
25. P. Olav Gartland, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.
26. N. Lebozec, Thèse Doctorat « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Université de Bretagne Occidentale (2000).

Chapitre II

Mécanismes de Prévention et de lutte contre la corrosion

II.1 Introduction

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut-être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques. (1)

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

- Protection par revêtements,
- Protection par inhibiteurs,
- Protection électrochimique.

Avant d'aborder ces différentes méthodes, nous commencerons d'abord par une revue des principales catégories d'alliages et de leurs domaines d'emploi.

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

II.2.1 Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gamma gène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure Ferri tique (éléments alpha gènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. (2)

II.2.2 Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et Acides aminés, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures. (2)

II.2.3 Les Alliages D'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre. (2)

II.2.4 Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse, etc.) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion. (2)

II.2.5 Les alliages de titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur (TiO_2). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes ($FeCl_3$, $CuSO_4$), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme HF, F_2 , H_2SO_4 , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène. Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au-dessus de $250^\circ C$ (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal. (2)

II.3 Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux est particulièrement importante. (1)

II.3.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anticorrosion, les revêtements métalliques remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques :

II.3.1.1. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut de revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. L'épaisseur est un élément important pour ce type de revêtement. Elle est en général comprise entre 100 et 200 μm . (1)

II.3.1.2. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial. (1)

II.3.2 Revêtement inorganiques non métalliques

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat. Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (phosphatation, anodisation et chromisation), tandis que les couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat (émaillage, etc.), la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat. (3)

II.3.3 Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles (4):

- **Les peintures et vernis** : Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion. Le liant assure la cohésion du film

et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm .

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

- **Les revêtements polymériques** : Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters). Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . (2)

II.3.4 Choix du revêtement

Le choix d'un revêtement anticorrosion doit remplir les conditions suivantes :

- Résistance d'isolement élevée,
- Imperméabilité à la vapeur d'eau, à l'air,
- Faible transmission d'espèces ioniques,
- Inertie chimique et bactériologique,
- Adhérence et de mouillabilité à la surface métallique
- Résistance mécanique, pour que les propriétés anticorrosion puissent être maintenues de façon permanente. (5)

II.4 Protection par inhibiteurs

II.4.1 Définition d'un inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif (5).

- **Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)**

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif (6).

➤ **Selon 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 (7).

II.4.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

II.4.2.1 Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est *a priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. (8)

II.4.2.2 Fonction essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux. (9)

II.4.2.3 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- 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 de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux. (8)

II.4.3 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel é du revêtement est donc le facteur primordial.

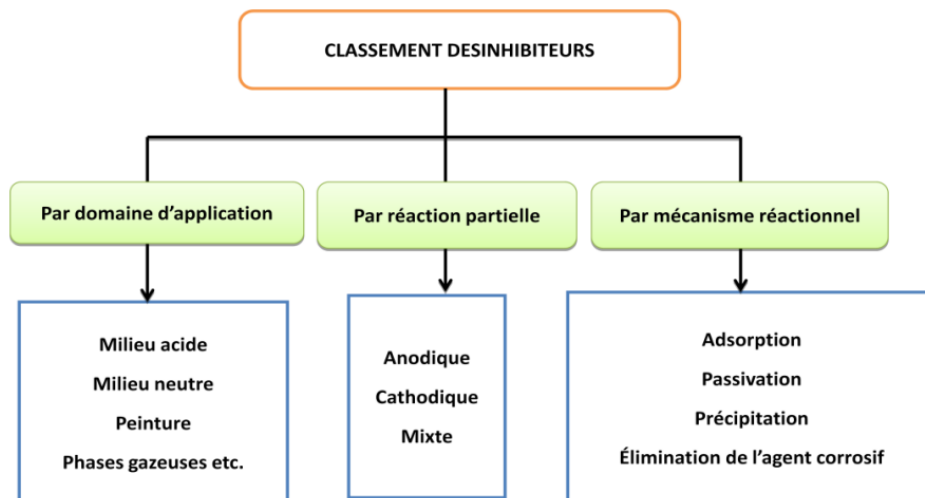


Figure II.1 Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.4.3.1. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les Inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. (10)

II.4.3.2. Par réaction électrochimique partielle

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

1. Les inhibiteurs anodiques : ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier (11).

2. Les inhibiteurs cathodiques : induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH⁻ sur les cathodes (11).

3. Les inhibiteurs mixtes : ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques (11).

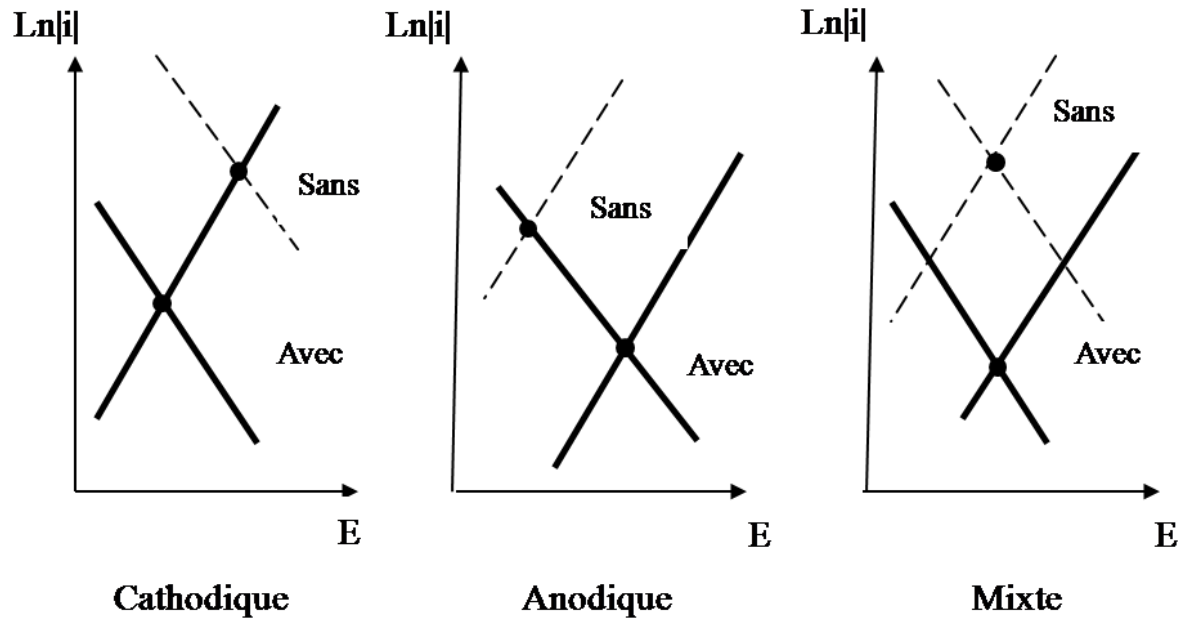


Figure II.2: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte. (12)

II.4.3.3. Par mécanisme réactionnel

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

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

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. (12)

II.4.4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste encore assez mal connu. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés. En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme : L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ; - Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins ; - La stabilisation de films d'oxyde protecteurs (anodiques) par les nitrites, chromates, silicates, phosphates, borates ...etc.

- La participation aux réactions d'électrode en jouant le rôle de « catalyseur »

- Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que :

- La température: l'adsorption décroît quand la température augmente,
- Le pH du milieu,
- La concentration en inhibiteur. **(13)**

II.4.5 Nature des inhibiteurs

I.4.5.1 Inhibiteurs organiques

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

- a) **Les composés azotés:** Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc). En plus de leurs rôles important par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal et l'hydrophilisation de la surface du métal.
- b) **Les composés soufrés :** Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.
- c) **Les composés oxygénés :** Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. (14)

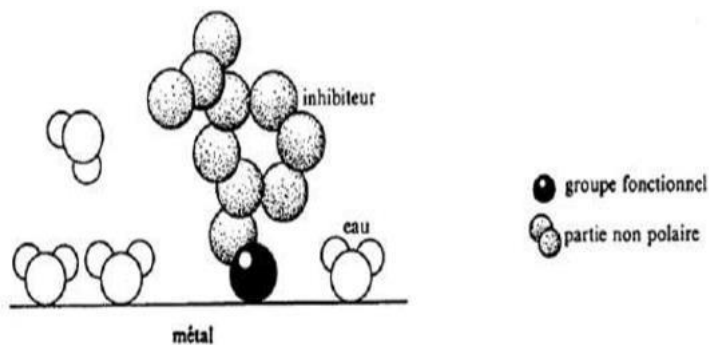


Figure II.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique (15).

I.4.5.2 Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO ($x=1, 2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (Phosphates et poly phosphates, Phosphorâtes, sels de zinc...etc.). Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu. **(14)**

II.4.6 Choix d'un inhibiteur

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils. Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates ... etc **(16)**.

II.4.7 Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante **(17)**:

$$\eta = (V_0 - V) / V_0 \quad (II - 1) \quad (II.1)$$

Où :

V_0 et V désignent respectivement la vitesse de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur **(13)**.

II.4.8 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non **(18)** **(19)**. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de

l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- Mesure du potentiel de corrosion,
- Tracé des courbes stationnaires intensités potentielles,
- Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

II.5 Protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, son potentiel de dissolution est modifié de manière à l'utiliser soit dans la zone immunitaire, soit dans la zone de passivité. Cette protection est dite cathodique ou anodique (20).

II.5.1 Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plateformes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les conduites enterrées, Etc (21).

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux:

- Le potentiel de protection et la densité de courant de protection.
- Le potentiel de protection (E_{prot}) est défini par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{prot}} = E_0 + (RT/nF) \frac{RT}{nF} \cdot \text{Ln } 10^{-6} \quad (\text{II-2})$$

Pour $T=25^\circ\text{C}$:

$$E_{\text{prot}} = E_0 - \frac{0.354}{n} \quad (\text{II-3})$$

Si le potentiel du métal est égale ou inférieur au potentiel de protection la vitesse de corrosion ne peut dépasser une valeur que l'on suppose négligeable. Ainsi, on peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que :

$$E \leq E_{\text{prot}} \quad (\text{II-4})$$

Le courant de protection (I_{prot}) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_{prot} :

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} A \quad (\text{II-5})$$

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la **Figure II.4**. Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à $E < E_{\text{prot}}$. La densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut : $i_c = i_{\text{prot}}$ (13)

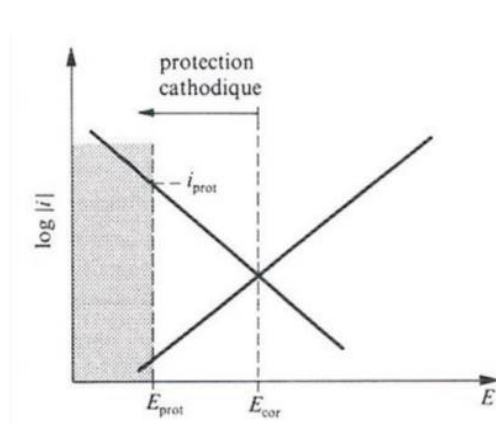


Figure II.4 : Principe de la protection cathodique.

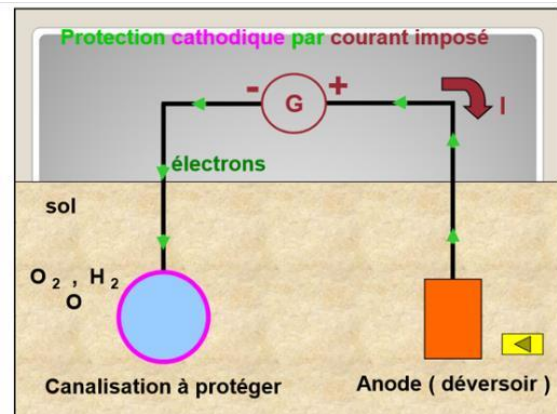


Figure II.5 : Exemple de protection cathodique.

II.5.1.1 Champs d'application de la protection cathodique

a) Ouvrages au contact du sol

- Canalisations de produits pétroliers liquides, de gaz combustibles ou d'autres fluides de types produits chimiques.
- L'extérieur des cuvelages de puits (pétrole, gaz).
- Les réservoirs enterrés.
- Inflammables comme le G.P.L.
- Réservoirs de propane liquide installés ou enterrés.
- Réservoirs des stations-service les plus importantes.

b) Ouvrages immergés

- Les installations offshore fixes et les navires.
- Les bouées et ouvrages portuaires. (20)

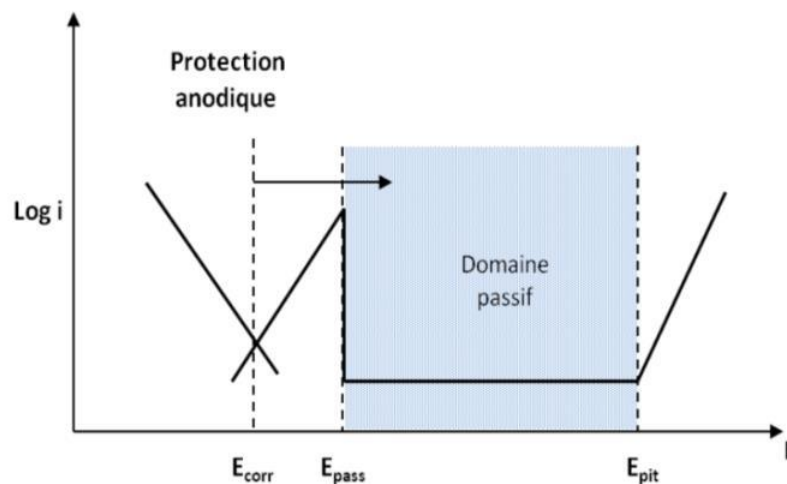
II.5.1.2 Types de protection cathodique

La transformation d'une surface métallique corrodée en une surface protégée cathodiquement exige que le potentiel naturel de la surface soit réduit à celui de la zone d'immunité. Pour ce faire, un dispositif de protection de courant continu doit être installé dans le même électrolyte. La mise en œuvre d'un tel système nécessite l'application d'un ou de deux types d'anodes :

- Anodes galvaniques (sacrificielles) ayant un potentiel électrochimique supérieur à celui du métal à protéger.
- Anodes reliées à un générateur électrique offrant une protection par courant imposé. (20)

II.5.2 Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{pass}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant. (13)



E_{pass} : potentiel de passivation ; E_{pit} : potentiel de dépassivation ou de piqûration

Figure II.6 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$.

Bibliographie

1. Clarisse KANGNIVI, Moyens de lutte contre la corrosion. URL : https://www.academia.edu/10047360/moyens_de_lutte_contre_la_corrosion.
2. M. HÉLIE, MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION, Université d'Evry - Val d'Essonne.
3. H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne,(2004).
4. D. Landolt : Corrosion et chimie de surface des métaux « traité des Matériaux »Edition : Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12 (2003).
5. Document technique sonelgaz ‘‘ Procédures relatives au revêtement appliqué sur les tubes transport de gaz : généralités sur les fonctions des revêtements et leurs applications’’ PR : N° 004.GRTG - R 1, 2008.
6. S. Ouchenane, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l’acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.
7. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication, 2002.
8. NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 1965.
9. M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
10. P. Bommersbash, Evolution des Propriétés d’un Film Inhibiteur de Corrosion sous l’Influence de la Température et des Conditions Hydrodynamiques Caractérisation par Techniques Electrochimiques », INSA Lyon, Décembre 2005.
11. Clinton Chinogurei, Memoire de magister, PROPRIETES INHIBITRICES DE L’HUILE DE CADE SUR LA CORROSION DE L’ALUMINIUM ,2018.
12. NDZANA AKONGO Grégoire & TCHOUMI Samuel, Réhabilitation des ouvrages en béton armé dégradés par la corrosion des armatures, Université de Douala, 2007.
13. Dr .Hakim Bensabra, cours de corrosion et protection des mâtereaux, université de Jijel,2016.
14. Christian FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, 1990.
15. Boukrioua I . Benslim N (2014).Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur la corrosion d’Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5M, Mémoire Master.

16. R. Marchal, Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer, Institut français du pétrole.
17. HAMMER NORMAN. E, Scope and importance of Inhibitor technology In : Ed. By c.c. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors.USA/ National Association of corrosion Engineers, (1973).
18. A. D. Mercer, Proc.6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann,Univer.Ferrara, Italy, 1985.
19. A.Caprani, I.Epelboin, P.Morel, H.Takenouti, Proc.4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.Univ.Ferrara, Italy, 1975.
20. KHIATI Zoulikha, cours de Corrosion et protection des métaux, 2022.
21. L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).

Chapitre III

Techniques d'étude et conditions expérimentales

III.1 Introduction

La résolution des problèmes de corrosion nécessite le plus souvent de réaliser tout d'abord un très grand nombre de méthodes expérimentales pour identifier et comprendre les causes et les mécanismes de dégradation et encore pour évaluer l'action et l'efficacité de l'inhibiteur utilisé en fonction de différentes gammes de températures et de concentrations.

Ce présent chapitre a pour but de présenter et décrire les différents dispositifs, les matériaux, les méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans notre étude qui nous permettent d'étudier et de suivre la corrosion dans des conditions accélérées tel que la méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques, en mentionnant leurs intérêts et leurs pertinences dans l'étude de la corrosion et la lutte contre ce phénomène.

III.2 Les technique d'étude

III.2.1 Objectif des tests de corrosion

Les tests accélérés de laboratoire de corrosion sont à la pointe de la technologie lorsqu'il s'agit d'évaluer la performance des matériaux car ils représentent des conditions standardisées et reproductibles et permettent une évaluation après une courte période de test (heures, jours, semaines).

L'utilisation majeure de ce type de tests est faite pour plusieurs objectifs, en particulier dans le contrôle de qualité des revêtements de protection contre la corrosion afin de passer le contrôle de qualité et présenter les performances requises (par exemple deux jours sans montrer de rouille rouge). De plus, ces types de tests sont très utiles dans les activités de développement de produits, où le criblage et la classification de nouveaux revêtements et matériaux pour des nouveaux produits (1).

III.2.2 La méthode gravimétrique

C'est une méthode d'analyse chimique quantitative effectuée en déterminant par pesée, la masse du métal après et avant la corrosion (2), cette méthode présente l'avantage d'être simple, non coûteuse et ne nécessite pas d'un instrument important, elle nécessite seulement une balance analytique, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de

la vitesse de corrosion et en conséquence l'efficacité inhibitrice dans le cas de l'utilisation des inhibiteurs.

Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), durant une période du temps d'immersion (t) dans une solution corrosive, en absence et en présence de l'inhibiteur, maintenue à température constante (3). Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en ($mg.cm^{-2} .min^{-1}$) par la relation suivante (4):

$$V_{corr} = \frac{K.\Delta m}{s.t.\rho} \quad (III-1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (III-2)$$

V_{corr} : peut être exprimé en $g/cm^2.jr$;

m_1 et m_2 : masses de l'échantillon avant et après l'essai en g ;

S : surface de l'échantillon exposée en cm^2 ;

t : temps d'immersion en jours ;

K : facteur de conversion de (cm/h) à (mm/an) $K = 8,75.10^{-4}$;

ρ : densité de métal (g/cm^3).

L'efficacité inhibitrice est mesurée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} * 100 \quad (III-3)$$

V_{corr} : est la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

V_{corr}^{inh} : est la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

III.2.2.1 Avantage de la méthode pondérale

- Elle Fournit les évidences physiques les plus fiables possibles,
- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.

III.2.2.2 Inconvénients de la méthode pondérale

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable. Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peu pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation (5).

III.2.3 La méthode potentiostatique

III.2.3.1 Suivi du potentiel à l'abandon (OCP)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (**figure III.1**). Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique (6). Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

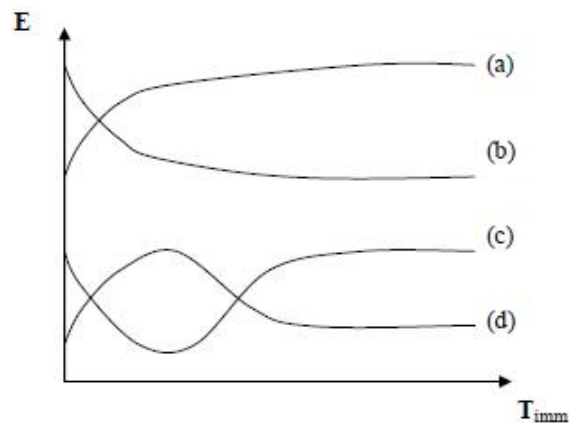


Figure III.1 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion (6).

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel (7).

III.2.3.2 Courbe de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) (8)(Fig III.2).

Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La description détaillée du mode de détermination de i_{corr} et E_{corr} a été présentée par A. CARPANI et al (9). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, 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.

a) Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs elle varie linéairement avec la densité de courant, selon la loi de Faraday (10).

$$Q = n * F * n_i \quad (\text{III-4})$$

n_i : quantité d'une substance i mol

n : coefficient stoechiométrique

F : constant de Faraday = 96485 C.mol^{-1}

Q : charge électrique

$$\frac{dQ}{dt} = n * F * \left(\frac{dn_i}{dt}\right) \quad (\text{III-5})$$

$$i = dQ/dt$$

i : densité de courant

La densité de courant mesuré en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation potentiostatique $i = f(E)$ qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu.

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. Elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte.

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{n\alpha F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{III-5})$$

$$i = i_{ox} + i_{red}$$

η : surtension en mV

E : potentiel de l'électrode (mV)

i : densité de courant en A/m²

i_0 : densité de courant d'échange en A/m² qui est par définition la densité de courant anodique i_{ox} à l'équilibre et aussi la valeur absolue de la densité de courant cathodique i_{red} à l'équilibre $i_{red} = i_{ox}$

$$\alpha + \beta = 1 \quad (\text{III-6})$$

α : coefficient de transfert de charge anodique

β : coefficient de transfert de charge cathodique

T : température absolu en K

R : constant des gaz parfait J/mol K

F : constant de faraday = 96485 C.mol⁻¹

n : nombre d'électrode transférés

La densité de courant de corrosion i_{corr} est égale à la densité de courant partiel anodique au potentiel de corrosion.

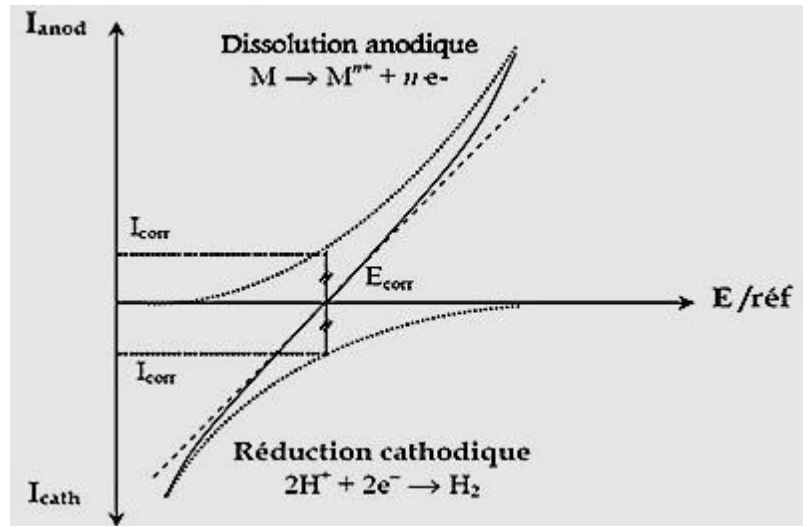


Figure III.2 : courbe de polarisation $i=f(E)$ (10).

b) Droites de Tafel

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiel éloignés du potentiel de corrosion (E_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de TAFEL, ils s'obtiennent à partir du tracé des courbes logarithmiques, pour des surtensions. (Figure III.3) élevées $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique) et permet de calculer les coefficients de TAFEL (β_a , β_c) (11).

Dans le domaine anodique : ($\eta > 0$)

$$I = I_{corr} \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F (E - E_{corr})}{RT}\right) \quad (\text{III-7})$$

$$\ln I = \ln I_{corr} + \frac{\alpha \cdot n \cdot F (E - E_{corr})}{RT} \quad (\text{III-8})$$

On a alors :

$$E - E_{corr} = (\ln I - \ln I_{corr}) \frac{RT}{\alpha \cdot F \cdot n} \quad (\text{III-9})$$

La relation (III-8) montre une variation linéaire $\ln(I) = f(E)$, qui correspond à la loi de TAFEL ; celle-ci souvent mise sous la forme :

$$\eta = \alpha + \beta_a \log I \quad (\text{III-10})$$

Avec :

$$\beta_a = \frac{2,3 RT}{\alpha \cdot F \cdot n} \quad (\text{III-11})$$

Dans le domaine cathodique : ($\eta < 0$)

$$I = I_{corr} \exp\left(-\beta \cdot n \cdot F \frac{(E - E_{corr})}{RT}\right) \quad (\text{III-12})$$

D'où :

$$\eta = b + \beta_c \log I \quad (\text{III-13})$$

$$\beta_c = \frac{-(2,3 RT)}{\beta \cdot n \cdot F} \quad (\text{III-14})$$

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion « E_{corr} » ou elles se coupent nous donne le courant de corrosion I_{corr} (pour $\eta=0$, nous avons $I=I_{corr}$).

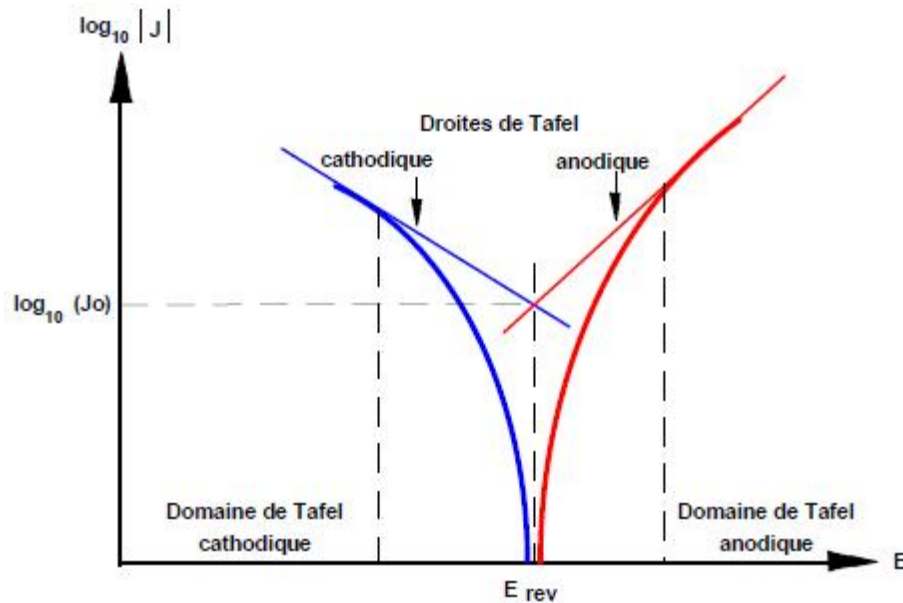


Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

c) Corrélation entre i_{corr} et la vitesse de corrosion

L'utilisation de la loi de Faraday est indispensable pour établir cette corrélation :

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{III-15})$$

Il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr} \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{III-16})$$

Soit :

m: la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt.

M: masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée (g / mol)

i: courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps (t) (S).

F: constante de Faraday = **96500** coulombs/mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

n: nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation

L'efficacité inhibitrice $IE_p\%$ est calculée en appliquant la relation suivante :

$$IE_p (\%) = \frac{i_{corr}^0 i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} * 100 \quad (\text{III-17})$$

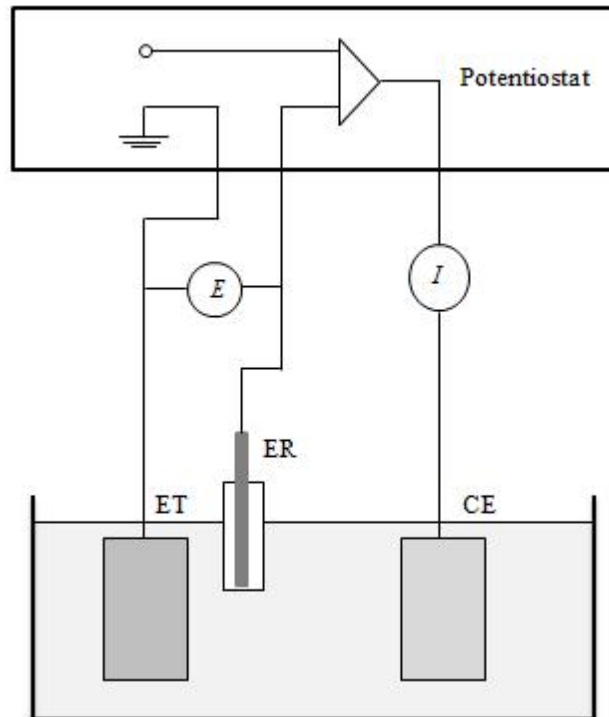


Figure III.4 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.
ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

III.3 LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.3.1 L'inhibiteur à tester

L'inhibiteur à tester est mercaptobenzotriazole de masse molaire $M = 151,19$ (g /mol)



Figure III.5 : Structure moléculaire de l'inhibiteur MBT

III.3.2 Matériau utilisé

L'acier au carbone s'utilise dans des nombreuses applications étant donné leur très grande disponibilité. L'acier faiblement alliés contiennent mois de 5% de chacun des éléments suivant Cr, Ni, Mo, V.

Les teneurs les plus élevées, déterminent des caractères mécaniques supérieurs. Cependant, lorsque ces teneurs sont inférieures à 2%, elles augmentent leur résistance à la corrosion atmosphérique et aqueuse.

Dans ce travail, nous avons examiné la nuance d'aciers au carbone XC70 utilisé à l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone XC70 est donnée dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier XC70

| Composant | C | P | I | Si | Mn | C r | Ni | C u | Al | Nb | V | Ti | Mo | Fe |
|---------------------------------|----|----|----|-----|------|--------|----|--------|----|----|----|----|----|-------|
| Pourcentage(%).10 ⁻³ | 65 | 02 | 01 | 245 | 1685 | 42 | 26 | 10 | 42 | 67 | 14 | 19 | 05 | Reste |

III.3.2.1 Préparation des échantillons

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique un prétraitement qui consiste à polir les échantillons. Cette opération de polissage a été effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante (80, 150, 220, 400, 600, 800, 1000, 1500 et 2000) afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétate d'ammonium, puis rincés avec l'eau distillée, puis on les sèche.

III.3.2.2 Préparation des solutions

a) Électrolyte

Dans ce travail nous avons utilisé un milieu corrosif d'acide chlorhydrique de concentration 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à (densité $d=1.119$, masse molaire $M=36.46\text{g/mol}$, pureté $P=36.5-38\%$) avec l'eau distillée.

Après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif choisi et la préparation de la solution corrosive, nous préparons des solutions (HCl +inhibiteur) à différents concentration d'inhibiteur (5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm).

- 0ppm 500 ml de la solution HCl (1M)
- 5ppm ajoutée 100 ml de l'inhibiteur dans 400 ml de la solution HCl (1M).
- 10ppm ajoutée 200 ml de l'inhibiteur dans 300 ml de la solution HCl (1M).
- 15ppm ajoutée 300 ml de l'inhibiteur dans 200 ml de la solution HCl (1M).
- 20ppm ajoutée 400 ml de l'inhibiteur dans 100 ml de la solution HCl (1M).
- 25ppm 500 ml de l'inhibiteur pure.

III.3.3 Appareillage

a) Méthode de la mesure gravimétrique

Cette méthode dont le dispositif est représenté par la **figure (III.6)** nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons
- Bêchers de 500 ml
- Balance de précision
- Fil en nylon
- brosse à dent souple.

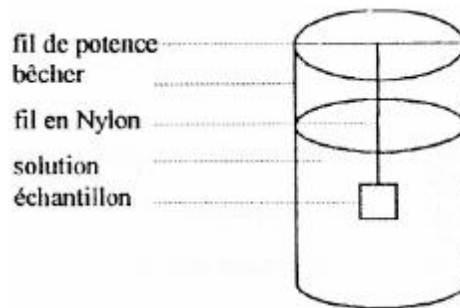


Figure III.6: Dispositif Expérimental de la technique de masse perdue.

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (concentration).

L'échantillon a été suspendu dans un béccher contenant **500 ml** de l'électrolyte. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de **0 ppm** à **25 ppm**. La durée de l'immersion a été fixée à 28 jours pour tous les tests. Après chaque période de test choisie (7j, 14j, 21j, 28j), l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une lavette à vaisselle. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

b) Méthode potentiostatique

Nos essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type **VSP-300** associé au logiciel «**EC-Lab**» piloté par un micro-ordinateur, connecté à une cellule à trois électrodes fabriquées en verre et possédant une contenance de 10ml. Les électrodes utilisées sont : une électrode à calomel saturé (SCE) comme électrode de référence, une contre électrode de platine et l'électrode de travail (l'échantillon).

Les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de **-800 à -200 mV vs ECS**, avec une vitesse de balayage de **1mv/s** et une vitesse d'agitation de **370 RPM**. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine.

Cellule électrochimique

Les tests électrochimiques ont été mise en œuvre dans une cellule à double paroi en verre de forme cylindrique. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, elle est surmontée d'un couvercle rodé, ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE

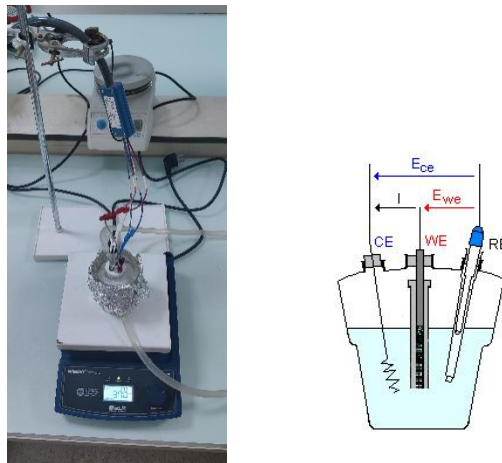


Figure III.7 : Cellule électrochimique à 3 électrodes

Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) schématisée par la séquence électrochimique (**Figure III.8**), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Celle-ci présente un potentiel de $E=0,241\text{V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène à 25°C .

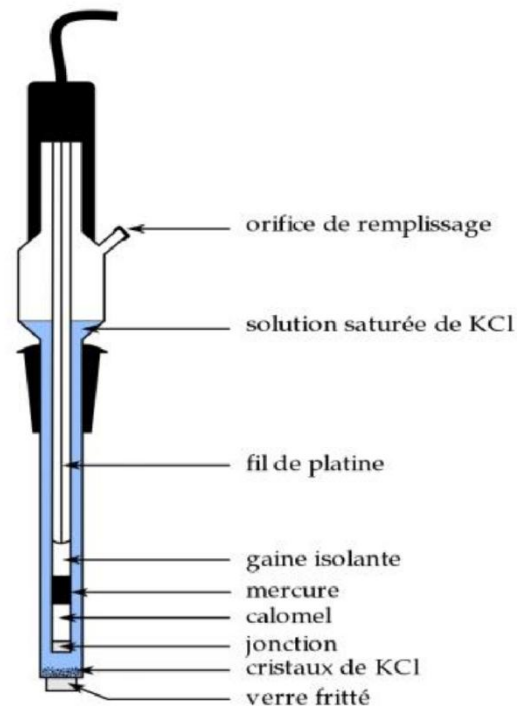


Figure III.8 : Electrode au calomel saturé

Electrode de travail

Dans cette étude notre électrode de travail est un acier au carbone XC70, la surface métallique est assurée par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon, par la suite nous l'avons enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 1 cm^2 (Figure III.9)

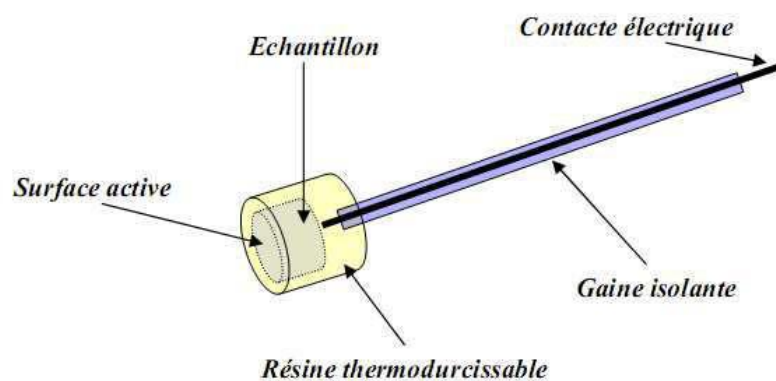


Figure III.9 : Schéma de l'électrode de travail

Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre électrode (C.E) est une plaque de platine polie de **1cm²** de surface, son rôle est assurer le passage du courant électronique dans la cellule électrochimique.

Bibliographie

1. (2015):14, HULTI corrosion handbook.
2. Tajudeen, Asimi, F. A. Akanfe, and A. Adebayo Masaudat. "Waste To Wealth: A Case Study Of Chemical Conversion Of Carbide Waste To Laboratory Chemicals." *Technology (ICONSEET)* **4.25 (2019): 191-196.**
3. Lebrini, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Diss. Lille 1, 2005.
4. ASTM, D. "792, Annual book of ASTM standards. 8.02." Conshohocken, PA: American Soc. Te 2004.
5. TOUHAMI Lanez la corrosion et protection contre la corrosion université d'ouargla, 2001/2002.
6. (2015):14, HULTI corrosion handbook.
7. E .L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The.
8. A.D.MERCER., «Testing techniques in corrosion inhibition», 6e Symposium européen.
9. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed.
10. A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5th European Symposium on.
11. F.BENTISS.M.LEBRINI, M.Largance, corrosion,2005.

Chapitre IV

Résultats

expérimentaux et

discussions

IV. 1 Introduction

Ce chapitre est concentré principalement sur l'étude expérimentale et l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de mercaptobenzotriazole (MBT) contre la corrosion d'un acier au carbone XC70. Afin de réaliser cette étude, nous avons fait appel aux méthodes non électrochimiques notamment la gravimétrie (la mesure de perte de masse) qui est une méthode ancienne de mesure directe et les méthodes électrochimiques : les courbes de polarisation de Tafel et, afin d'extraire les paramètres électrochimiques pour mieux comprendre le processus qui peut se produire à l'interface entre le métal et l'inhibiteur synthétisé.

IV. 2 Etude gravimétrique

Dans cette première partie d'étude nous avons effectué des mesures par la méthode gravimétrique qui présente l'avantage d'être plus ou moins simple et ne nécessite pas un appareillage important. Elle est considérée la première approche pour l'évaluation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur synthétisé contre la corrosion de l'acier XC70 en milieu acide chlorhydrique 1M dans certain temps d'immersion à différentes concentrations et à température ambiante.

IV.2.1 Influence de la concentration de l'inhibiteur du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice

L'effet du temps d'immersion et de la concentration a été testé par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M à une température ambiante, à l'air atmosphérique, à différents temps d'immersion dans un intervalle de 28 jours qui a été examiné et considéré comme le meilleur temps d'immersion (qui donne la meilleure vitesse de corrosion), en présence de l'inhibiteur synthétisé mercaptobenzotriazole (MBT) à un gradient de concentration croissante (5, 10, 15, 20 et 25 ppm) à T ambiante sans agitation de la solution. Le tableau (IV.1) suivant regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations et sur différentes périodes.

Tableau IV.1 : Résultats de test d'immersion de l'acier au carbone X70 dans une solution de différente concentration

| temps | Concentration (ppm) | Perte de masse (g) | Vitesse corrosion (mm/jours) | Taux d'inhibition | L'efficacité inhibitrice % |
|-------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1 | 0 | $6.5 \cdot 10^{-3}$ | 17,98 | 00 | / |
| | 5 | $5.5 \cdot 10^{-3}$ | 16,78 | 0,0667 | 6,67 |
| | 10 | $3.3 \cdot 10^{-3}$ | 9,502 | 0,4715 | 47,15 |
| | 15 | $2.6 \cdot 10^{-3}$ | 7,545 | 0,5803 | 58,03 |
| | 20 | $1.6 \cdot 10^{-3}$ | 4,909 | 0,7269 | 72,69 |
| | 25 | $6 \cdot 10^{-4}$ | 1,806 | 0,8995 | 89,95 |
| | 7 | 0 | 0.0345 | 13,63 | / |
| 5 | | 0.0286 | 12,48 | 0,0843 | 8,43 |
| 10 | | 0.0243 | 9,996 | 0,2666 | 26,66 |
| 15 | | 0.0218 | 9,037 | 0,3369 | 33,69 |
| 20 | | 0.0164 | 7,189 | 0,4725 | 47,25 |
| 25 | | 0.0144 | 6,193 | 0,5456 | 54,56 |
| 14 | | 0 | 0.0585 | 11,58 | / |
| | 5 | 0.0532 | 11,56 | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | 0,172 |
| | 10 | 0.0510 | 10,40 | 0,1018 | 10,18 |
| | 15 | 0.0379 | 7,856 | 0,3609 | 36,09 |
| | 20 | 0.0374 | 7,197 | 0,3784 | 37,84 |
| | 25 | 0.0278 | 5,978 | 0,4837 | 48,37 |
| | 21 | 0 | 0.0868 | 11,43 | / |
| 5 | | 0.0775 | 11,22 | 0,0183 | 1,83 |
| 10 | | 0.0698 | 9,571 | 0,1626 | 16,26 |
| 15 | | 0.0678 | 9,369 | 0,1803 | 18,03 |
| 20 | | 0.0634 | 9,263 | 0,1895 | 18,95 |
| 25 | | 0.0557 | 7,986 | 0,3013 | 30,13 |
| 28 | | 0 | 0.117 | 11,99 | / |
| | 5 | 0.110 | 11,58 | 0,0341 | 3,41 |
| | 10 | 0.102 | 10,40 | 0,1326 | 13,26 |
| | 15 | 0.096 | 10,01 | 0,1651 | 16,51 |
| | 20 | 0.094 | 10,16 | 0,1526 | 15,26 |
| | 25 | 0.0796 | 8,559 | 0,2861 | 28,61 |

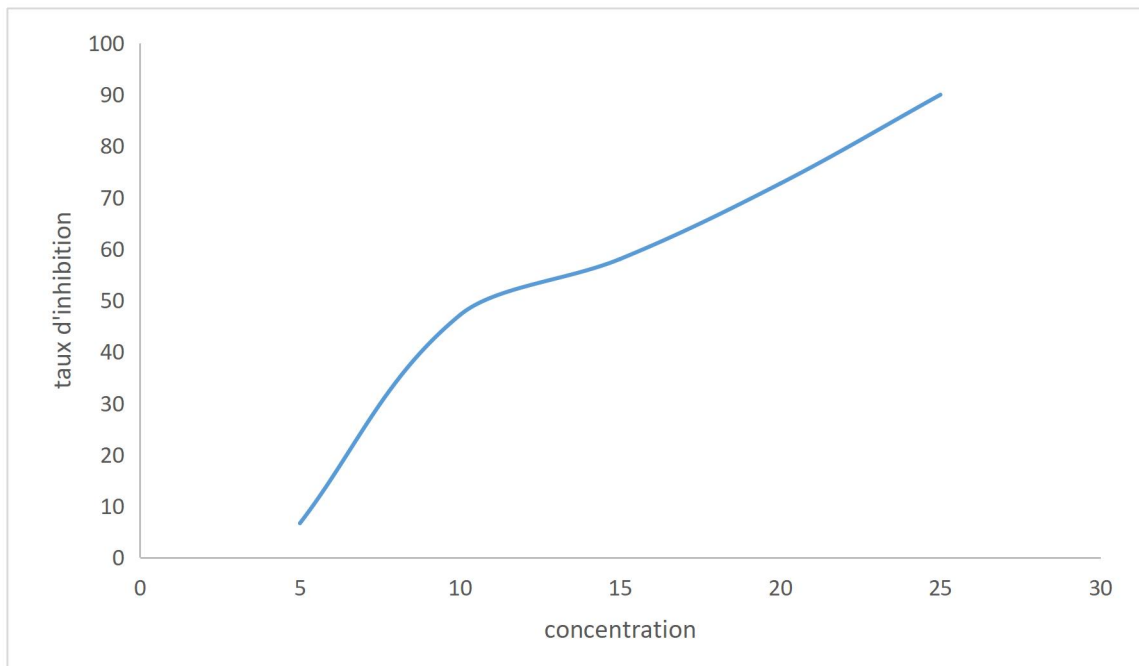


Figure IV.1 : Evolution du taux d'inhibition de l'acier au carbone XC70 en fonction de la concentration dans la solution électrolyte

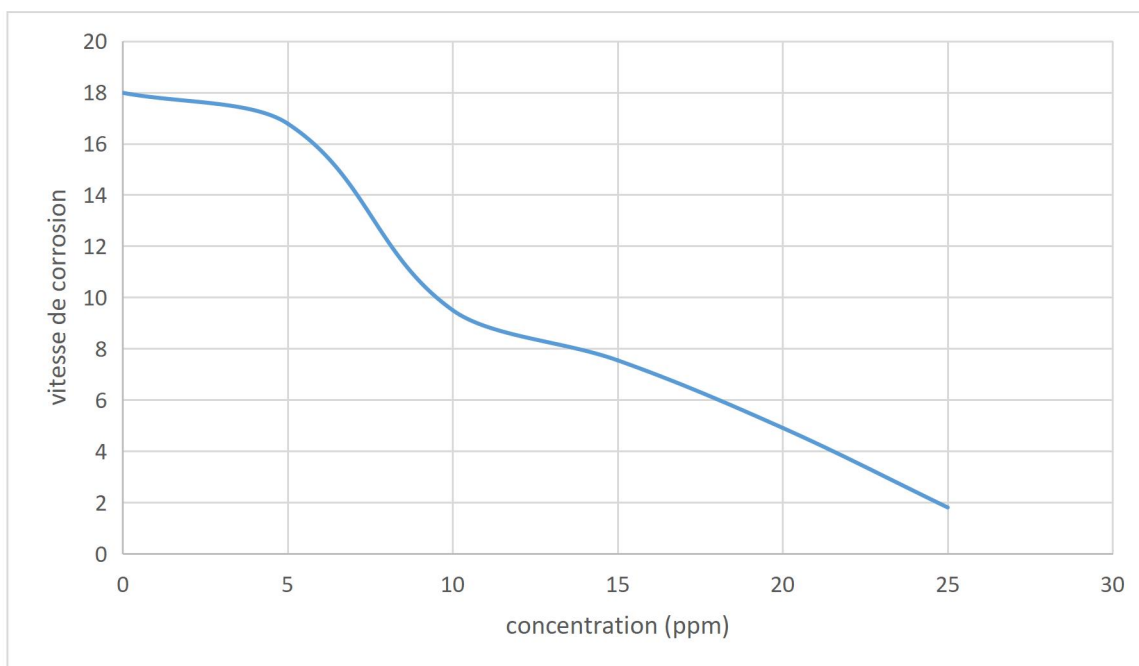


Figure IV.2 : l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de concentration

- Une lecture attentive du tableau (IV.1) permet à remarquer que le taux de d'inhibition et l'efficacité inhibitrice **EI (%)** augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur qui atteint une valeur maximale de **89.95%** au premier jour à la concentration de **(25ppm)**, tandis que la vitesse de corrosion de l'acier est très élevé pendant les premiers jours d'exposition puis elle diminue

progressivement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et le temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche noir protectrice adsorbée à la surface du métal diminue la dissolution du ce dernier, cette couche noire en peut éliminer par un simple grattage.

- L'efficacité inhibitrice croissant avec l'augmentation la concentration suggère que cet inhibiteur s'adsorbe de plus en plus à la surface et couvre les sites actifs de la surface du métal et induit donc la formation d'une barrière qui réduit la réactivité du métal.
- D'autre auteurs Shriver et Ishtiaque ont expliqué que diminution de l'inhibition après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le Fer et l'inhibiteur ligand. (1) (2)
- A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'inhibiteur MBT présente de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier XC70.

IV. 3 Etude électrochimique

L'utilisation de la méthode gravimétrique n'est pas suffisante pour identifier et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et d'inhibition, par conséquent la nécessité d'autres méthodes électrochimiques sera indispensable pour l'approche et la bonne compréhension et interprétation de ce phénomène.

IV.3.1 Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'électrode de travail est un cube d'acier XC70 raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une certaine surface. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit avant chaque essai, un polissage suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavage par l'eau distillée et séchage à l'air libre.

IV.3.2 Les courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier XC70 dans un milieu d'acide HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations à 25°C et après certaine durée d'immersion sont présentées sur les figures ci-dessous.

- **Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC70 dans un milieu de HCl en absence de l'inhibiteur (MBT) (HCl pure)**

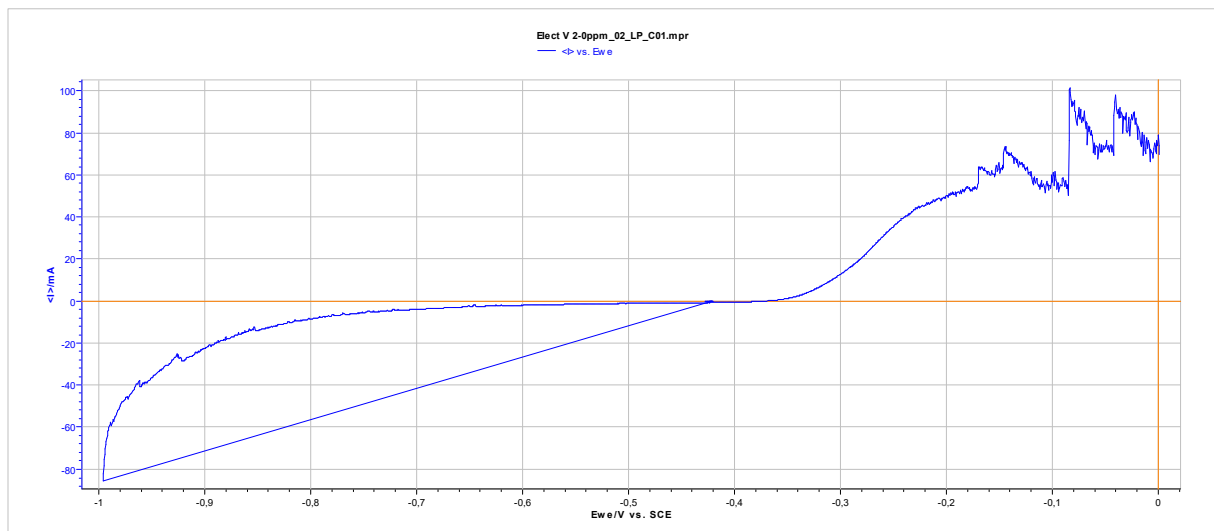


Figure IV.3 : courbe de polarisation $I = f(E)$ avec HCl pure (0ppm)

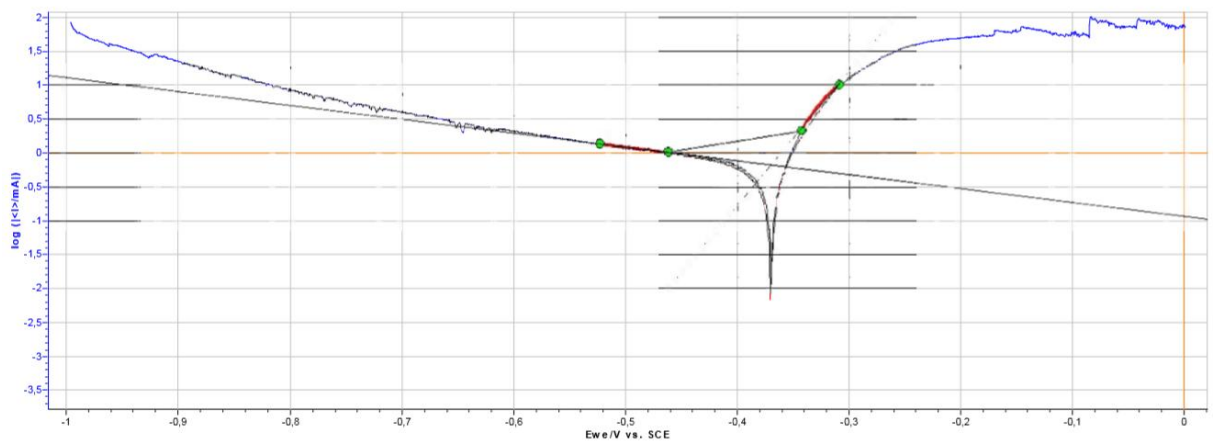


Figure IV.4 : courbe de Tafel avec HCl pure 1M (0ppm)

Tableau IV.2 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour 1M de HCl en absence d'inhibiteurs.

| | |
|-------------------|---------------------|
| E_{corr} | -370,278 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 654,752 μ A |
| β_c | 489,1 mV |
| β_a | 49,5 mV |
| Taux de corrosion | 7,685 1 mmpy |

- Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC70 dans un milieu de HCl en présence de l'inhibiteur (MBT)

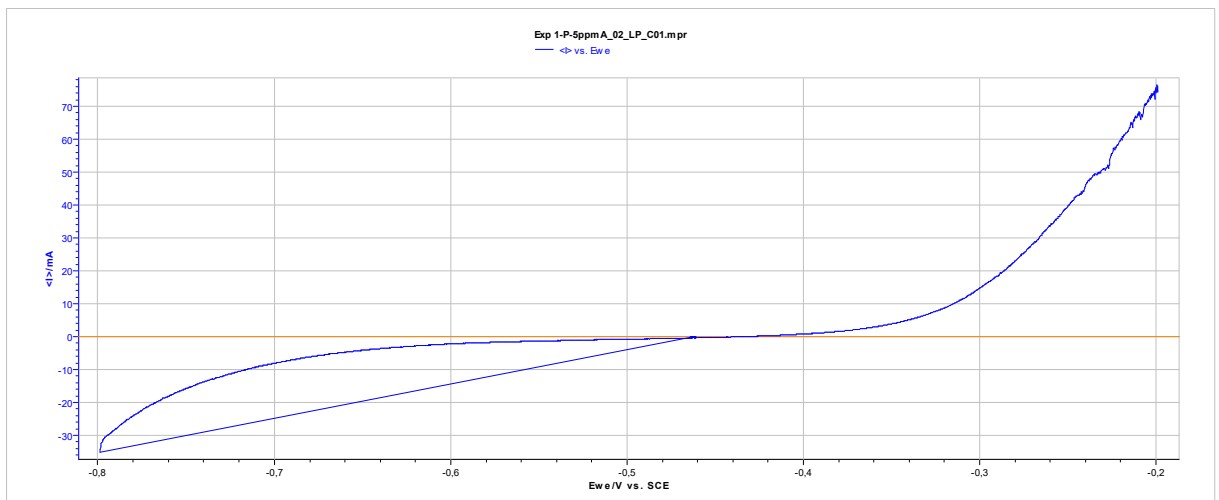


Figure IV.5 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 5ppm de MBT

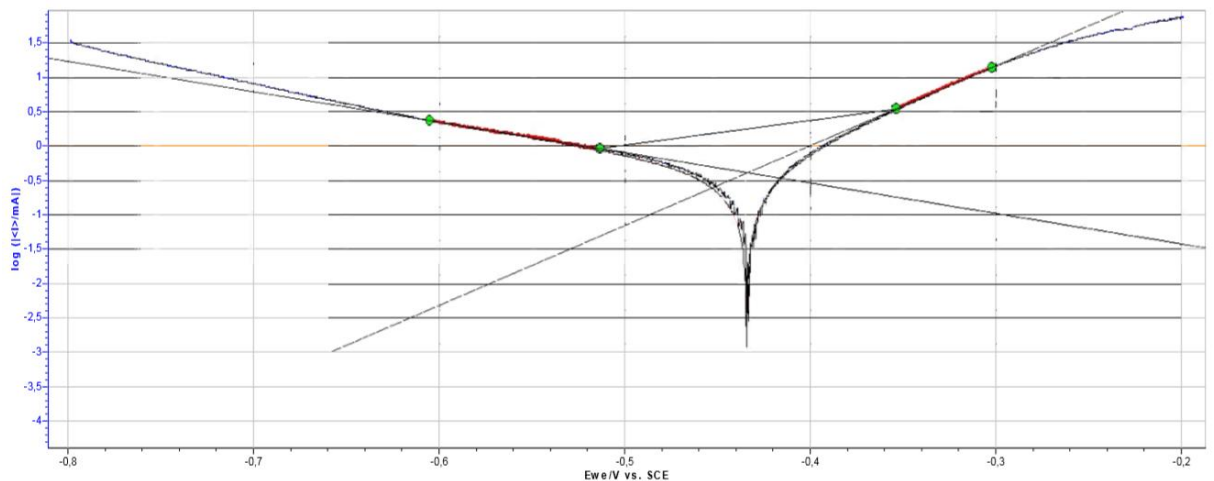


Figure IV.6 : courbe de TAFEL avec 5ppm de MBT

Tableau IV.3 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 5 ppm d'inhibiteurs.

| | |
|------------------------------|---------------------|
| E_{corr} | -434,602 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 407,306 μ A |
| Bc | 224,9 mV |
| Ba | 86,0 mV |
| Taux de corrosion | 4,780 72 mmpy |

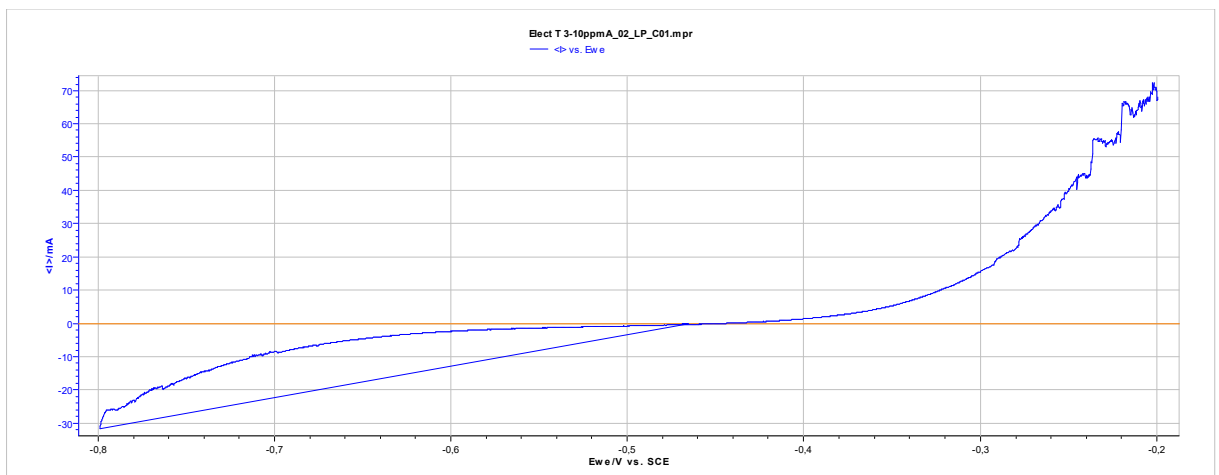


Figure IV.7 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 10 ppm de MBT

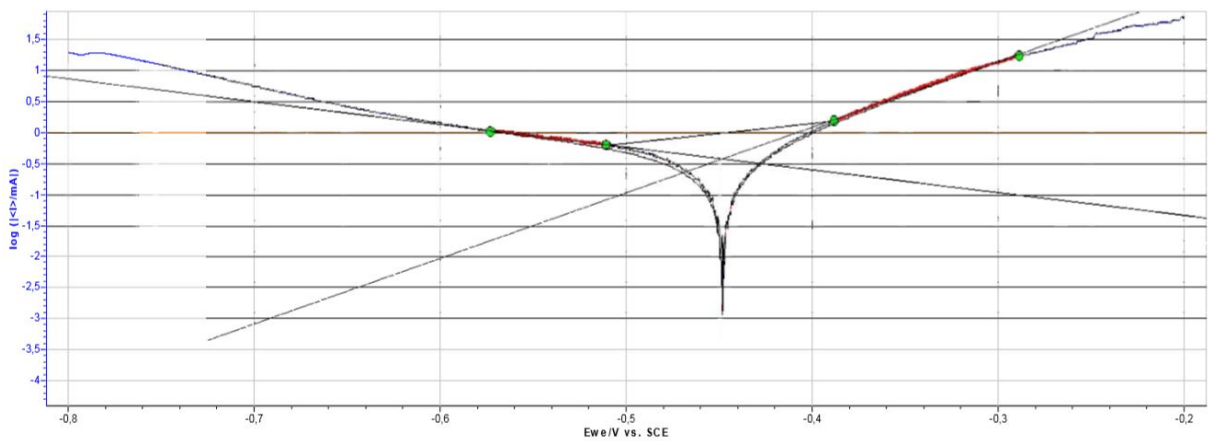


Figure IV.8 : courbe de TAFEL avec 10 ppm de MBT

Tableau IV.4 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 10 ppm d'inhibiteurs.

| | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| E_{corr} | -448,306 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 378,167 μA |
| Bc | 274,0 mV |
| Ba | 94,3 mV |
| Taux de corrosion | 4,4387 mmpy |

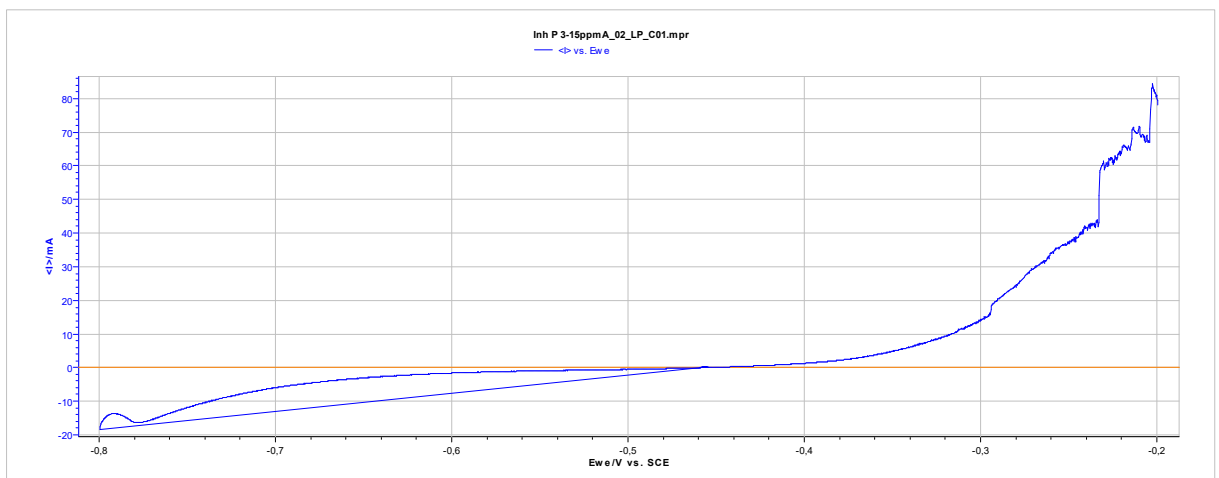


Figure IV.9: courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 15 ppm de MBT

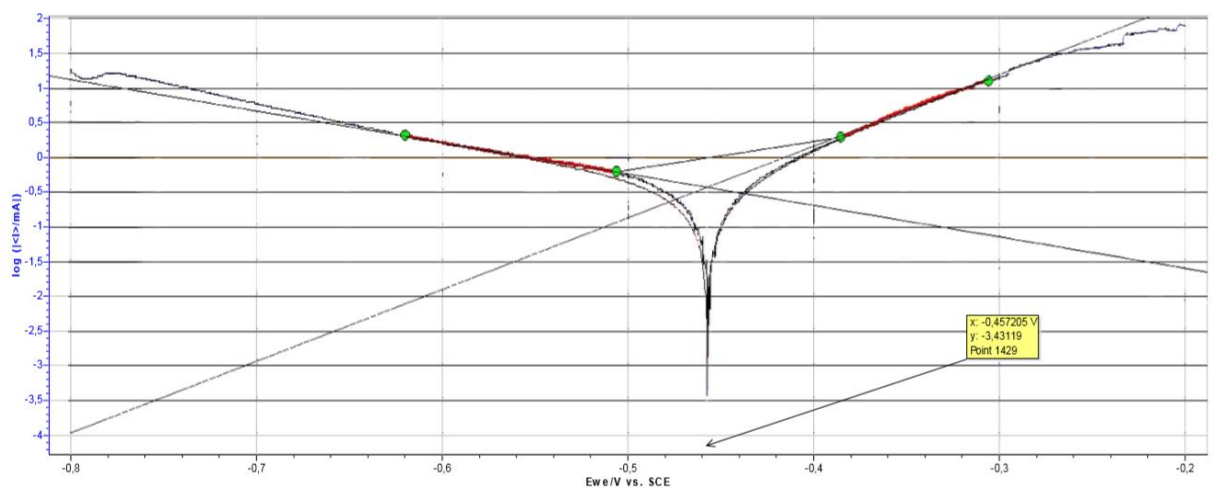


Figure IV.10 : courbe de TAFEL avec 15 ppm de MBT

Tableau IV.5 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 15 ppm d'inhibiteurs.

| | |
|--------------------------|---------------------|
| E_{corr} | -457,158 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 366,346 μ A |
| B_c | 221,5 mV |
| B_a | 96,9 mV |
| Taux de corrosion | 4,299 96 mmpy |

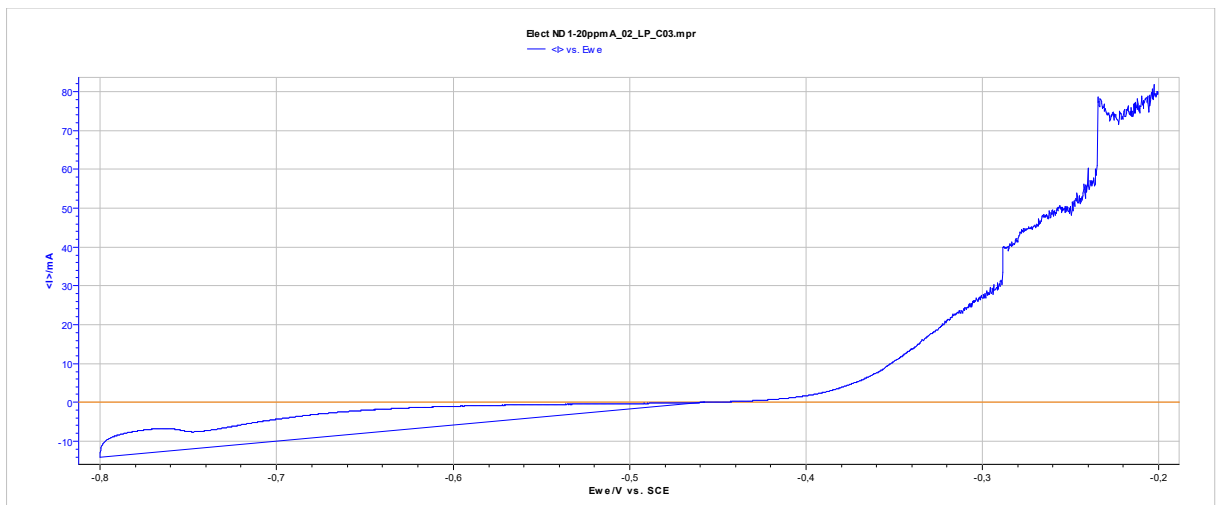


Figure IV.11 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 20 ppm de MBT

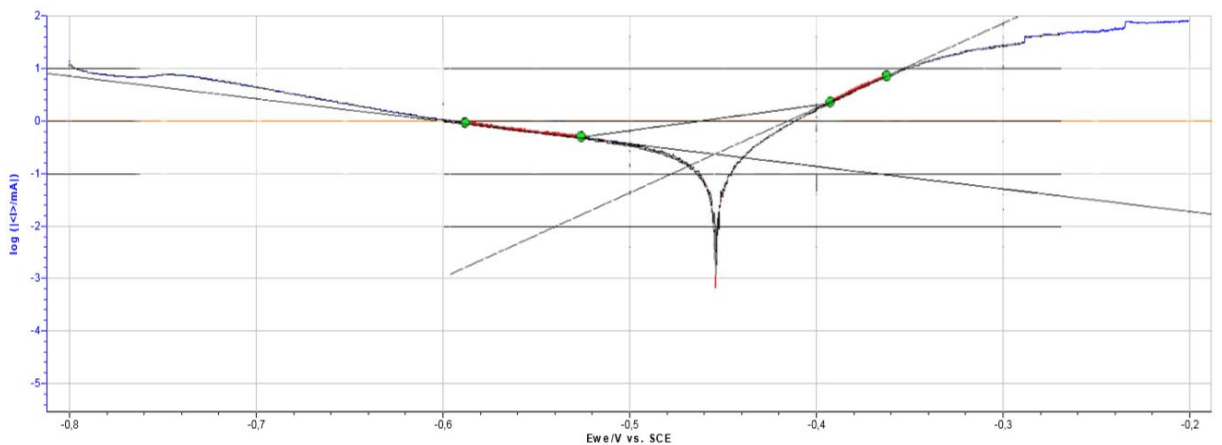


Figure IV.12 : courbe de TAFEL avec 20 ppm de MBT

Tableau IV.6 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 20 ppm d'inhibiteurs.

| | |
|------------------------------|---------------------|
| E_{corr} | -454,050 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 237,704 μ A |
| Bc | 233,0 mV |
| Ba | 61,8 mV |
| Taux de corrosion | 2,790 63 mmpy |

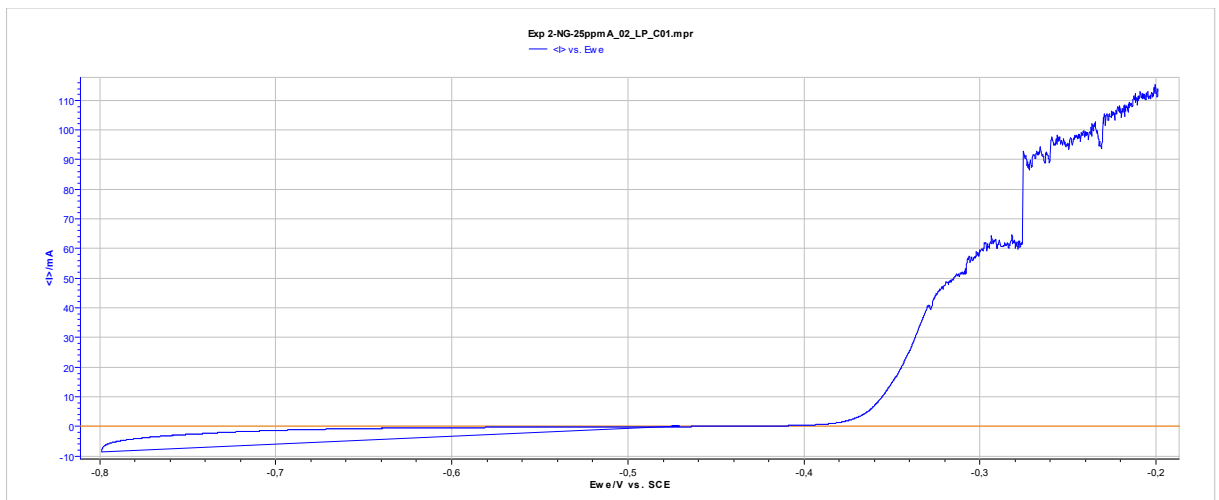


Figure IV.13 : courbe de polarisation $I=f(E)$ avec 25 ppm de MBT

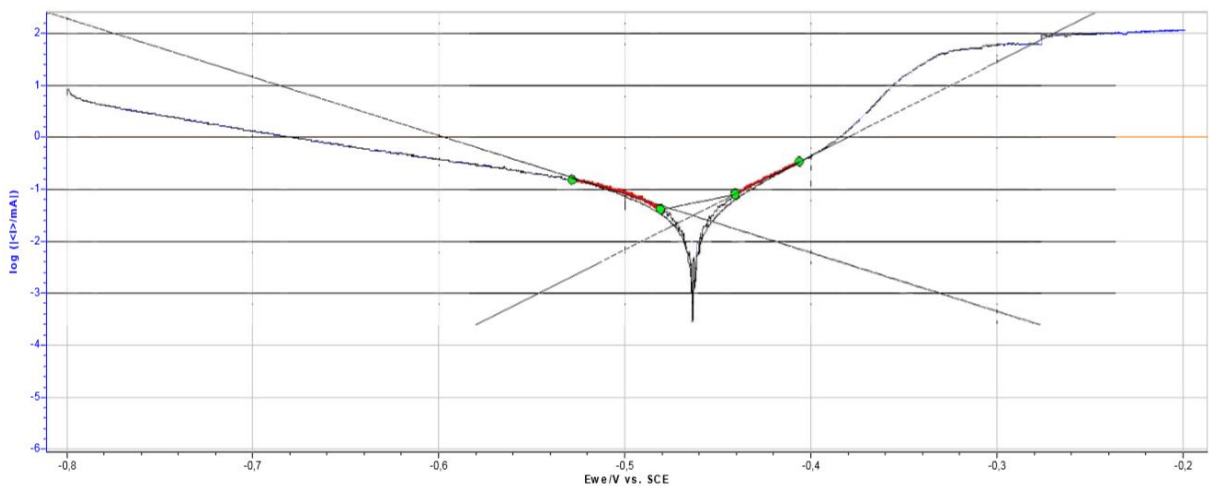


Figure IV.14 : courbe de TAFEL avec 25 ppm de MBT

Tableau IV.7 : valeurs du paramètre électrochimique obtenu pour concentration de 25 ppm d'inhibiteurs.

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| E_{corr} | -463,491 mV vs. Ref |
| I_{corr} | 31,124 μ A |
| β_c | 88,8 mV |
| β_a | 55,4 mV |
| Taux de corrosion | 0,365 315 mmpy |

Le tableau (IV.8) suivant présente les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les potentiels de corrosion (E_{corr}), les pentes cathodiques et anodiques (β_a et β_c) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI%) du composé organique

Tableau IV.8 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations à 25°C

| C (ppm) | E_{corr}(mV) | i_{corr}(μA/cm²) | β_a (mV) | β_c (mV) | V_{corr} (mm/an) | EI(%) |
|----------------|-----------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| 0 | -370,278 | 654,752 | 49,5 | 489,1 | $4,38 \cdot 10^{-5}$ | / |
| 5 | -434,602 | 407,306 | 86,0 | 224,9 | $2,72 \cdot 10^{-5}$ | 37,79 |
| 10 | -448,306 | 378,167 | 94,3 | 274,0 | $2,53 \cdot 10^{-5}$ | 42,24 |
| 15 | -457,158 | 366,346 | 96,9 | 221,5 | $2,45 \cdot 10^{-5}$ | 44,04 |
| 20 | -454,050 | 237,704 | 61,8 | 233,0 | $1,59 \cdot 10^{-5}$ | 63,69 |
| 25 | -463,491 | 31,124 | 55,4 | 88,8 | $2,08 \cdot 10^{-6}$ | 95,24 |

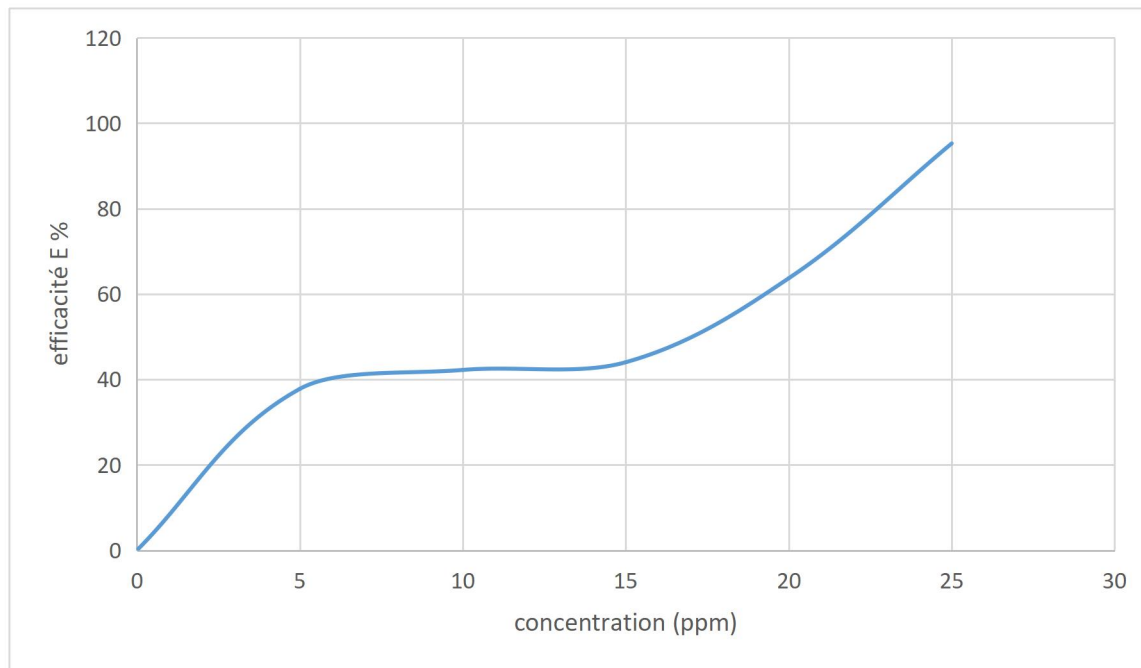


Figure IV.15 : La variation de l'efficacité (E%) en fonction de la concentration d'inhibiteur MBT

D'après les courbe de polarisation obtenue et le tableau (IV.8) on remarque que :

- La densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue petit à petit avec l'augmentation de la concentration du composé inhibiteur et cette diminution est due à l'adsorption de l'inhibiteurs sur l'interface métal / acide (1).
- L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de **95,24%** pour une concentration **25ppm**.
- La grande différence entre les valeurs de β_a et β_c indique que l'inhibiteur est de nature cathodique.
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation confirme aussi l'effet inhibitrice positif du composé synthétisé sur l'acier ce qui prouve la bonne concordance avec les résultats gravimétriques obtenus précédemment.

Bibliographie

1. Hussin, M. Hazwan, et al. "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution." *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016): S616-S624.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'efficacité inhibitrice du composé organique mercaptobenzotriazole sur la corrosion de l'acier au carbone XC70 dans milieu de l'acide chlorhydrique 1M.

Cette étude a été effectuée à différentes concentrations de l'inhibiteur (0 ppm à 25ppm) afin d'examiner l'influence de cette dernière sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu chlorhydrique seul sans l'ajout d'inhibiteur (0 ppm) et après l'ajout d'inhibiteur à différentes concentrations, ainsi que l'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

D'après les résultats obtenus on a remarqué que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et du temps d'immersion cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal diminue la dissolution de ce dernier.

A partir de les mesures électrochimiques la détermination des paramètres cinétiques i_{corr} , E_{corr} , β_a et β_c , lors de la corrosion d'un acier, peut s'effectuer expérimentalement en traçant le logarithme de la densité de courant en fonction de la surtension, et on doit déterminer le potentiel de stabilisation de l'acier dans le milieu corrosif, les droites de Tafel sont ensuite obtenus lorsque la relation entre le logarithme de (I) et la surtension est linéaire.

Selon les résultats obtenus l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur. Les courbes de polarisation, montrent que l'inhibiteur MBT est un inhibiteur cathodique.

D'après l'étude gravimétrique, l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur de 89,95% en présence de MBT.

Dans le cas de l'étude de polarisation, l'efficacité inhibitrice maximale est de 95,24%.

En fin le MBT est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration.

عنوان المذكرة : التثبيط العضوي لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الهيدروكلوري بواسطة أسيتات الأمونيوم

اللقب : بن موسى بوزيدي الاسم : امينة خيرة, نور الهدى المؤطر : بوتسونة.ن

يمثل هذا العمل دراسة فيزيائية كيميائية لتثبيط تآكل الفولاذ الخفيف (XC70) في وسط حمض الهيدروكلوريك 1mol/L باستخدام مركب عضوي (Mercaprobentriazole) مصنف MBT.

لدراسة العمل المثبط لهذا المركب على تآكل الفولاذ، استخدمنا مقاييس فقدان الوزن، والمقاييس الكهروكيميائية التي تقدم منحنيات الاستقطاب ومنحنيات تافل.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الطرق أن MBT يمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ XC70 في 1M HCl تصل فعاليته الى 94,24%. العديد من البارامترات لها تأثير على الكفاءة المثبطة، وهي: وقت التركيز والغمر

الكلمات المفتاحية : التآكل , الفولاذ , التثبيط, HCl,

Memory tite : Organic inhibition of corrosion of XC70 carbon steel in hydrochloric medium by ammonium acetate

Name: BENMOUSSA,BOUZIDI First name :Amina, Nour Directed by : BOUTASSOUNA .N

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 electrochemical measures which present the polarization curves and the Tafel curves. The results obtained by the methods show that MBT effectively inhibits corrosion of XC70 steel in HCl 1M it's efficiency reaches up to 94,24%. Several parameters have an influence on inhibitory efficiency, namely: concentration and immersion time.

Keys words : corosion, 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: BENMOUSSA,BOUZIDI Prénom : Amina, Nour Encadreur: BOUTASSOUNA .N

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 électrochimiques qui présentent les courbes de polarisation et les courbes de Tafel.

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 94,24%. Plusieurs paramètres ont une influence sur l'efficacité inhibitrice à savoir : la concentration et le temps d'immersion

Mots clés : acier, corrosion, inhibiteur, HCl.