

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## *Mémoire de MASTER*

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie inorganique

*Par:*  
*Kendour Hizia*

### THEME

---

*Etude de l'influence de certains composés inorganique sur la corrosion  
de l'acier au carbone X70 en milieux acides de décapage*

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de:*

<i>Mr. Ferhat Mahmoud</i>	M.C. (B)	<i>président</i>
<i>Melle. Hamdi Fatima. Z</i>	M.A. (A)	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Sebiane Sofiane</i>	M.A. (A)	<i>Encadreur</i>

*Année universitaire 2015/2016*

## **Remerciements**

Avant toute chose, Nous remercierons **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Mr S. SEBIANE** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, mon encadreur pour sa disponibilité, sa confiance, sa rigueur, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par **Mr. Ferhat Mahmoud**, (M.C.B) à l'UAT de Laghouat, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à **Melle. Hamdi Fatima. Z** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier **Mr. Zerdoumi Réda**, (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, membre de jury, pour sa disponibilité à examiner et à juger ce travail.

Aux enseignants et personnels de département de sciences de la matière de Laghouat

J'ai une pensée pour l'ensemble de mes ami(e)s, de mes connaissances et de celles et ceux dont le nom ne figure pas sur ces pages.



# *DEDICACE*

*Tant de fois avais -je pensé à vous offrir quelques choses  
en signe de reconnaissance pour tout ce que vous avez  
consenti rien que de  
pour me voir réussir, cette fois c'est l'occasion:*

*À ma mère et mon père chéris que  
je dédie ce travail.*

*Mon époux*

*Mes frères, mes sœurs et toute ma famille.*

*Tous mes amis et tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Fizia*

# *Liste des illustrations*

## LISTE DES ILLUSTRATIONS

### TABLEAUX

#### *Chapitre II*

<b>Tableau.I.1.</b> Composition en % atomique de l'acier XC70.....	21
--	----

#### *Chapitre III*

##### *Partie A*

<b>Tableau I.1.</b> Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X70 dans la solution acide HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à la concentration de 1N et à 25°C. ....	31
---	----

<b>Tableau II.1.</b> Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour l'acier X70 dans HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1N et à différentes températures.....	33
--	----

<b>Tableau IV.1.</b> Paramètres thermodynamiques d'activation $E_a$ ; $\Delta H_a^\circ$ et $\Delta S_a^\circ$ pour l'acier X70 dans les acide HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1N.....	36
---	----

##### *Partie B*

<b>Tableau I :</b> Variations de masse des échantillon à différentes temps d'immersion.....	41
---	----

<b>Tableau II</b> Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans les deux milieux acides.....	43
--	----

<b>Tableau III :</b> Evolution du pH des solutions traitées dans les deux milieux.....	45
--	----

<b>Tableau IV.</b> Variation de la vitesse de corrosion, de pH et de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans les deux milieux acides.....	47
--	----

<b>Tableau V.</b> Valeurs des coefficients d'adsorption $K_{ads}$ et de l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_{ads}$ pour dans les deux milieux.....	50
---	----

##### *Partie C*

<b>Tableau I.</b> Les molécules utilisées.....	57
--	----

## Les FIGURES

### *Chapitre I*

<b>Figure I.1</b> Causes des ruptures de pipelines en cours d'exploitation (1985-1995).....	3
<b>Figure I.2</b> Causes des ruptures de pipelines en cours d'exploitation (1971-2006).....	4
<b>Figure IV.1</b> Définition du potentiel de corrosion.....	7
<b>Figure IV.1.1</b> Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.....	8
<b>Figure VII.3.1</b> Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.....	13
<b>Figure VII.3.2</b> Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.....	13
<b>Figure VII.5.2.1.</b> Blocage des sites a) cathodiques et b) anodiques.....	15

### *Chapitre II*

<b>Fig.II.2.1</b> Schéma de l'électrode de travail.....	22
<b>Fig.II.3</b> Schéma du dispositif électrochimique utilisé.....	23
<b>Fig.II.4</b> Montage à trois électrodes.....	23
<b>Fig.II.5</b> (a) cellule de mesure, (b) électrode de référence, (c) contre électrode en platine.....	24
<b>Fig.II.6</b> Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.....	26
<b>Fig.II.7</b> Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique.....	27
<b>Figure III.4.4.1</b> Dispositif expérimental de la masse perdue.....	28

### *Chapitre III*

#### *Partie A*

<b>Figure I.1.</b> Courbes de polarisation de l'acier X70 dans un milieu sulfurique et nitrique à 1N et à 25°C.....	30
<b>Figure .2</b> Micrographies de l'acier X70 (X 200): b) dans l'acide sulfurique et c) dans l'acide nitrique.....	31
<b>Figure II.1.</b> Effet de température sur les courbes de polarisation globale.....	32

<b>Figure IV.1.a.</b> Droites d'Arrhenius pour l'acier X70 dans HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1N.....	35
<b>Figure IV.1.b.</b> Droites d'Arrhenius pour l'acier X70 dans HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N.....	36

### **Partie B**

<b>figure I.</b> Variation de la vitesse de corrosion et de pH en fonction de temps d'immersion dans les deux milieux acides.....	40
<b>Figure II.</b> La variation de conductivité en fonction de temps immersion.....	41
<b>Figure II.1.</b> Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration.....	42
<b>Figure II.2.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des concentrations.....	42
<b>Figure III</b> la variation de pH en fonction de la concentration des anions ajoutés.....	44
<b>Figure III.1</b> la variation de la conductivité en fonction de la concentration des anions ajoutés.....	45
<b>figure IV.</b> Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans les deux milieux acides.....	46
<b>Figure VI.1</b> Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des concentrations.....	46
<b>figure IV.2.</b> Variation de la pH en fonction de concentration dans les deux milieux acides.....	48
<b>FigureV</b> Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les anions PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> et WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> dans HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1N.....	49
<b>Figure .V.1</b> Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les anions PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> et WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> dans HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1N.....	50

### **Partie C**

<b>Figure I.</b> Interface du logiciel «Matériaux Studio v5.5 ».....	55
<b>Figure II.</b> Courbes d'optimisation des énergies de molécules étudiées : C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa et C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> avant leur adsorption sur la surface du plan (110) .....	57
<b>Figure III</b> Distribution des différentes énergies pour les molécules étudiées: rouge de méthyle et alcaline Blue.....	58

# *Sommaire*

**Remerciement****Dédicace****Liste des illustrations**

	Page
INTRODUCTION.....	1
<b>CHAPITRE I : Notions théoriques sur la corrosion et la protection des métaux</b>	
Introduction.....	3
<b>I.</b> Statistiques sur les causes d'accidents des canalisations en aciers.....	3
<b>II.</b> Evolution des aciers pour tubes de transport dans l'industrie pétrolière.....	4
<b>III.</b> Corrosion des métaux.....	5
<b>III.1.</b> Définition de la corrosion.....	5
<b>IV.</b> Nature électrochimique de la corrosion.....	6
<b>IV.1.</b> Le contrôle électrochimique de la corrosion.....	8
<b>V.</b> Relation courant-potentiel.....	9
<b>V.1.</b> Méthode des droites de Tafel.....	9
<b>V.2.</b> Méthode de la résistance de polarisation linéaire.....	10
<b>VI.</b> Les facteurs influençant la corrosion.....	11
<b>VII.</b> Protection et lutte contre la corrosion.....	12
<b>VII.1.</b> Généralités.....	12
<b>VII.2.</b> Catégories d'aciers et domaines d'emploi.....	12
<b>VII.3.</b> Protection par la géométrie des pièces.....	13
<b>VII.4.</b> Utilisation de revêtements.....	13
<b>VII.4.1.</b> Les revêtements métalliques.....	13
<b>VII.4.2.</b> VII.4.2. Les revêtements organiques.....	14
<b>VII.5.</b> Emploi d'inhibiteurs de corrosion.....	14
<b>VII.5.1.</b> Définition.....	14
<b>VII.5.2.</b> Classe et nature des inhibiteurs.....	15
<b>VIII.</b> Mécanismes d'inhibition.....	16
<b>VIII.1.</b> Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique.....	17
<b>VIII.2.</b> Efficacité inhibitrice ( <i>EI</i> ).....	17

<b>VIII.3.</b>	Isothermes d'adsorption.....	18
	Référence.....	19

## Chapitre II

### Dispositifs expérimentaux, milieux et méthodes

	Introduction.....	21
<b>I.</b>	Matériau et milieux d'étude.....	21
<b>I.1.</b>	Matériau.....	21
<b>II.2.</b>	Elaboration de l'électrode de travail.....	21
<b>II.3.</b>	Milieux d'étude et produits utilisés.....	22
<b>III.</b>	Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion.....	22
<b>III.1</b>	Microscopie optique.....	22
<b>III.2</b>	Chaine électrochimique.....	23
<b>III.3</b>	Cellule à trois électrodes.....	23
<b>III.4</b>	Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	24
<b>III.4.1</b>	Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion....	25
<b>III.4.1.1.</b>	Avantages et limites de la technique .....	25
<b>III.4.2.</b>	Tracé des courbes stationnaires intensités potentiel.....	25
<b>III.4.2.1.</b>	Avantage et inconvénients de la technique.....	26
<b>III.4.3.</b>	Mesure de la résistance de polarisation linéaire.....	27
<b>III.4.3.1.</b>	Avantage et inconvénients de la méthode.....	27
<b>III.4.4.</b>	Technique de la masse perdue.....	27
	<b>Référence</b> .....	29

## Chapitre III

### Résultats et interprétations

#### Partie A

<b>I.</b>	Comportement électrochimique de l'acier X70 en milieux acides sulfurique et nitrique à 1N et à 25°C.....	30
<b>I.1</b>	Etude comparative .....	30
<b>II.</b>	Etude détaillée de l'effet de la température sur la tenue à la corrosion de l'acier X70 dans les différents milieux acides à la concentration de 1N.....	32
<b>III.</b>	Réaction mises en jeu lors du processus de corrosion.....	33
<b>IV.</b>	Détermination des paramètres thermodynamiques d'activation.....	35
<b>V.</b>	Synthèse de la partie (A).....	37

Référence.....	38
----------------	----

### Partie B

<b>I.</b>	Influence de temps d'immersion sur la cinétique d'oxydation de l'acier.....	40
<b>II.</b>	Effet d'addition des anions $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{WO}_4^{2-}$ sur le comportement de l'acier dans les deux milieux acides.....	41
<b>III.</b>	Effet d'addition des anions $\text{PO}_4^{-3}$ , $\text{WO}_4^{-2}$ et $\text{MoO}_4^{-2}$ sur la variation de pH et de la conductivité des deux solutions acides corrosifs .....	44
<b>IV.</b>	Effet d'addition des composés organiques sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 dans les deux milieux acides.....	46
<b>V.</b>	Isotherme d'adsorption.....	48
<b>VI.</b>	Synthèse de la partie (B).....	51
	Références.....	52

### Partie C

<b>I.</b>	Calcul de l'énergie d'adsorption par simulation.....	53
<b>II.</b>	Matériel et méthode.....	54
<b>II.1.</b>	Logiciel utilisé.....	54
<b>II.2.</b>	Détection des sites d'adsorption sur un substrat (Principe de calcul).....	55
<b>II.3.</b>	Les Champs de force (Force Fields).....	55
<b>III.</b>	Avantages de la méthode.....	55
<b>IV.</b>	L'expression de l'énergie.....	56
<b>V.</b>	Procédures expérimentales de la simulation.....	57
<b>VI.</b>	Synthèse de la partie (C).....	59
	Références.....	60

<b>Conclusion générale</b> .....	61
----------------------------------	----

# *Introduction générale*

### INTRODUCTION

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier est grandement répandue, bien qu'une large gamme d'alliages soit disponible et permette d'adapter les matériaux à des usages spécifiques. Il est important de signaler que le coût compétitif de l'acier est un facteur important qui encourage son utilisation et ce, au détriment d'autres matériaux tels que l'aluminium et l'acier inoxydable. Cependant, l'acier doux est un alliage qui est susceptible d'être dégradé par les phénomènes de corrosion, lesquels ont de fâcheuses conséquences sur le plan économique (coûts d'intervention colossaux, consommation de produits métallurgiques, des unités industrielles). Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier, subissent des altérations de leurs propriétés mécaniques et chimiques initiales, conduisant à des conséquences catastrophiques.

Les matériaux étant appelés à subir des traitements tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de traces de sels ou d'oxydes. Afin de débarrasser la surface métallique de ces dépôts indésirables (rouille), les pièces métalliques sont immergées dans des bains de décapage, dans lesquels l'attaque acide entraîne aussi bien la dissolution des dépôts que celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal ainsi que la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion sont généralement ajoutés au bain de traitement.

Le développement des inhibiteurs de corrosion des aciers, dans les milieux aqueux et particulièrement dans les solutions acides inorganiques, a suscité depuis de nombreuses années et jusqu'à ce jour, un intérêt considérable de la part aussi bien des chercheurs que des industriels. Le challenge étant d'augmenter au maximum l'efficacité inhibitrice des composés et de diversifier les formulations d'inhibiteurs.

Nous avons envisagé dans la présente investigation d'étudier l'effet d'addition d'une série d'anions sur la résistance à la corrosion de l'acier X70, dans deux solutions d'acides de décapage, à différentes températures et à la même normalité.

Ce mémoire se décline en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique se référant différents points abordés lors de ce travail en l'occurrence: la corrosion des aciers par les acides de décapage, l'influence de certains paramètres (température, concentration, espèces présentes en

solution etc...); les principales méthodes de protection contre la corrosion, en mettant l'accent sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Les méthodes électrochimique et gravimétrique ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude, sont présentées dans le second chapitre.

Quant au dernier chapitre, il est dévolu à l'exposé des divers résultats expérimentaux recueillis au cours de notre étude ; il est structuré en trois parties (A, B et C). Dans la première partie (A) nous avons examiné uniquement l'action des acides nitrique et sulfurique sur l'acier X70 de concentration 1N, en faisant varier la température de 25°C à 55°C.

L'étude de l'effet d'addition d'une série d'anions sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 au contact de deux acides inorganiques a la concentration 1N choisie à la température ambiante, par la technique de la masse perdue, Cette investigation est enrichie par l'étude de l'action de deux substances organiques dans les deux milieux acides considérés à la concentration 1N et à température ambiante est abordée dans la partie (B). Pour finir nous avons examiné (dans la partie C) L'application de la technique de modélisation par ordinateur aux systèmes de corrosion ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ /acier X70,  $C_{32}H_{26}N_3NaO_3S$ /acier X70) à fin de comparer les résultats d'analyse informatique (simulation) des données et les mesures expérimentales.

Une conclusion générale, regroupant les principaux résultats auxquels a abouti cette étude, clôt ce manuscrit.

# ***Chapitre I :***

## ***Notions théoriques sur la corrosion et la protection des métaux***

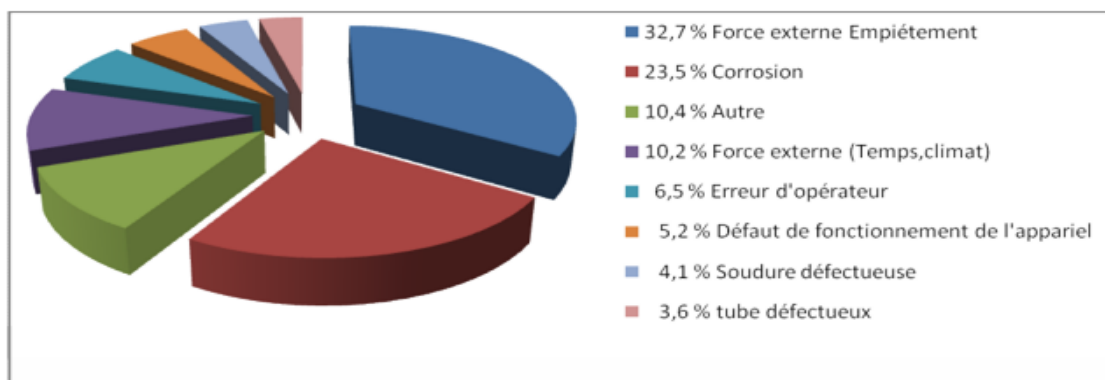
### Introduction

Dans les industries chimiques, pétrolières ou minières, de nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion, tels les canalisations de gaz, d'eau, les pipelines, etc., sont détériorés par la corrosion que l'on peut définir comme étant la destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique. La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrée. Les techniques classiques utilisées sur les sites industriels, pour effectuer une évaluation de l'endommagement (coupons de corrosion, sondes électrochimiques...), ne permettent que d'effectuer une mesure locale à un instant donné. Il semble donc primordial de développer de nouvelles techniques d'investigation permettant une détection rapide de la vitesse de corrosion.

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques, voire biologique, il s'agit, de gonflement ou de vieillissement. Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

### I. Statistiques sur les causes d'accidents des canalisations en aciers

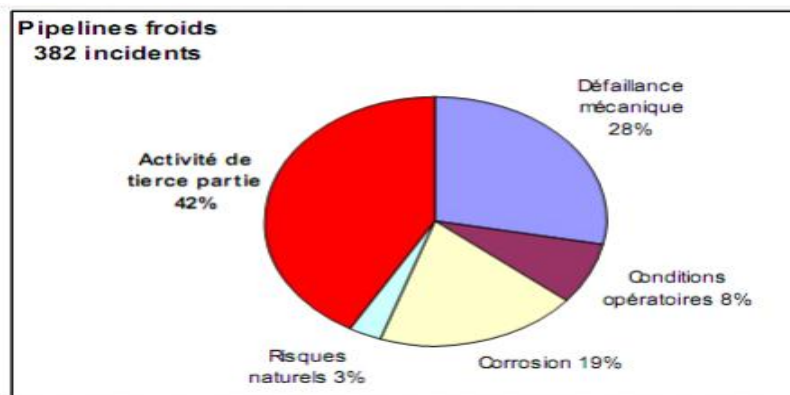
Les canalisations sont des éléments de structures dont les avaries entraînent des risques pour les vies humaines et l'environnement écologiques, associés à des pertes d'exploitations avec souvent un préjudice qui peut être considérables. Les causes des défaillances des canalisations sont de diverses natures (Figure I.1).



**Figure I.1** Causes des ruptures de pipelines en cours d'exploitation (1985-1995).

Elles peuvent se manifester soit par une rupture, soit par une fuite. La plupart de ces défaillances sont causées par des piqures de corrosion ou par fissurations sous contrainte, mais il existe également des problèmes liés aux défauts de soudage. Les mouvements de terrain (glissement du sol, tremblement de terre,...) peuvent aussi être la cause de dommage sur les canalisations enterrés. Les exploitants de l'industrie pétrolière étudient ces problèmes depuis longtemps et possèdent une bonne connaissance des méthodes permettant de les gérer.

Ces causes sont enregistrées par les membres de L'ACPRE dans les années entre 1985 à 1995 (Association des Pipelines de Ressources Energétiques). Une autre étude des causes enregistrées entre les années 1971 et 2006 est donnée à la figure I.2 (CONCAWE rapport n°7/08], et qui montre une amélioration de certaines causes, malgré les efforts fournis dans ce domaine.



**Figure I.2** Causes des ruptures de pipelines en cours d'exploitation (1971-2006)

## II. Evolution des aciers pour tubes de transport dans l'industrie pétrolière

Le développement des transports à grande distance de quantités importantes d'hydrocarbures a nécessité l'emploi des tubes de grand diamètre, exploités à des pressions plus élevées. Pour éviter d'atteindre des épaisseurs difficiles à souder et faire des économies d'acier, on a eu recours à de nouvelles nuances à caractéristiques mécaniques améliorées. C'est ainsi qu'on a vu apparaître les grades X60, X65, X70, X80 et même X100. Les aciers des tubes peuvent être divisés en deux groupes : aciers au carbone faiblement alliés et aciers à faible teneur en carbone. Dans le premier groupe on trouve les aciers ferrito-perlitique X42 à X52 (selon API) renfermant jusqu'à 0,3 % C, 1,6 % Mn, 0,7 % Si. Dans le deuxième groupe on trouve les aciers ferrito-perlitiques faiblement alliés à basse teneur en carbone X56, X50, X65, X70 renfermant 0,12 % C, 0,45 % Si, 0,25 % S, 1,9 % Mn, 0,1 % V, 0,1Nb, 0,015 % Al. Pour les conduites de diamètre supérieur à 1020 mm, destinée à fonctionner sous des pressions élevées, on utilise généralement des tubes en acier de laminage contrôlé.

Ces dernières années le laminage contrôlé a été complété par le refroidissement accéléré par arrosage à l'eau afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des tôles. Cela a permis d'accroître

la résistance de l'acier de laminage contrôlé, jusqu'à 700 MPa, sans modifier pratiquement la ténacité à la rupture et la tenue au froid.

### III. Corrosion des métaux

L'importance énorme de la corrosion et de la technologie de surfaces pour notre société n'est plus à démontrer. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites : production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

De nouveaux défis se présentent aujourd'hui : le développement de technologies de protection plus sûres, non nuisibles à l'environnement et économiquement supportables. En outre, ces nouvelles technologies ne devraient pas empêcher le recyclage des produits qu'elles protègent, ni compliquer leur élimination finale. Un autre problème d'envergure est posé par la nécessité d'améliorer la fiabilité des prédictions de la durée de vie des objets et des risques de défaillances prématurées [1], ces paramètres sont liés à l'ensemble du système, ce qui suggère que la lutte contre la corrosion peut se faire en agissant sur l'un des paramètres de système. Il est alors possible de choisir judicieusement les moyens à mettre en œuvre pour prévenir et lutter efficacement contre la corrosion [2].

#### III.1. Définition de la corrosion

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [3].

La corrosion est la dégradation d'un matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [4]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Dans un sens, la corrosion peut être regardée en tant que "retour chimique d'un métal de raffinage à son état d'énergie le plus stable" [5].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage, pouvant être de différents types: uniforme, localisée, etc., elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. Nous pouvons distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou corrosion bactérienne.

#### **IV. Nature électrochimique de la corrosion**

Dans les solutions conductrices, les processus de corrosion se développent à partir de piles électrochimiques, pour lesquelles l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant, contenu dans la solution, se produisent sur des sites différents de la surface métallique. La pile ainsi définie, fonctionne par passage d'un courant électronique dans la phase métallique et d'un courant ionique dans l'électrolyte. Les processus électrochimiques constituent l'essentiel des processus de corrosion, du moins dans des conditions ordinaires de température [6].

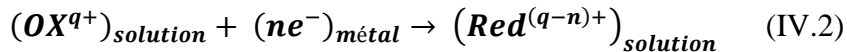
Cette interaction est de nature électrochimique, c'est-à-dire mettant en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique. Le processus de corrosion implique au minimum deux « demi-réactions » électrochimiques inter-faciales distinctes, mais couplées, qui constituent une électrode dite « mixte » :

(1) La réaction anodique correspond au passage en solution des ions métalliques, c'est-à-dire à la corrosion du métal proprement dite :



La production des cations correspond à un courant inter-facial ou transfert de charge, du métal vers la solution. Par convention, il s'agit d'un courant affecté du signe positif, appelé courant anodique et noté  $I_a$ .

(2) La réaction cathodique consomme les électrons produits par l'oxydation du métal et implique la réduction à la surface du métal d'une espèce dissoute oxydante [7]:



Cette réaction correspond à un courant inter-facial cathodique  $I_c$ , circulant depuis la solution vers le métal. Par convention, ce courant est affecté d'un signe négatif. En situation de corrosion libre, ces deux courants sont, globalement et pour l'ensemble de la surface exposée, égaux, de sorte qu'aucune charge électrique « nette » ne traverse l'interface.

Dans un milieu acide aéré, la réaction cathodique dominante correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous :



Pour un milieu neutre ou basique aéré, la réduction de l'oxygène dissous s'écrit :



A pH suffisamment acide, la réduction cathodique des protons  $\text{H}^+$  pour former une molécule de dihydrogène peut devenir significative voire dominante:

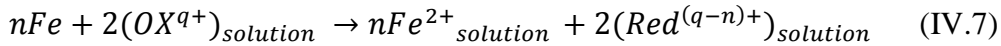


Lorsque le milieu est suffisamment désaéré ou bien suffisamment alcalin, la réduction dite « réduction cathodique » de l'eau peut devenir significative ou dominante :



On note que dans tous les cas, la réaction cathodique s'accompagne d'une augmentation du pH, puisqu'elle consomme des  $\text{H}^+$  ou produit des ions  $\text{OH}^-$ .

La réaction globale du processus de corrosion s'écrit :



Ainsi pour tout système métal/milieu en situation de corrosion homogène, le potentiel électrochimique du métal correspondant à un courant total ( $I=I_a+I_c$ ) globalement nul est appelé potentiel de corrosion libre et noté  $E_{\text{corr}}$ .

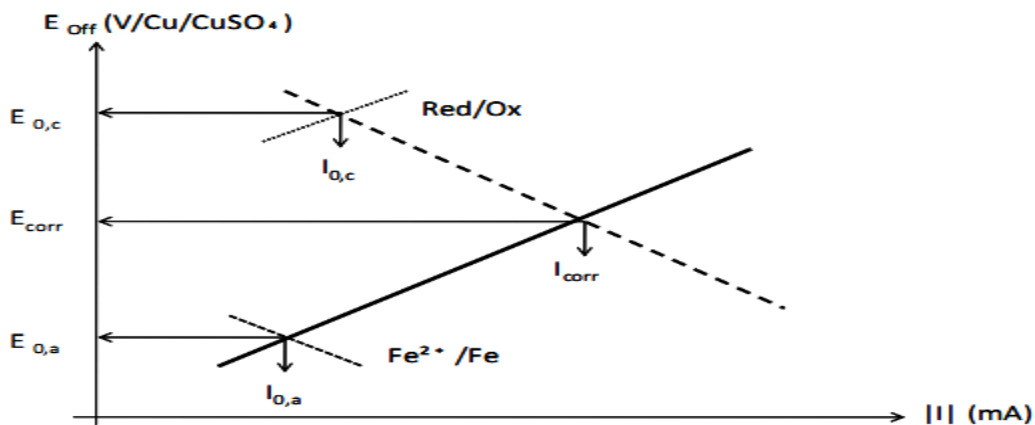
En corrosion libre, il n'y a aucune circulation nette de courant inter-facial, on parle d'équilibre électrique, mais il ne s'agit, en aucun cas, d'équilibre thermodynamique réversible. En corrosion libre, les deux « demi-réactions » inter-faciales d'oxydation et de réduction sont spontanées à l'interface électrode/électrolyte. La valeur absolue de l'un ou de l'autre des deux courants inter-faciaux débités par chaque demi-réaction, qui sont égaux, est appelée courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  :

$$I_{\text{corr}} = I_a = I_c \quad (\text{IV.8})$$

La valeur du potentiel de corrosion de cette électrode mixte se situe entre les valeurs des potentiels électrochimiques d'équilibre thermodynamique réversibles des 2 demi-réactions d'oxydation et de réduction (Figure IV.1) [8].

La figure IV.1 fournit une représentation schématique d'un diagramme de polarisation en coordonnées E-log (|i|) où i est le courant débité par chaque couple (Red/Ox), pour une valeur correspondante du potentiel électrochimique.

Ce type de diagramme, appelé «diagramme d'Evans» combine dans une même représentation à la fois un facteur thermodynamique (le potentiel électrochimique) et un facteur cinétique (les courants i débités par chaque couple (Red/Ox)).



**Figure IV.1** Définition du potentiel de corrosion

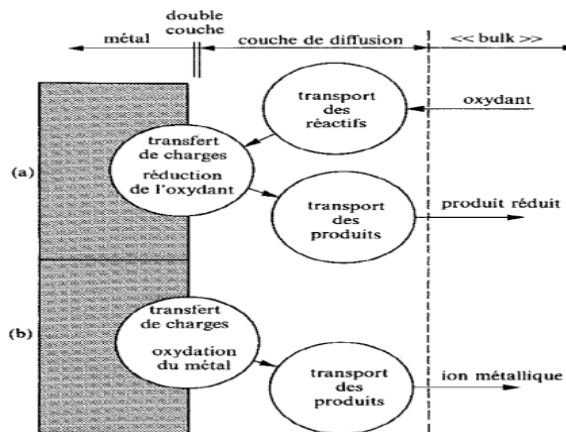
Contrairement aux potentiels électrochimiques réversibles qui sont des quantités thermodynamiques, le potentiel de corrosion est une quantité qui dépend des cinétiques relatives des deux demi-réactions cathodiques et anodiques, c'est-à-dire qu'il dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques présentes [8].

**IV.1. Le contrôle électrochimique de la corrosion**

Les processus de corrosion comportent donc au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes comme le montre la figure III.2 dans le cas d'un métal immergé dans un milieu liquide. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante) [8].

D'un point de vue cinétique, on distingue 3 catégories de processus de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal/électrolyte.



**Figure IV.1.1** Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide :

(a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique [8]

- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse, au sein de l'électrolyte, de l'oxydant ou de l'ion métallique oxydé, ou bien des produits de la réaction de réduction de l'oxydant. Le transport peut se faire sous la forme de diffusion due à un gradient de concentration, de migration sous l'effet d'un champ électrique, ou de convection sous l'effet d'une agitation mécanique forcée.
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs, où la réaction est alors souvent contrôlée par le transfert de masse de l'ion métallique oxydé au sein du film passif.

Dans un mécanisme à plusieurs étapes, en ce qui concerne la corrosion de l'acier en milieu aqueux de pH neutre ou en sol :

- Le processus anodique est généralement contrôlé par la réaction de transfert de charges,
- Le processus cathodique est contrôlé :

- soit par la réaction de transfert de charges en une étape, la réduction de l'eau par exemple
- soit par la diffusion, celle de l'oxygène dissous, qui doit diffuser depuis la surface libre de la phase aqueuse jusqu'à la surface de la canalisation
- soit par les 2 et on parle de contrôle mixte partiellement diffusionnel.

Pour éviter ces phénomènes de perte de métal, il existe plusieurs moyens pour protégeres tout les systèmes métalliques suivant le caractère de la corrosion et les conditions de son évolution, on a recours aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis, ainsi que par les avantages économiques qu'il procure.

### V. Relation courant-potentiel

Les phénomènes de corrosion étant généralement déterminés par des réactions de transfert de charges, la densité du courant global « i » est donnée par la relation de Bütler-Völmer appliquée, à un couple mixte constitué par un métal et un oxydant contenu dans la solution agressive :

$$i = i_{\text{corr}} \left( \exp\left[ \frac{\alpha_1 n_1 F \eta}{RT} \right] - \exp\left[ -\frac{\beta_2 n_2 F \eta}{RT} \right] \right) \quad (\text{V.1})$$

Où :  $\alpha_1$  et  $\beta_2$  sont respectivement les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique dans le processus d'activation

$i_{\text{corr}}$  : La densité de courant de corrosion

$\eta$  : polarisation

$n_1$  et  $n_2$  : le nombre d'électrons échangés au cours des deux processus anodique et cathodique.

#### V.1. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charges.

En utilisant la relation de Butler-Volmer et en considérant que la polarisation  $\eta$  est suffisamment grande, en valeur absolue, pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre, on a donc:

*1/ Le processus réactionnel est cathodique:  $\eta \ll 0$*

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp \left[ -\frac{\beta_2 n_2 F \eta_c}{RT} \right] \quad (\text{V.1.1})$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln i_{\text{corr}} - \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln i_c \quad (\text{V.1.2})$$

$$\text{Posons : } a_c = \frac{2.3 RT}{\beta_2 n_2 F} \log i_{\text{corr}} \text{ et } b_c = -\frac{2.3 RT}{\beta_2 n_2 F} \quad (\text{V.1.3})$$

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (\text{V.1.4})$$

C'est la relation de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique.

2/ Le processus réactionnel est anodique :  $\eta \gg 0$

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp \left[ \frac{\alpha_1 n_1 F \eta_a}{RT} \right] \quad (\text{V.1.5})$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \text{Lni}_{\text{corr}} + \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \text{Lni}_a \quad (\text{V.1.6})$$

Posons :  $a_a = \frac{2.3 RT}{\alpha_1 n_1 F} \log i_{\text{corr}}$  et  $b_a = \frac{2.3 RT}{\alpha_1 n_1 F}$  (V.1.7)

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (\text{V.1.8})$$

L'équation (V.1.8) est la relation de Tafel pour la courbe de polarisation anodique.

Les coefficients  $b_a$  et  $b_c$  sont appelés respectivement pentes anodique et cathodique de Tafel; ils sont exprimés en mV/décade.

En pratique la détermination de la densité de courant de corrosion se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation  $\log(i) = E$ . Celle-ci présente une portion linéaire dans des domaines de potentiels suffisamment éloignés du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

Ces domaines, appelés domaines de Tafel, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (V.1), en négligeant à chaque fois l'un des deux processus relativement à l'autre ( $|\eta| \gg 0$ ).

### V.2. Méthode de la résistance de polarisation linéaire

Cette méthode est généralement utilisée pour surveiller la corrosion des structures métalliques dans l'industrie [9]. Cette technique consiste à mesurer la résistance de polarisation linéaire  $R_p$ , qui est la pente ( $d\eta/di$ ) de la courbe stationnaire intensité-potentiel, au voisinage du potentiel d'abandon. La densité de courant de corrosion est donnée par la relation de Stern et Geary [13], obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a |b_c|}{2.303 R_p (b_a + |b_c|)} \quad (\text{V.2.1})$$

On peut aussi écrire :  $i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$  (V.2.2)

La constante de proportionnalité B pour un système particulier peut être calculée à partir des pentes anodique et cathodique ( $b_a$  et  $b_c$ ) de Tafel.

La relation est donnée par l'équation suivante :

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2.303 (b_a + |b_c|)} \quad (\text{V.2.3})$$

Cette constante mettant en jeu un certain nombre de paramètres cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel. Il est donc possible théoriquement, lorsque le processus de corrosion est gouverné par un régime d'activation, de déterminer graphiquement la densité de courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

### VI. Les facteurs influençant la corrosion

Dès lors que la corrosion résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte, en plus des factures métallurgiques du métal ou de l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondant aux conditions locales d'exploitation et aussi du temps de fonctionnement, donc les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs.

#### • 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 les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10].

Du point de vue cinétique, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons du milieu acide) sont activés thermiquement. Le courant de corrosion qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20C° conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active » [11].

#### • Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion dépend 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 [12].

#### • Effet des ions en solution

Il est important de noter en premier lieu, que le caractère oxydant de certains ions génère une augmentation du potentiel de la solution, plaçant ainsi le matériau dans son domaine de passivité, en réduisant fortement sa vitesse de corrosion. Les cations présents en solution, ont une influence considérable sur les phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution. En effet, ils peuvent être bénéfiques, c'est-à-dire inhibiteurs de corrosion, en formant un ou plusieurs produits insolubles adhérent sur la surface du métal [13,14], ou agressifs, car accélérateurs du processus de corrosion, par la formation d'un ou de plusieurs produits solubles [15]. Certains cations tels que les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , ont des effets antagonistes: ils peuvent se comporter comme des inhibiteurs ou des activants de corrosion selon leurs concentrations [16]. D'autre part, la présence d'anions dans le milieu corrosif

est particulièrement importante car elle conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts [17].

### • Nature et composition de l'acier

Dans les milieux neutres et aérés, la concentration en oxygène dissous, est le facteur contrôlant le phénomène de corrosion et contrairement à la température et à l'agitation du milieu, la nature du métal intervient assez peu.

En revanche, en milieu acide, ce facteur est particulièrement important car le système  $H^+/H_2$  est un système lent, c'est-à-dire un système tel que la valeur du courant d'échange et la surtension varient en fonction du matériau sur lequel la réduction se produit. Ainsi, la surtension d'hydrogène sera différente selon les éléments d'alliages, impuretés et phases cristallines de l'acier [17,18].

## VII. Protection et lutte contre la corrosion

### VII.1. Généralités

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

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Utilisation de revêtements;
- Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits;
- Protection électrochimique.

### VII.2. Catégories d'aciers et domaines d'emploi

Il en existe de nombreuses nuances des aciers et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. La résistance à la corrosion des aciers surtout les aciers inoxydables est essentiellement dus à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée. L'emploi des aciers est courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques, et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués.

### VII.3. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter. La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (Figure VII.3.1).



**Figure VII.3.1** Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation.

Le risque d'apparition de phénomène de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure VII.3.2).



**Figure VII.3.2** Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

### VII.4. Utilisation de revêtements

#### VII.4.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- **Les revêtements anodiques** : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a

formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

• **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.

### VII.4.2. Les revêtements organiques

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

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

### VII.4.3. Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...). Leur épaisseur est normalement de 100 à 500  $\mu\text{m}$ . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables sont quant à eux souvent employés à l'état liquide, la solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

### VII.5. Emploi d'inhibiteurs de corrosion

Parmi les méthodes basées sur le contrôle du milieu, on relève la pertinence de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui s'est largement répandue dans diverses industries : décapage acide, détartrage, stimulation des puits de pétrole etc...

La mise en œuvre de ce procédé est très aisée, et son coût est souvent acceptable.

#### VII.5.1. Définition

Selon la définition donnée par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu

corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [3], sans modifier la nature de ce dernier.

### VII.5.2. Classe et nature des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de diverses manières, nous citons les classes les plus importantes :

#### • Le caractère électrochimique

Le mode d'action d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. En effet, un même composé aura un mécanisme d'action dépendant du système « métal-solution » au contact duquel il se trouve. On distinguera alors les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur forme une couche barrière sur la surface métallique, induisant la modification des processus électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) (Figure VII.5.2.1.a), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou du proton  $H^+$  en milieu acide) (Figure VII.5.2.1.b).

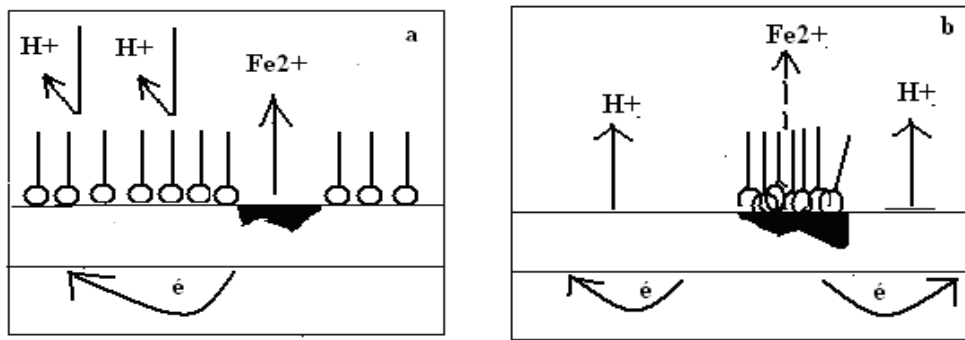


Figure VII.5.2.1. Blocage des sites a) cathodiques et b) anodiques

#### • Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux ou inorganiques sont généralement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'il nécessite plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, ils sont classés en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent en formant un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds interviennent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [19]. On peut citer comme exemple d'inhibiteurs non passivants : les phosphates, les polyphosphates, les phosphonates, les sels de zinc etc. Les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$ , tels que les chromates, les tungstates, les vanadates et les molybdates constituent un exemple d'inhibiteurs passivants [20,21].

Les cations  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  sont généralement classés dans la catégorie des inhibiteurs minéraux, ainsi que certains anions.

#### • Inhibiteurs organiques

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celles des inhibiteurs minéraux pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, les carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (thiazoles, dérivés de la thiourée, les mercaptans, les sulfoxydes...) ou le phosphore (phosphonates).

L'élévation de température peut altérer l'efficacité inhibitrice de ces molécules, car les composés organiques se décomposent facilement dans ces conditions.

### VIII. Mécanismes d'inhibition

La majorité des mécanismes d'inhibition de la corrosion ont été élucidés à partir des études menées en solutions acides. Le fait est que la dissolution de l'aire de la surface des films formés, permet de se concentrer en particulier sur l'interaction directe entre l'inhibiteur et la surface du métal nettoyé.

Quelque soit le mécanisme exact, par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) [22].

- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

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

- L'interposition d'une couche barrière entre le métal et le milieu corrosif, qui ralentit les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du proton  $H^+$ ); ce dernier cas concerne essentiellement les milieux acides, le rôle de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface sera primordial.

- Par ajout d'agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, favorisant ainsi la passivation dans certains cas. Par ailleurs, certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion du métal d'étude.

- La formation de films superficiels, par précipitation de sel minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène au niveau de la surface, de

plus ils bloquent partiellement la réaction anodique. Mais si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, la partie exposée au milieu corrosif se corrode en pique profonde.

- Par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

### VIII.1. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique

L'adsorption des molécules organiques, peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir la physisorption et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16]. La première citée, encore appelée adsorption physique, conserve l'identité aux molécules adsorbées, elle résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Dans le cas de la chimisorption, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci conduit à la formation de liaisons de coordinance. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. Elle est caractérisée par une grande énergie d'activation.

### VIII.2. Efficacité inhibitrice (EI)

Quel que soit le mécanisme selon lequel agit un inhibiteur, son efficacité inhibitrice, se traduit par un ralentissement de la vitesse de dissolution du métal, c'est-à-dire par la diminution de la densité de courant de corrosion. L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée s'exprime par l'équation (VIII.2.1) en se basant sur les densités de courant de corrosion déduites par la méthode de Tafel :

$$EI\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{VIII.2.1})$$

Où  $i_{corr}$  et  $i'_{corr}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

On peut également évaluer l'efficacité inhibitrice à partir de la technique de la résistance de polarisation linéaire en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (\text{VIII.2.2})$$

Où  $R'_p$  et  $R_p$  sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation avec et sans ajout de l'inhibiteur.

### **VIII.3. Isothermes d'adsorption**

L'information de base sur l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique peut être fournie par les isothermes d'adsorption [23-25]. Une isotherme d'adsorption relie la concentration de l'inhibiteur en solution à la quantité d'inhibiteur prise par la surface. L'efficacité d'un inhibiteur, est d'autant plus importante que l'inhibiteur est chimisorbé. [26].

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, on cite ici quelques-unes d'entre elles : isotherme de Frumkin, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich, isotherme de Flory-Huggins, isotherme de Bockis-Swinkels et l'isotherme de Langmuir. C'est cette dernière qui est la plus couramment utilisée pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, elle est donnée par la relation suivante :

$$\theta / (1 - \theta) = KC \quad (\text{VIII.3.1})$$

où  $\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

$C$  : est la concentration de l'inhibiteur

et  $K$  : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être utilisée dans le cas où l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur soit indépendante de l'efficacité inhibitrice [27].

Une autre manière d'écrire l'équation précédente :

$$C / \theta = 1 / K + C \quad (\text{VIII.3.2})$$

Le tracé de la courbe ( $\frac{C}{\theta}$ ) en fonction de ( $C$ ) est représenté par une droite dont la pente est égale à l'unité, dans le cas idéal (l'isotherme de Langmuir s'applique sans correction) [28].

**Références**

- [1] Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et universitaire Romandes, 2003.
- [2] Normand, B., Pébère, N., Richard, C., Wery, M., Prévention et lutte contre la Corrosion, 2004, Presses Polytechniques et universitaire Romandes, p. 60-67.
- [3] Nace Glossary of Corrosion Terms, Mat.Prot. 4 (1965) 79.
- [4] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébere, Corrosion et anticorrosion, Chp. 13, Lavoisier, Paris (2002).
- [5] Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris (2002).
- [6] E. Heitz, Proc. 4<sup>th</sup> European Symposium on corrosion inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. N° 6 (1975) p. 432.
- [7] Béranger, G., Mazille, H., Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et Phénomènes, Hermès Science publications, Paris, 2002.
- [8] Landolt, D., Traité des matériaux, pp. 111-116, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [9] J.Y. Zou, B.H. Yang, Mater. Prot. 21 (5) (1988) 4.
- [10] S.S. Abdel Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, Corros. Sci. 50 (2008) 2258.
- [11] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, Appl. Surf. Sci. 195 (2002) 1.
- [12] J.G.N. Thomas, 5<sup>th</sup> Europ. Synp. Corros. Inh. Ann. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [13] C. Fiaud. C. Lemaitre, N. Pebère, G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris, (2002) 255.
- [14] A. Lukomska, J. Sobokowski, J. Electroanal. Chem. 567 (2004) 95.
- [15] M.A. Amin, S.S. Abed EL-Rehim, E.E.F.EL-Sherbini, R. S. Bayoumi, Electrochim. Acta. 52 (2007) 3588.
- [16] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, Electrochim. Acta. 52 (2007) 6359.
- [17] H. A. Sokhabi, M. Es'haghi, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 267.

- [18] S.T. Keera, M.A. Deyab, Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Asp. 266 (2005) 129.
- [19] Fiaud, C., *traité matériaux métalliques*, M160, Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [20] Nancollas, G. H., Corrosion, Vol. 39 1983.
- [21] Rozenfeld, I. L., *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill, 1981.
- [22] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, R. Kherrat, Revue des Energie Renouvelable  
Vol. II. N° 3 (2008) 357.
- [23] K.F. Khaled, Electrochim. Acta 48 (2003) 2493.
- [24] E.E. Oguzie, Chem. Eng. Commun. 196 (2009) 591.
- [25] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corros. Sci. 51 (2009) 2588.
- [26] E. Mc Cafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science+Business Media,  
LLC (2010).
- [27] N. Eldakar, K. Nobe , Corros. 32 (1976) 238.
- [28] R.T. Chin, K. Nobe, J. Electrochem. Sco. 118 (1971) 545.

## *Chapitre II :*

*Dispositifs expérimentaux, milieux  
et méthodes*

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux, milieux et méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et gravimétriques, utilisées au cours de cette investigation.

Une description du matériau, des électrolytes et des montages effectués, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques et gravimétriques, sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la corrosion et de son inhibition.

I. Matériau et milieux d'étude

I.1. Matériau

Les métaux ferreux, particulièrement les aciers au carbone, ont été intensivement employés dans différentes conditions au sein de l'industrie; leurs applications s'étendent de l'industrie pétrolière et gazière aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composants électroniques ou les coques de certains bateaux [1-3]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées, sont en grande majorité constitués de métaux ferreux.

Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant de ce fait, vulnérables face à la corrosion.

Le matériau testé dans cette étude est l'acier X70 sa composition est déterminée par la fluorescence X est donnée dans le tableau (I.1).

Tableau.I.1. Composition en % atomique de l'acier X70

Eléments (autres que Fe)	C	Mn	Si	P	S	C <sub>eq</sub>	Ta	F	Ni	Cr
Teneur en (atom%)	0.123	1.593	0.219	0.016	0.003	0.953	0.002	0.936	0.020	Trace
Eléments (autres que Fe)	Cu	Mo	V	Ti	Al	Nb	W	Sn	Co	B
Teneur en (atom%)	0.026	0.004	0.006	0.014	0.027	0.063	0.002	0.001	0.001	0.0004

II.2. Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée par un échantillon de l'acier X70, lequel a été tronçonné sous la forme d'un petit cylindre. Ce dernier a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable, afin d'avoir une surface d'attaque uniforme (fig.II.2), l'aire de la surface active étant de 1.56cm<sup>2</sup>.

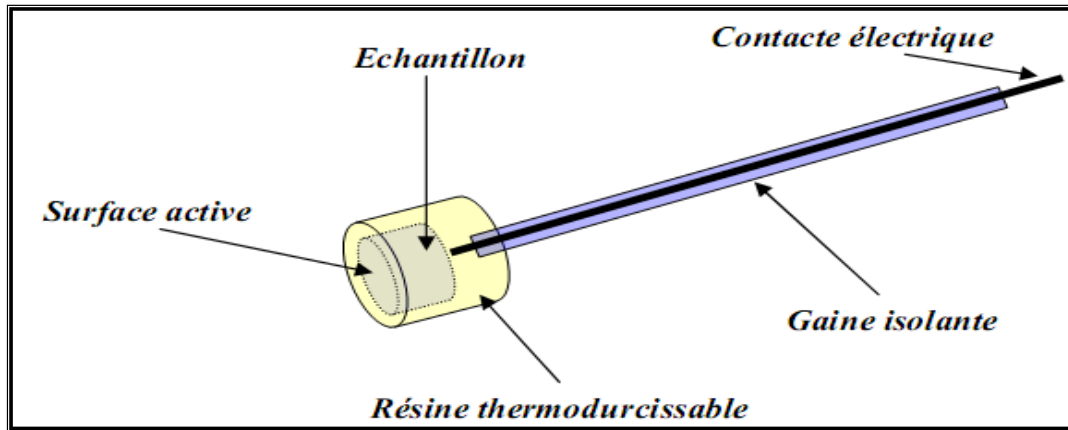


Fig.II.2.1 Schéma de l'électrode de travail.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai électrochimique, un prétraitement mécanique, qui consiste en un polissage de sa surface à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine (grade 240, 320, 600, 800, 1200) sous jet d'eau, le polissage est suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

### II.3. Milieux d'étude et produits utilisés

Les milieux corrosifs sont des solutions acides de  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$  de concentration 1N, obtenue par dilution avec de l'eau distillée, de l'acide concentré respectivement à 96%, 69% de marque (SIGM-ALDRICH et AnalaR NORMAPUR). Les solutions sont naturellement aérées et agitées à l'aide d'un barreau aimanté, entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution utilisée.

L'étude de l'effet de certains composés inorganiques, sur le comportement électrochimique de l'acier, a été réalisée dans les deux milieux  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$  contenant tour à tour les anions suivant :  $MoO_4^{-2}$ ,  $WO_4^{-2}$  et  $PO_4^{-3}$ , à des concentrations variant de  $10^{-4}$  M à

$5 \cdot 10^{-2}$  M. Les solutions des anions ont été préparées à partir de la dissolution des sels de  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ;  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ;  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , dans les solutions acides étudiées. Deux molécules organiques ont été aussi étudiées, le rouge de méthyle ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ); Alcaline Blue ( $C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$ ) afin de prévoir leur effet sur le comportement électrochimique de l'acier X70 et sa résistance à la corrosion à leurs présences.

## III. Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion

### III.1. Microscopie optique

L'observation de l'état de surface de l'échantillon a été faite à l'aide d'un microscope optique de marque METALLURGICAL MICROSCOPE modèle MT8530. Elle permet de mettre en évidence, soit la microstructure de l'acier, soit les formes de corrosion, c'est-à-dire la morphologie de la corrosion.

### III.2. Chaîne électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique est constitué d'un ensemble Potentiostat/Galvanostat PGP 201 piloté par un ordinateur, à l'aide du logiciel « VoltaMaster 4 », connecté à une cellule à trois électrodes (fig.III.2.1).

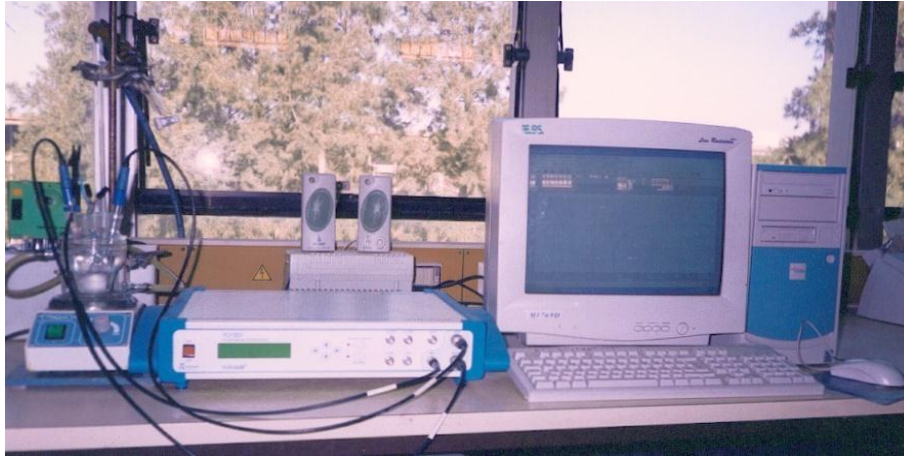


Fig.III.2.1. Schéma du dispositif électrochimique utilisé.

### III.3. Cellule à trois électrodes

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et de mesurer les potentiels et/ou les courants électriques au niveau d'une interface électrochimique.

Pour tous les essais électrochimiques nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes (fig.III.3.1), reliée à un thermostat à circulation d'eau permettant de maintenir l'électrolyte à la température souhaitée.

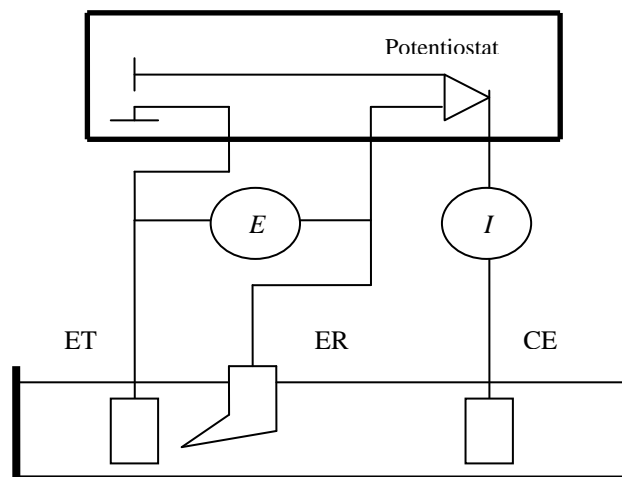


Fig.III.3.1 Montage à trois électrodes.

L'électrode de travail (ET) offre une surface géométrique active de  $9.37 \text{ cm}^2$  qui sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue alors le cœur de tous les systèmes électrochimiques [4]. L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturée (ECS) et la contre électrode (CE) est un fil de platine placé en face de l'électrode de travail (fig.III.3.2).



**Fig.III.3.2** (a) cellule de mesure, (b) électrode de référence, (c) contre électrode en platine.

En vue d'assurer une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour la conduite des essais électrochimiques:

- Les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface active doit être convenablement définie et reproductible.
- La solution doit posséder une composition bien déterminée invariable au cours de l'essai; l'agitation permet d'homogénéiser le contenu de la solution.
- La température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte (la chute ohmique).

#### **III.4. Méthodes d'évaluation de la corrosion**

Afin d'étudier et de quantifier les phénomènes de corrosion, les méthodes électrochimiques et gravimétrique classiques ont été mises en œuvre lors de cette investigation. Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [5]. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de la corrosion ou de l'inhibition de la corrosion est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/solution au cours du temps. L'aspect quantitatif (tracé des courbes de polarisation et de la résistance de polarisation linéaire) permet, quant à lui, d'accéder aux valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, résistance de polarisation etc....).

### **III.4.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque, tend à se dissoudre et à se charger électriquement, avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un état stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend un potentiel par rapport à la solution, appelé potentiel libre, d'abandon ou de dissolution. C'est la grandeur électrochimique la plus facilement accessible. Il est à signaler que l'on ne peut pas accéder à la valeur absolue de ce potentiel. Sa valeur est toujours repérée par rapport à une électrode de référence.

Cette technique simple (suivi de l'évolution du potentiel libre au cours du temps) fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/solution: activation, passivation,...etc. Toutes les valeurs de potentiel présentées dans cette étude, sont référencées par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). Le potentiel d'abandon est un indicateur qualitatif de la réactivité de la surface d'un substrat métallique, dans un milieu électrolytique donné. Cette mesure ( $E=f(t)$ ), 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 potentiodynamique et de la résistance de polarisation linéaire. Pour notre part le temps de stabilisation du potentiel est de 30 mn [6-8].

#### **III.4.1.1. Avantages et limites de la technique**

- Cette technique ( $E=f(t)$ ), permet de situer le potentiel d'abandon du métal, d'estimer à priori, la nature des processus à l'interface métal/solution (corrosion, passivation etc.) et de fixer l'intervalle de potentiels pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique.
- Elle permet d'évaluer la durée du temps d'immersion nécessaire pour l'établissement d'un état stationnaire,
- Cependant, elle ne nous permet pas d'accéder aux paramètres électrocinétiques des processus de corrosion tels que la densité de courant de corrosion, les pentes de Tafel anodique et cathodique, la résistance de transfert de charge etc...

#### **III.4.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

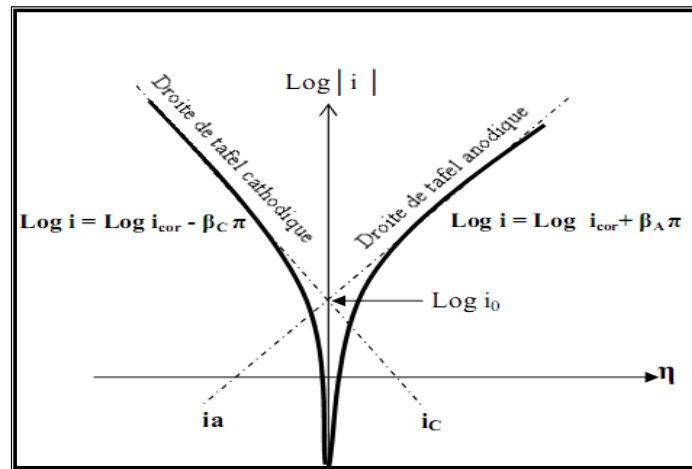
Cette technique permet de confirmer les indications, fournies préalablement par le suivi de l'évolution du potentiel libre et de les préciser, en distinguant l'influence des processus de corrosion ou d'inhibition de la corrosion, sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique, se déroulant sur l'électrode de travail.

La courbe de polarisation potentiodynamique ( $\log i=f(E)$ ), de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, cependant elle ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. L'acquisition d'une courbe de

polarisation potentiostatique, nécessite l'application, à l'aide d'un potentiostat, de différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ceci permet la mesure du courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique, entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode. Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 2mV/s après un temps d'immersion de 30 mn.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal mis au contact d'un électrolyte, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $\log i = f(E)$ , à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et les pentes de Tafel (fig.II.6). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

La description détaillée du mode de détermination de ( $i_{corr}$ ) et ( $E_{corr}$ ) a été présentée par A. Caprani et all [9]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig.III.4.2.1).



**Fig.III.4.2.1** Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système mixte métal/solution.

### III.4.2.1. Avantage et inconvénients de la technique

- Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion,
- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion,
- Sa mise en œuvre est simple dans le cadre du laboratoire,
- Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Elle n'est de ce fait pas appropriée pour quantifier la corrosion par piqûres, par exemple.

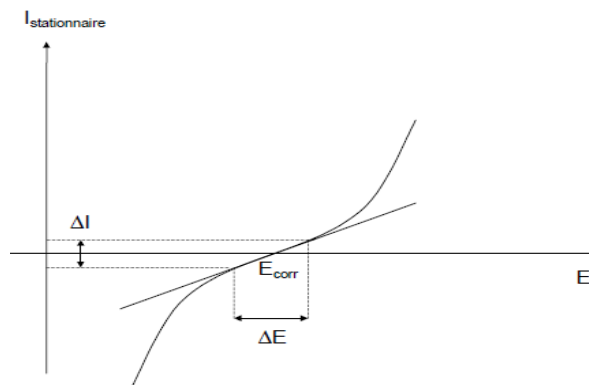
- Par ailleurs elle n'est rigoureusement applicable, que dans le cas où le processus de corrosion, est sous contrôle d'un régime pur d'activation, autrement nous sommes tenus d'effectuer une correction de la diffusion.

### III.4.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

La méthode de la résistance de polarisation linéaire, consiste à imposer une très faible polarisation de  $\pm 20$  mV autour du potentiel de corrosion et à mesurer la densité de courant qui en résulte. Le sens de balayage des potentiels se fait des valeurs cathodiques vers celles anodiques, à une vitesse de balayage bien définie.

Dans le cas des systèmes simples obéissant à la loi de Butler-Volmer, sans autre réaction parasite et dans les conditions de simplification de la loi (.III.4.3.1), le courant de corrosion est inversement proportionnel à la résistance de polarisation avec une constante de proportionnalité, dans laquelle figurent les coefficients de Tafel des réactions anodiques et cathodiques. Elle est définie par la formule de Stern et Geary [10] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{ba|bc|}{2.3(ba+|bc|)I_{corr}} \quad (\text{III.4.3.1})$$



**Fig.III.4.3** Courbe de polarisation linéaire d'une électrode métallique.

#### III.4.3.1. Avantage et inconvénients de la méthode

- Cette technique a l'avantage d'être simple, rapide et non destructive (faible perturbation autour de  $E_{corr}$ ).
- L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait qu'elle soit d'une part tributaire de la détermination des coefficients de Tafel ( $b_a$ ,  $b_c$ ), et d'autre part que son application soit limitée au mécanisme d'activation.

#### III.4.4. Technique de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier la corrosion de l'acier X70 en absence ou en présence de chaque des éléments ajoutés aux milieux corrosifs étudiés. Le but de cette méthode est l'évaluation du

taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en  $(g/cm^2.h)$ . La formule suivante exprime le taux de corrosion:

$$V = \Delta m / S t \quad (III.4.4.1)$$

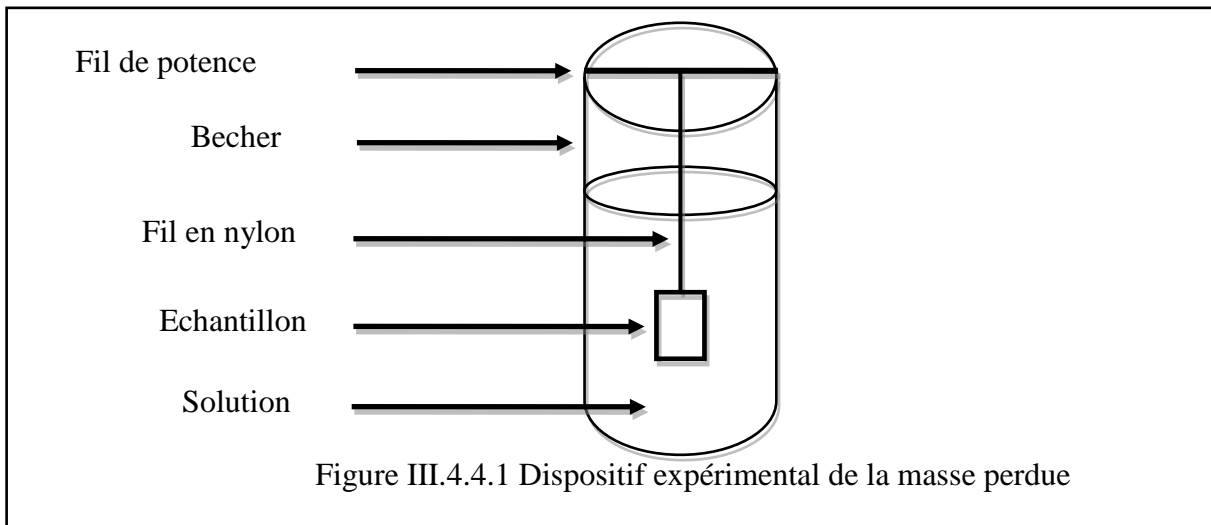
avec :  $\Delta m = m_1 - m_2$

Où :  $m_1$ : masse de l'échantillon avant essai en (g);

$m_2$  : masse de l'échantillon après essai en (g);

S : surface totale de l'échantillon en  $(cm^2)$ ;

t : temps de l'expérience en heures.



Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée de test ont été mentionnées dans des tableaux.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 80 ml de solution. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de  $2.5 \cdot 10^{-2}$  à  $10^{-4}$  M. La durée de l'immersion a été fixée à 24, 48, 72 et 96 heures pour tous les tests. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau et séché. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans les mêmes tableaux.

**Références**

- [1] W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez, J. Solid state Electrochem. 11 (2007) 619.
- [2] S. Papavinasam, A. Doiron, T. Panneerselvam, R.W. Revie, Corros. 63 (2007) 704.
- [3] L. Najoua, thèse doctorat, université Mohammed V, Agdal, Faculté des Sciences Rabat, N° d'ordre : 2496 (2010).
- [4] F. Gouani, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuti, D. Heymann, Physiopathologie de l'ostéolyse tumorale, Masson Paris 208 (1999).
- [5] A.D. Mercer, Proc. 6<sup>th</sup> the Europ. Symp. Corros. Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.
- [6] M. Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi. J. Solid State Elect. (2010) 132.
- [7] A.A. Nazeer, A.S. Fouda, E.A. Ashour. J. Mater. Environ. Sci. 2 (1) (2011) 24.
- [8] M.A. Amin, M.M. Ibrahim. Corros. Sci.53 (2011) 873.
- [9] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5<sup>th</sup> Europ. Symp. Corros. Inh. Ann. Univ. Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [10] M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.

***Chapitre III :***  
***Résultats et discussions***

Ce chapitre se décline en trois parties; la première (partie A) est consacré à l'étude de l'effet de milieu électrolytique d'acides inorganiques, sur le comportement à la corrosion de l'acier de nuance X70. La solution étudiée est l'acide nitrique et l'acide sulfurique, à la concentration de 1N. L'effet d'élévation de la température a également été examiné, dans les deux milieux acides agressifs à la même concentration 1N dans l'intervalle [25°C-55°C]. L'étude de l'effet de certains composés inorganiques et organiques, tels que les anions  $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$  et  $\text{PO}_4^{-3}$  et  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$  sur la résistance a la corrosion de l'acier X70 dans les deux milieux, est exposée dans la seconde partie (B). La dernière partie (C) est consacrée à une application de la technique de modélisation par ordinateur aux systèmes de corrosion ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ /acier X70,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ /acier X70) à fin de comparer les résultats d'analyse informatique, simulation, et les mesures expérimentales.

### Partie A

#### I. Comportement électrochimique de l'acier X70 en milieux acides sulfurique et nitrique à 1N et à 25°C.

##### I.1. Etude comparative :

La figure (I.1) représente les courbes de polarisation relevées dans une solution d'acide nitrique et sulfurique à 1N à 25°C de l'acier X70. Les paramètres électrochimiques sont donnés dans le tableau (I.1).

Nous remarquons que la vitesse de corrosion de l'acide  $\text{HNO}_3$  caractérisée par sa densité de courant de corrosion est supérieure à celle de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à la même température (25°C) et a la même normalité, L'étude comparative de l'effet de milieu acide corrosif sur la nuance de l'acier testé montre que l'acier X70 en milieu acide  $\text{HNO}_3$  est plus sensible à la corrosion et sa résistance est plus faible que celle dans l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

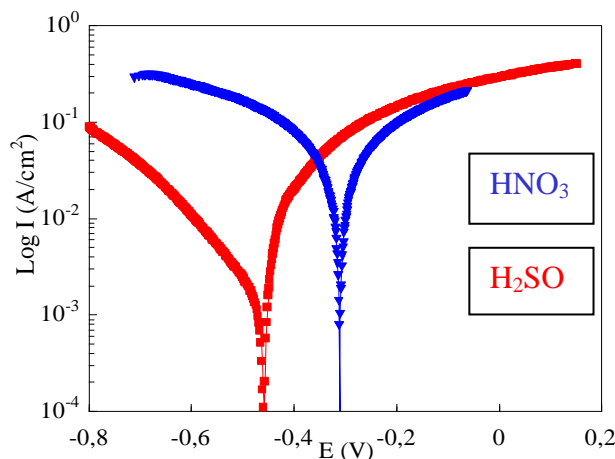


Figure I.1. Courbes de polarisation de l'acier X70 dans un milieu sulfurique et nitrique à 1N et à 25°C.

Les paramètres électrochimiques, obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont présentés dans le tableau (I.1).

L'examen des résultats expérimentaux recueillis, révèle qu'à normalité égale, c'est l'acide HNO<sub>3</sub> qui présente le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) le plus noble et paradoxalement la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) la plus élevée (19.44  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Les résultats obtenus montrent que l'effet de milieu agressif est plus important sur l'acier X70 et nous constatons aussi que la vitesse de corrosion,  $i_{corr}$ , des deux acides suit l'ordre suivant :  $i_{corr}(\text{HNO}_3) > i_{corr}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

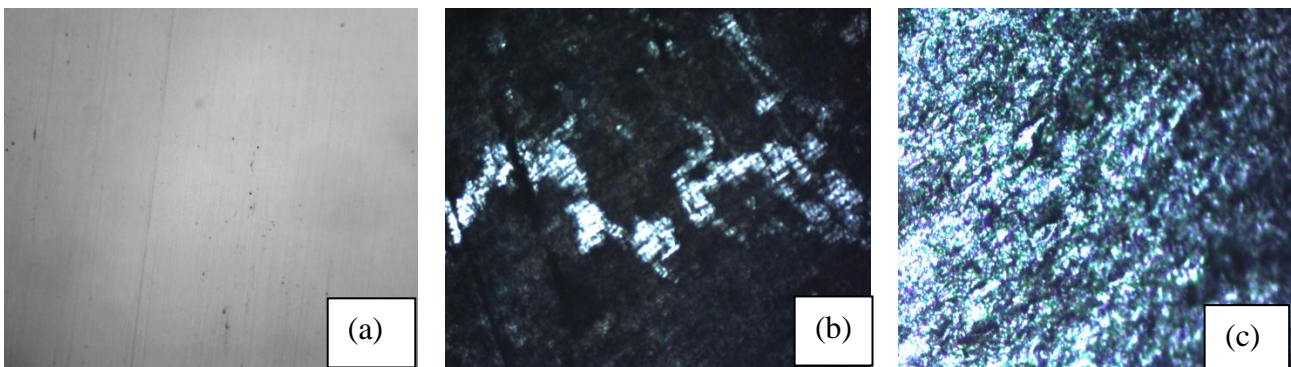
Compte tenu des résultats présentés dans le tableau (I.1), le matériau testé nécessite une étude approfondie et détaillée.

**Tableau I.1.** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X70 dans la solution acide HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la concentration de 1N et à 25°C.

Milieu	Matériaux	T (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
HNO <sub>3</sub> 1N	X70	25	-311	156.86	-153.24	19.44
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N		25	-471.02	63.56	-170.47	1.90

➤ **Observation de l'état de surface**

Pour évaluer l'état de surface de l'acier avant et après polarisation potentiodynamique, dans les deux milieux acides choisis, nous avons eu recours à des observations micrographiques à l'aide d'un microscope optique. Les micrographies représentées sur la figure (I.2), montrent clairement des différences importantes comparativement à la référence (figI.2-a), qui représente la micrographie optique de l'état de surface de l'acier, avant sa polarisation dans les deux milieux acides.



**Figure .2** Micrographies de l'acier X70 (X 200):a) après polissage b) dans l'acide sulfurique et c) dans l'acide nitrique.

Les micrographies obtenues confirment les résultats électrochimiques, lesquels ont révélé que si l'acide nitrique qui est le plus agressive des deux milieux étudiés, à la concentration de 1N. En effet, la surface de l'acier présente plusieurs cavités et fissures (fig I.2-c), causées probablement par l'accumulation de l'hydrogène atomique provenant de la réduction des protons

(H<sup>+</sup>) phénomène a été rapporté par certains auteurs [1]. Alors que dans l'acide sulfurique (fig I. 2-b), la surface métallique est uniformément altérée donc il s'agit de la corrosion uniforme [1].

## II. Etude détaillée de l'effet de la température sur la tenue à la corrosion de l'acier X70 dans les différents milieux acides à la concentration de 1N.

### ❖ Courbes de polarisation potentiodynamique

L'influence de la température sur les processus de corrosion, notamment en milieu acide, lors des opérations de décapage et de détartrage à haute température, afin de dissoudre les produits de corrosion recouvrant les installations métalliques, a fait l'objet de plusieurs articles [2-18]. Du fait que la température soit l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement électrochimique des matériaux dans un milieu corrosif donné, nous nous sommes proposés de mener une étude potentiodynamique sur la résistance de l'acier X70 dans le milieu HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1N, à différentes températures, comprises entre 25°C et 55°C (fig II.1).

La figure (II.1) représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier X70 dans le deux milieu acide considéré.

L'accroissement en température n'a pas modifié l'allure générale des courbes de polarisation globale, dans le milieu étudié, indiquant que le mécanisme de corrosion demeure inchangé, dans tout le domaine de température exploré. On observe néanmoins, une translation des courbes de polarisation globale, vers les densités de courant les plus élevées dans les deux cas.

Les courbes de polarisation sont représentées dans la figure (II.1). Nous remarquons que l'allure générale des courbes n'est pas affectée par l'augmentation de la température quel que soit le milieu étudié. Cependant, l'accroissement de la température s'accompagne d'une augmentation plus ou moins importante des densités de courant (anodiques et cathodiques).

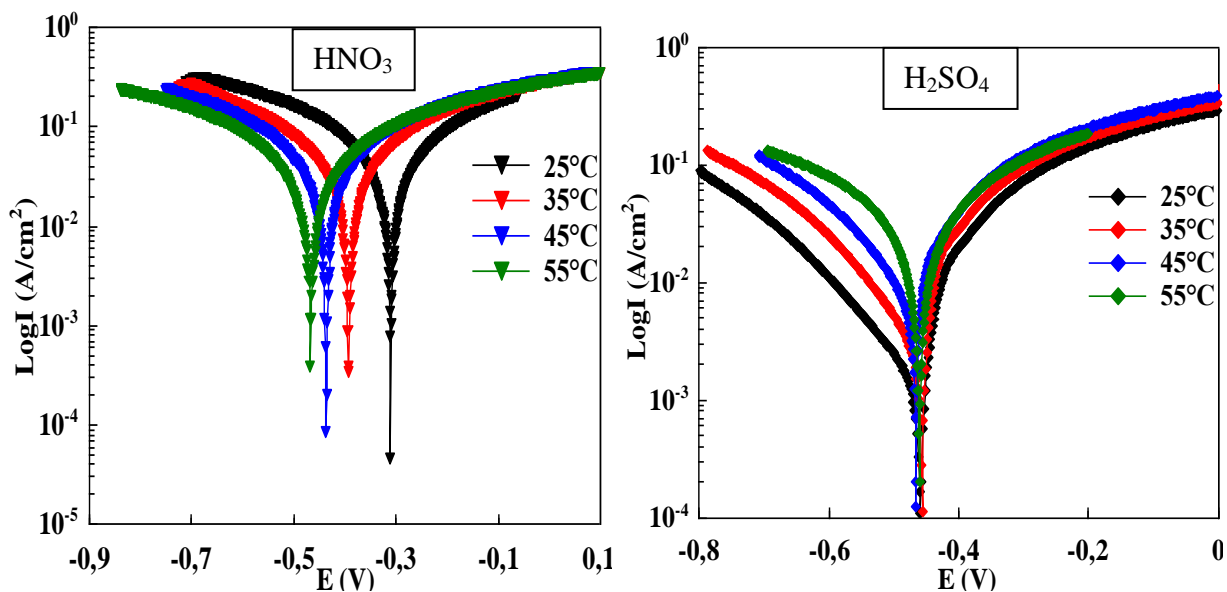


Figure II.1. Effet de température sur les courbes de polarisation globale

Le tableau (II.1) regroupe les paramètres électrochimiques, résultant de l'exploitation de la méthode des droites de Tafel. Nous remarquons que l'élévation de la température n'a quasiment pas d'effet sur le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ), dans  $H_2SO_4$ . Cependant, un shift cathodique est observé dans le cas de l'acide nitrique (-163mv).

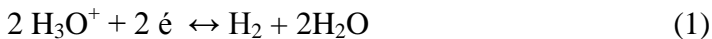
Concernant les densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), elles enregistrent une augmentation de leurs valeurs, révélant ainsi un accroissement de la vitesse de décharge du proton du côté cathodique et de la dissolution de l'acier de côté anodique.

**Tableau II.1.** Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel pour l'acier X70 dans  $HNO_3$  et  $H_2SO_4$  à 1N et à différentes températures.

Milieux	T (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )
$HNO_3$	25	-311	19.44	156.86	-153.24
	35	-386.09	25.65	195.97	-231.54
	45	-438.13	28.10	240.38	-234.65
	55	-474.81	31.20	340.63	-289.96
$H_2SO_4$	25	-471.02	1.90	63.56	-170.47
	35	-483.18	5.40	111.40	-178.59
	45	-478.25	8.60	116.14	-162.11
	55	-460.72	11.50	111.47	-124.39

### III. Réaction mises en jeu lors du processus de corrosion

Les principales réactions électrochimiques ou chimiques mises en jeu lors des processus anodique et cathodique, lors de la corrosion du fer en milieu acide, sont différentes selon le mécanisme proposé par divers auteurs. Après une première étape commune, qui consiste en la formation du dihydrogène gazeux ( $H_{2g}$ ), à partir des ions oxoniums selon l'équation bilan qui suit :



Les étapes suivantes divergent selon le mécanisme admis pour expliquer la réaction de réduction du proton.

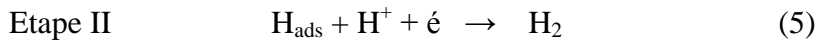
- Le premier mécanisme est celui de Volmer- Tafel, il se déroule en deux étapes [19] :



L'étape I met en jeu une réaction de transfert de charge, elle est nommée réaction de Volmer.

L'étape II est en fait une réaction chimique limitante, c'est-à-dire qu'elle traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes  $H_{ads}$  se fait par leur recombinaison. Elle est dite réaction de Tafel.

•Le second mécanisme est celui de Volmer – Heyrovsky [20], il se déroule également en deux étapes, la première étant similaire à celle du mécanisme de Volmer-Tafel, cependant elle représente l'étape limitante dans ce mécanisme :

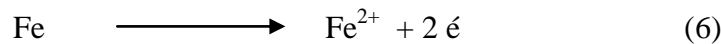


L'étape II est nommée réaction de Heyrovsky, elle met en jeu un transfert de charges. En effet, l'atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un proton et un électron laissé par le cation métallique en quittant l'électrode.

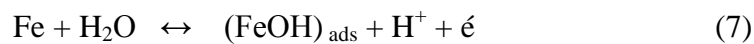
On admet pour le fer, le mécanisme, qui prévoit une désorption électrochimique de l'atome d'hydrogène comme étape cinétiquement déterminante [21].

Il faut signaler par ailleurs, que le déroulement de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépend: de la nature du métal, de la nature de la solution, de la présence d'anions adsorbés, de l'oxygène dissous et enfin du domaine des surtensions cathodiques exploré [22].

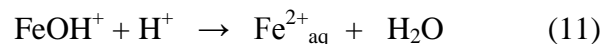
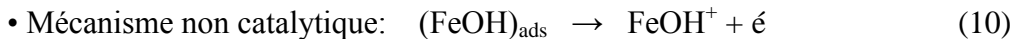
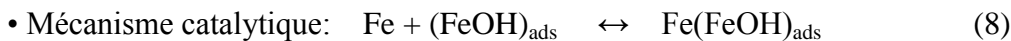
Concernant la dissolution du fer, qui est l'élément de base de l'acier, le mécanisme suivant est communément admis en milieu acide non complexant :



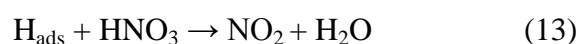
En milieu acide, l'oxydation est associée à une hydrolyse du cation métallique soit par un mécanisme de type catalytique ou alors de type non catalytique [23]. Après une première étape d'hydrolyse commune qui conduit à la formation d'un complexe soluble :



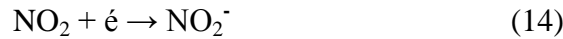
Les étapes suivantes divergent selon le mécanisme ci-après:



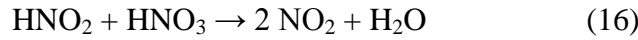
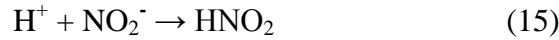
Pour Khaled [24] la corrosion du fer dans  $HNO_3$ , se déroule selon une réaction auto-catalytique qui implique l'acide nitreux comme produit intermédiaire, dont la stabilité dépend de la concentration de l'acide nitrique. A des concentrations de  $[HNO_3] \leq 0.1M$ , l'acide nitreux ( $HNO_2$ ) peut se décomposer en oxyde nitrique ( $NO_2$ ), qui évolue sur la surface de l'électrode selon :



L'oxyde nitrique est adsorbé sur la surface de l'acier et il réagit selon l'équation :



et à des concentrations de  $[\text{HNO}_3] \geq 1\text{M}$ ,  $\text{HNO}_2$  devient un acide stable et participe efficacement au procédé de corrosion, et les réactions suivantes seront prépondérantes :



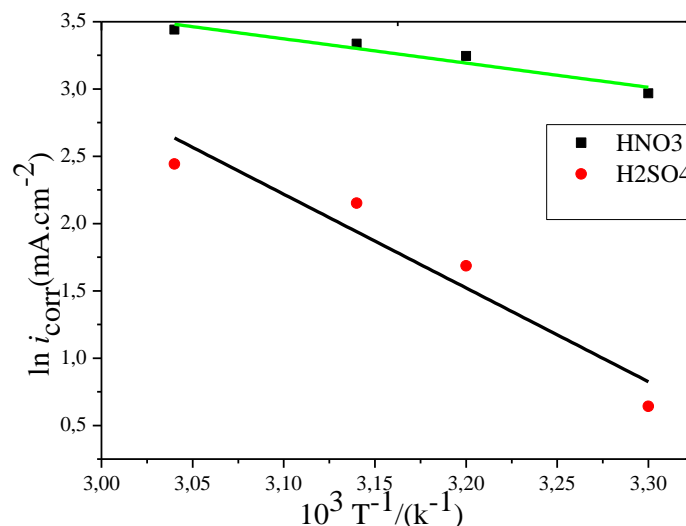
La corrosion du fer dans les milieux acides diffère d'un milieu à autre, ce comportement est à mettre en relation avec les différents mécanismes de sa dissolution anodique. Dans les solutions de HCl et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la dissolution anodique du fer dépend principalement des intermédiaires adsorbés  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  [25-26] et  $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$  [27] respectivement; alors qu'en milieu nitrique elle dépend de l'intermédiaire  $(\text{HNO}_2)$  lequel dépend de la concentration de  $\text{HNO}_3$ .

#### IV. Détermination des paramètres thermodynamiques d'activation

Dans cette étude, la dépendance entre la vitesse de corrosion et la température est de type Arrhenien. Cette relation a été utilisée pour calculer les valeurs des énergies d'activation pour les milieux acides étudiés (éq.1). Les densités de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  utilisées sont celles obtenues par la méthode de Tafel [28].

$$i_{\text{corr}} = k \exp (-E_a / R T) \quad (\text{éq.1})$$

où T : est la température absolue, k est la constante préexponentielle d'Arrhenius, R la constante universelle des gaz parfaits et  $(E_a)$  l'énergie d'activation du processus de corrosion.



**Figure IV.1.a.** Droites d'Arrhenius pour l'acier X70 dans  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1N.

La figure (IV.1.a) illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Les tracés de  $\text{Ln } i_{\text{corr}} = f(1/T)$ , relatifs aux deux

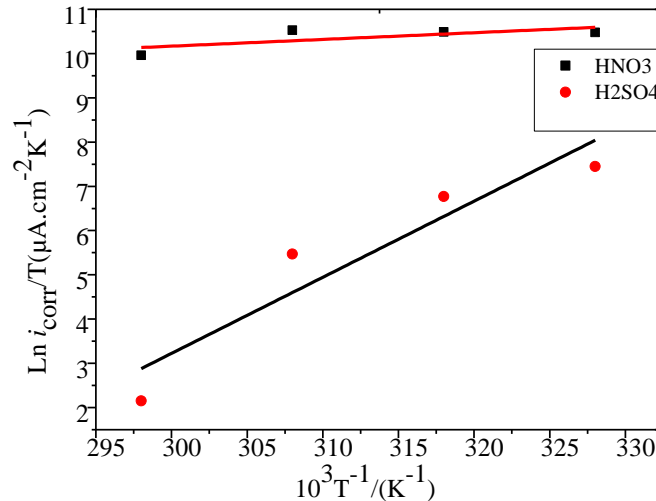
milieux acides étudiés aux différentes températures, sont représentés par des droites. Les valeurs trouvées de ( $E_a$ ) sont regroupées dans le tableau (IV.1).

En général, la température influe de façon prépondérante sur les phénomènes de corrosion. En effet, la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, ce phénomène induit en fait des modifications dans le processus de dissolution.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'activation selon l'équation suivante [29-30]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{éq. 2})$$

où  $h$  : Constante de Plank,  $N$  : Nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^\circ$  : Enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^\circ$  : Entropie d'activation. La variation  $\ln(i_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température est représentée par une droite (fig.IV.1.b), ayant pour pente ( $-\Delta H_a^\circ/R$ ) et pour ordonnée à l'origine ( $\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R$ ).



**Figure IV.1.b.** Droites d'Arrhenius pour l'acier X70 dans HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N.

Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et de  $\Delta S_a^\circ$  [31]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation sont données dans le tableau (IV.1).

Le signe positif des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Généralement, la nature et la concentration de l'électrolyte affectent considérablement l'énergie d'activation du processus de corrosion.

**Tableau IV.1.** Paramètres thermodynamiques d'activation  $E_a$ ;  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$  pour l'acier X70 dans les acide HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1N.

Milieu	Matériaux	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J.mol <sup>-1</sup> )
HNO <sub>3</sub> 1N	X70	23.08	20.35	-136.56
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N		24,79	22,17	-120,52

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) sont supérieures à celles de  $\Delta H_a^\circ$  indiquant que le mécanisme de dissolution implique une réaction gazeuse, celle de la formation de  $H_2$  [32-33].

#### **V. Synthèse de la partie (A)**

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être énoncées:

- A normalité égale 1N l'acide nitrique est plus corrosif que l'acide sulfurique. L'ordre de l'agressivité des milieux étudiés est le suivant :  $HNO_3 > H_2SO_4$ .
- L'élévation de la température fait croître les densités de courant de corrosion de l'acier étudié, dans les deux milieux acides choisis, quelle que soit la température.
- Les micrographies optiques révèlent des attaques de surface, dont la morphologie diffère selon le milieu corrosif, auquel est soumis notre acier.
- Le calcul des enthalpies d'activation  $\Delta H_a^\circ$  reflète la nature endothermique de la réaction de dissolution. Par ailleurs, l'énergie d'activation du processus de corrosion de l'acier ne semblent pas être remarquablement influencées par la nature du milieu corrosif.

**Références**

- [1] X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corros. Sci.* 53 (2011) 113.
- [2] F.Kellou, A.Benchettara, S.Amara, *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 198.
- [3] A.Ishtiaque, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033.
- [4] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, *Corros. Sci.* 53 (2011) 671.
- [5] G.E. Badr, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2529.
- [6] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 42 (2000) 703.
- [7] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenee, *Appl. Surf. Sci.*152 (1999) 237.
- [8] A. Popova, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2144.
- [9] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [10] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3276.
- [11] L. Qiu, Y. Wu, Y. Wang, X. Jiang, *Corros. Sci.* 50 (2008) 576.
- [12] L. Tang, G. Mu, G. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2251.
- [13] E. E. Oguzie, V.O. Njoku, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, C. Obi, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3480.
- [14] H.H. Hassan, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1722.
- [15] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1317.
- [16] X. Li, S. Deng, G. Muc, H. Fu, F. Yang, *Corros. Sci.* 50 (2008) 420.
- [17] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172.
- [18] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198.
- [19] T. Erdey, M. Volmer, *Z. Physik. Chem.*, 150 (1930) 203.
- [20] F. Berthier, J.P. Diard, B.L. Gorrec, C. Montella, *Corrosion NACE*, 51 (1995) 105.
- [21] J.O'M. Bockriss, A.K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenus Press, New York, 2 (1974) 1249.
- [22] B.Hakanssen, N.B.Vannerberg, G.Berg-Nielsen, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 451.
- [23] P. Marcus, J. Oudar, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, (1995).
- [24] K. F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* (2010) 235.
- [25] P. C. Okafor, Y. Zheng, *Corros. Sci.* 51 (2009) 850.
- [26] P.C. Okafor, Y. Zheng, *Corros. Sci.* 51 (2009) 850.

- [27] S. K. Shukla, M. A. Quraishi, *Corrs. Sci.* 52 (2010) 314.
- [28] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoud, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 375.
- [29] J. O'M. Bochriss, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol.2, Plenum Press, New York, 1977.
- [30] E. Hamed, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 70.
- [31] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corrs. Sci.* 47 (2005) 2915.
- [32] Noor EA , *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 996.
- [33] U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I. I. Udousoro, A. P. Udoh, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5558.

## Partie B

L'objectif de cette partie, est d'étudier l'effet de temps d'immersion sur la résistance à la corrosion de l'acier étudié, ainsi que l'addition d'une série d'anions ( $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$  et  $\text{PO}_4^{-3}$ ), dans la gamme de concentrations suivantes [ $10^{-4}$ - $5.10^{-2}$ M] et l'effet d'ajout de deux molécules organiques tel que le rouge de méthyle ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ) et l'alcaline bleu ( $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ ) sur le comportement électrochimique de l'acier X70 immergé dans les deux milieux acides  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  à la concentration de 1N, en utilisant la méthode de perte de masse (gravimétrie).

### I. Influence de temps d'immersion sur la cinétique d'oxydation de l'acier :

La figure (I) met en évidence l'influence de temps d'immersion sur la résistance à la corrosion de l'acier dans les deux milieux acides  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  à la normalité 1N et à la température ambiante. Nous remarquons que la vitesse de corrosion de l'acier X70 diminue on fait à mesure que le temps d'immersion passe de 24 heures à 96 heures dans les deux milieux acides et elle diminue progressivement en milieu nitrique d'où elle atteint une valeur minimale qui est de  $0.0036 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  et elle est de l'ordre de  $0.0006 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  pour l'acide sulfurique.

Pour les variations de pH en fonction de temps d'immersions, dans le cas de l'acide nitrique cette variation est presque constantes, mais dans le cas de l'acide sulfurique, la valeur de pH augmente avec l'augmentation de temps d'immersion jusqu'à une valeur maximale qui correspond à un temps d'immersion de 48 heures, après ce temps, la valeur de pH reste inchangée quelque que soit le temps d'immersion.

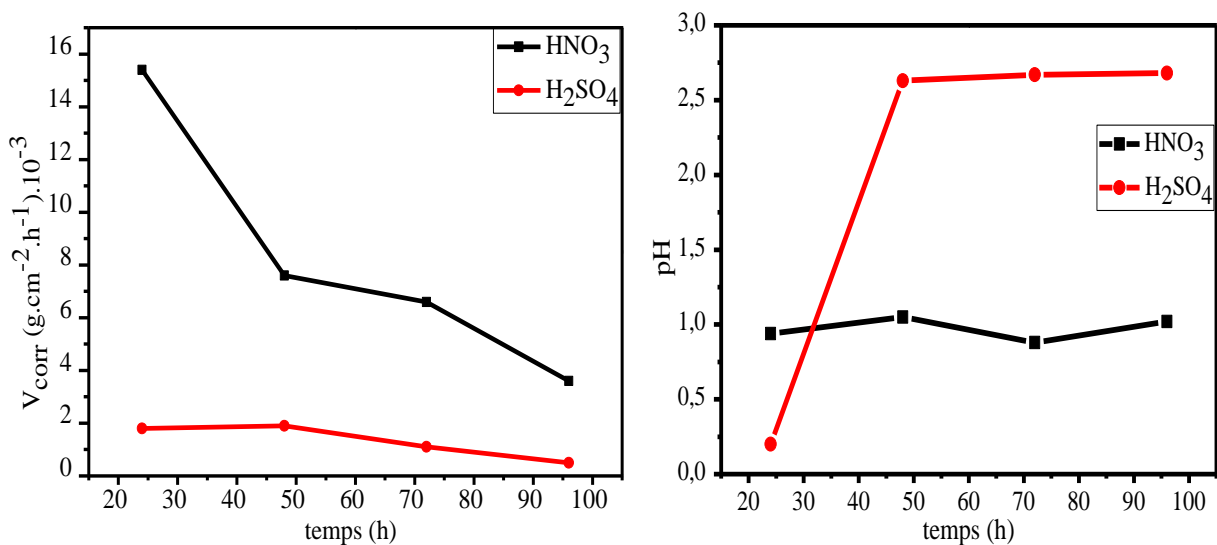


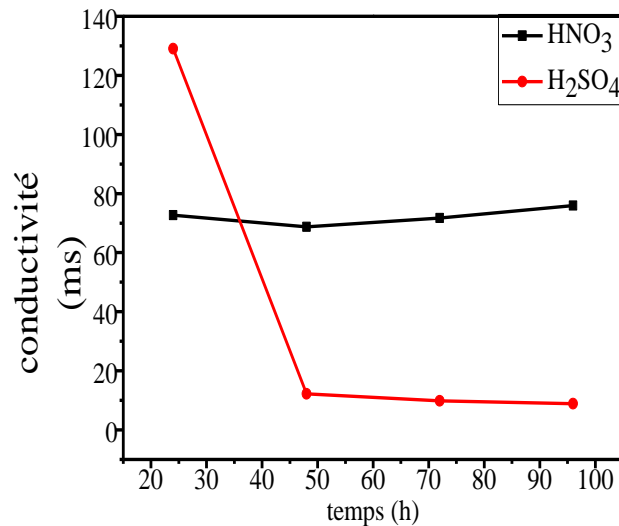
figure I .Variation de la vitesse de corrosion et de pH en fonction de temps d'immersion dans les deux milieux acides.

Les variations de masse relatives à l'unité de surface, de chaque échantillon ont été déterminées par pesée ainsi que l'évolution du pH des solutions traitées en fonction de temps est consignée pour chaque milieu dans le tableau I. L'étude comparative montre que c'est l'acide nitrique le milieu le plus agressif qui est caractérisé par sa vitesse de corrosion la plus élevée,  $V(HNO_3) > V(H_2SO_4)$ .

**Tableau I :** Variations de masse des échantillon à différentes temps d'immersion.

Temps (h)	HNO <sub>3</sub>				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
	Δm (g)	V <sub>corr</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	pH	Conductivité (mS)	Δm (g)	V <sub>corr</sub> (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	pH	Conductivité (mS)
24	3.1884	0.0154	0.94	72.7	0.3847	0.0018	0.24	129
48	3.4585	0.0076	1.05	68.7	0.7866	0.0019	2.63	12.2
72	3.7892	0.0066	0.88	71.7	0.6529	0.0011	2.67	9.8
96	4.0641	0.0036	1.02	75.9	0.5186	0.0006	2.68	8.9

La figure (II) montre que les variations de la conductivité en fonction de temps d'immersion, dans le cas de l'acide nitrique est presque constantes, mais dans le cas de l'acide sulfurique, la valeur de la conductivité diminue avec l'augmentation de temps d'immersion jusqu'à qu'elle atteigne une valeur minimale qui correspond à un temps d'immersion de 48 heures, après ce temps, la valeur de la conductivité reste presque inchangée quelque que soit le temps d'immersion.



**Figure II.** la variation de conductivité en fonction de temps immersion.

## II. Effet d'addition des anions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sur le comportement de l'acier dans les deux milieux acides

La variation de l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en présence des anions inorganiques dans des deux milieux acides, à différentes concentrations, à température ambiante

sont représentées dans la figure (II.1). Il est clair que l'influence de l'ajout des anions  $\text{MoO}_4^{-2}$  dans la gamme de concentrations  $10^{-4}$ - $5.10^{-2}$  M, est plus remarquable en milieu acide sulfurique.

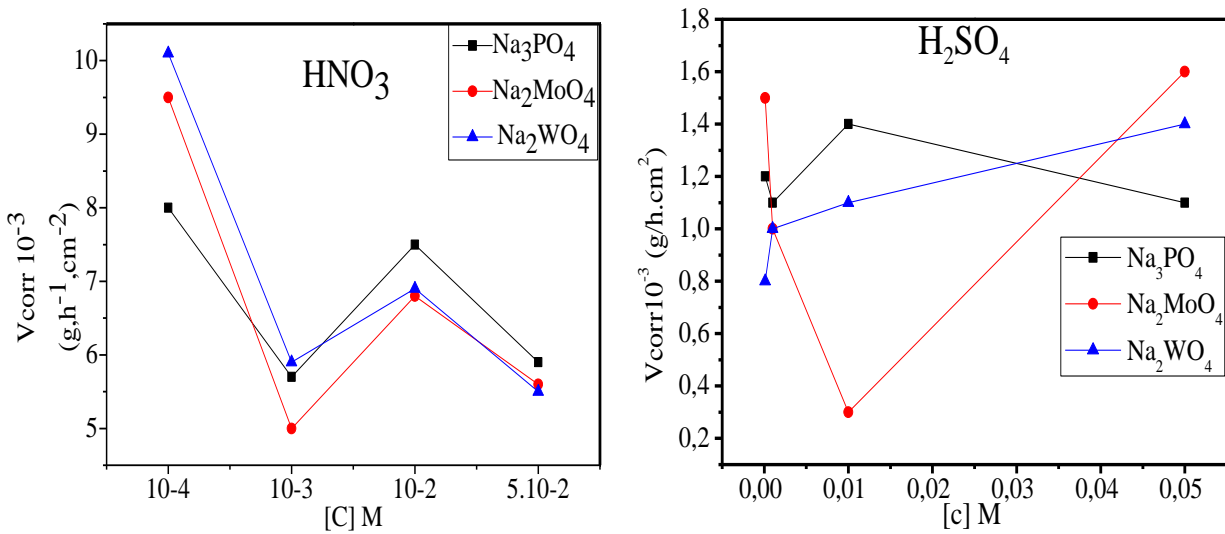


Figure II.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration

Nous remarquons que c'est l'ajout des anions molybdates  $\text{MoO}_4^{-2}$  qui a induit le ralentissement de la vitesse de corrosion par rapport aux autres anions ajoutés, quelque soit le milieu acide considéré. L'étude comparative de l'effet inhibiteur des anions testés (tableau. II), montre que les anions molybdates  $\text{MoO}_4^{-2}$  présentent la meilleure action inhibitrice, en effet ce sont eux qui offrent le taux d'efficacité le plus élevé (83.33 %). Il est à signaler que c'est dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qu'ils sont les plus performants, comparativement à l'acide  $\text{HNO}_3$ .

L'analyse du tableau (II), montre que l'ajout des anions  $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$  et  $\text{PO}_4^{-3}$  en milieu sulfurique et nitrique induit la diminution de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ), conduisant ainsi à des taux d'efficacité inhibitrice de l'ordre de 83.33% pour les anions molybdates ( $\text{MoO}_4^{-2}$ ) et de 62.98% pour les anions phosphates ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) dans les deux milieux étudiés respectivement.

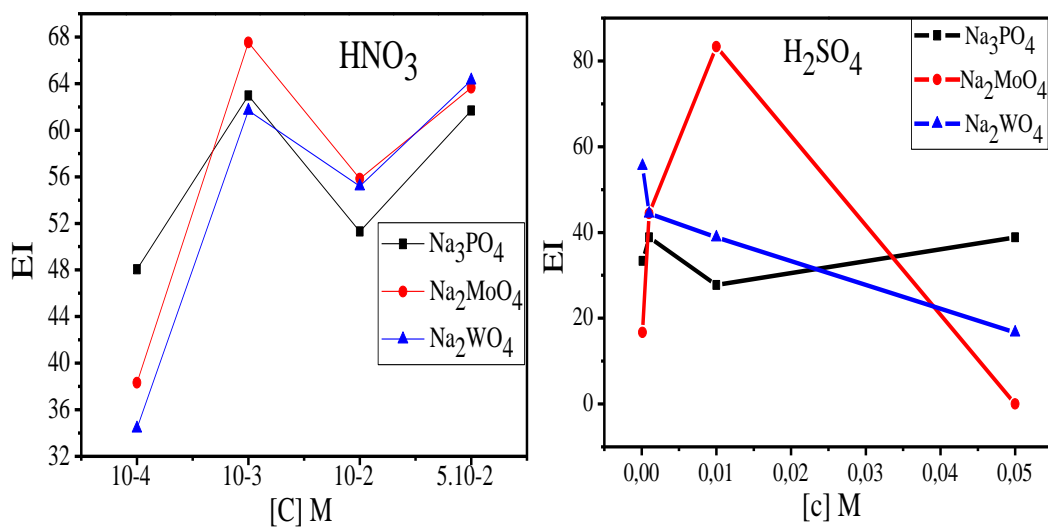


Figure II.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des concentrations

L'addition des anions phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en milieu nitrique est caractérisée par leur effet inhibiteur le plus prononcé qui est de l'ordre de 62.98%, en revanche il apparaît que leur effet d'inhibition chute jusqu'à elle atteint une valeur de 38.88% à la concentration optimale  $10^{-3}$  M figure (II.2). Nous avons également noté, que la plus grande variation enregistrée de taux d'inhibition est de 83.33% en présence des anions molybdates ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) en milieu sulfurique, signifiant ainsi que ces dernières peuvent être considérée comme le meilleur inhibiteur de l'acier X70 dans les deux milieux acide étudiés.

**Tableau II** Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans les deux milieux acides

Composés ajoutés	[c] M	$\text{HNO}_3$ 1N		$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N	
		$V_{\text{corr}}10^{-3}$ (g/h.cm <sup>2</sup> )	EI %	$V_{\text{corr}}10^{-3}$ (g/h.cm <sup>2</sup> )	EI %
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	/	15.4	/	1.8	/
	$10^{-4}$	8	48.05	1.2	33.33
	$10^{-3}$	5.7	62.98	1.1	38.88
	$10^{-2}$	7.5	51.30	1.4	22.22
	$5.10^{-2}$	5.9	61.68	1.1	38.88
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	/	15.4	/	1.8	/
	$10^{-4}$	9.5	38.31	1.5	16.66
	$10^{-3}$	5	67.53	1.0	44.44
	$10^{-2}$	6.8	55.84	0.3	83.33
	$5.10^{-2}$	5.6	63.63	1.6	11.11
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	/	15.4	/	1.8	/
	$10^{-4}$	10.1	34.41	0.8	55.55
	$10^{-3}$	5.9	61.68	1.0	44.44
	$10^{-2}$	6.9	55.19	1.1	38.88
	$5.10^{-2}$	5.5	64.28	1.4	22.22

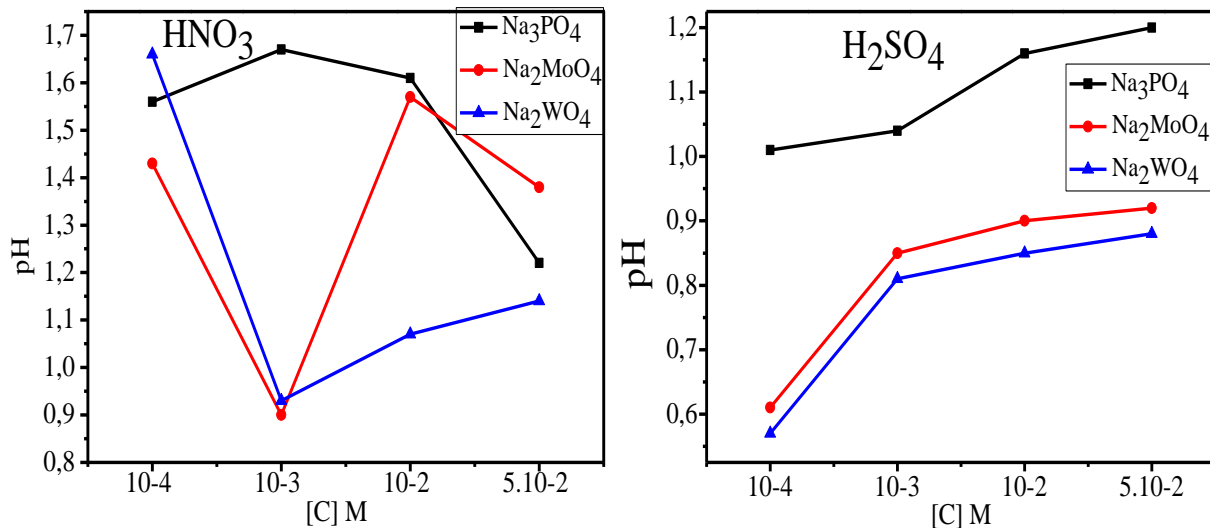
Nous notons, que la présence des anions tungstates ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) une augmentation plus ou moins important des taux d'inhibition aussi bien marqué en milieu nitrique que en milieu sulfurique, résultant du ralentissement des processus d'oxydation et de réduction à l'interface métal solutions.

D'une manière générale, tous les anions ajoutés aux deux milieux acides corrosifs étudiés jouent le rôle des inhibiteurs de corrosion car ils ralentissent la vitesse de corrosion de l'acier X70%

dans les deux milieux acides choisis, dont les taux d'efficacité inhibitrice, calculés peuvent être classés selon le milieu considéré comme suit :  $EI (H_2SO_4) > EI (HNO_3)$ .

### III. Effet d'addition des anions $PO_4^{3-}$ , $WO_4^{2-}$ et $MoO_4^{2-}$ sur la variation de pH et de la conductivité des deux solutions acides corrosifs

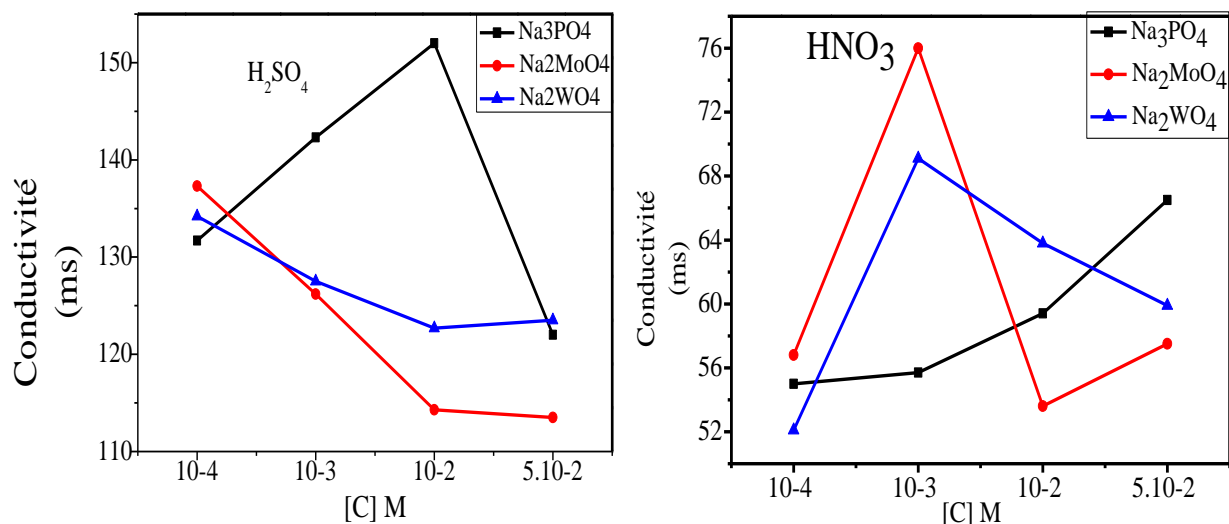
La figure (III) met en évidence, l'influence de la concentration en anions ajoutés sur la variation de pH en fonction de temps d'immersion de l'acier X70 dans les deux électrolytes acides. En milieu acide nitrique, le pH de la solution diminue avec l'augmentation de la concentration des anions ajoutés, mais dans le cas de l'acide sulfurique, le pH de la solution électrolytique augmente avec l'augmentation de la concentration d'anions en solution, ce qu'il influe sur l'acidité de milieu électrolytique, dont nous peuvent classés la variation de pH en fonction de la concentration en anions ajoutés selon le milieu acide considéré comme suit :  $pH (HNO_3) > pH (H_2SO_4)$ .



**Figure III** la variation de pH en fonction de la concentration des anions ajoutés

La figure (III.1) montre que la variation de la conductivité en fonction de la concentration des anions ajoutés aux deux solutions acides. D'une manière générale, en milieu acide nitrique la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration des anions en solution alors qu'elle diminue dans le cas de l'acide sulfurique.

L'évolution du pH et de la conductivité en fonction des concentrations des anions ajoutés aux deux milieux acides sont illustrée dans le Tableau (III). On remarque que l'addition progressive des anions dans le milieu acide nitrique augmente légèrement le pH de la solution, à partir de la concentration 10<sup>-2</sup>M le pH commence à diminuer. Dans le milieu nitrique, le pH décroît en fonction de la concentration il atteint une valeur minimale on présence des anions molybdates a la concentration de 10<sup>-3</sup>M.



**Figure III.1** la variation de la conductivité en fonction de la concentration des anions ajoutés

Pour le milieu sulfurique, le pH de la solution en présence des anions augmente avec l'augmentation de leur concentration, contrairement à la conductivité qui est inversement proportionnelle par rapport à leurs concentrations. Enfin nous pouvons classer le pH et la conductivité en présence des anions selon le milieu acide considéré comme suit :

$pH(H_2SO_4) < pH(HNO_3)$  ;  $Conductivité(H_2SO_4) > Conductivité(HNO_3)$ .

**Tableau III** : Evolution du pH des solutions traitées dans les deux milieux

Composés ajoutés	[c] M	HNO <sub>3</sub> 1N		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N	
		pH	Conductivité (ms)	pH	Conductivité (ms)
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup>	1.56	55	1.01	131.7
	10 <sup>-3</sup>	1.67	55.7	1.04	142.3
	10 <sup>-2</sup>	1.61	59.4	1.16	152
	5.10 <sup>-2</sup>	1.22	66.5	1.20	122
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	/	/	/	/	/
	10 <sup>-4</sup>	1.43	56.8	0.61	137.3
	10 <sup>-3</sup>	0.90	76	0.85	126.2
	10 <sup>-2</sup>	1.57	53.6	0.90	114.3
	5.10 <sup>-2</sup>	1.38	57.5	0.92	113.5
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	/	/	/	/	/
	10 <sup>-4</sup>	1.66	52.1	0.57	134.2
	10 <sup>-3</sup>	0.93	69.1	0.81	127.5
	10 <sup>-2</sup>	1.07	63.8	0.85	122.7
	5.10 <sup>-2</sup>	1.14	59.9	0.88	123.5

#### IV.Effet d'addition des composés organiques sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 dans les deux milieux acides

La figure (IV) met en évidence l'influence de la concentration des deux molécules organique sur la résistance à la corrosion de l'acier dans les deux milieux acides  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$  a la normalité 1N et a la temperature ambiante. Notons que la vitesse de corrosion de l'acier X70 diminue on faire à mesure que la concentration des deux molécules organique varie de  $10^{-4}$ - $10^{-2}$ M d'où elle atteint une vitesse minimale dans les deux milieux acides a la concentration de  $10^{-2}$ M on présence de rouge de méthyle.

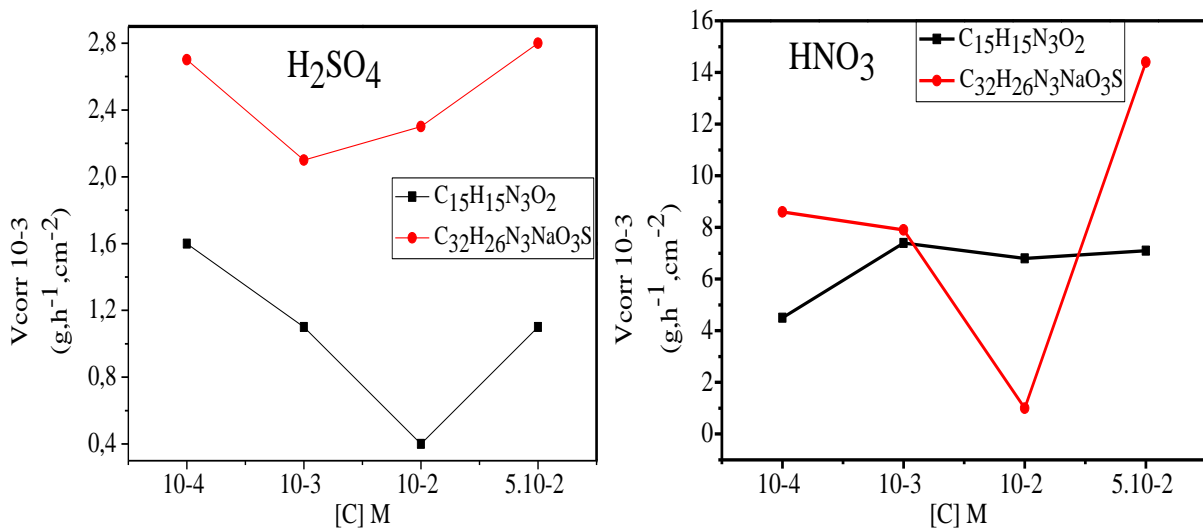


figure IV. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans les deux milieux acides.

En milieu nitrique la variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 augmente avec l'augmentation de la concentration des deux molécules organiques ajoutées, dont nous peuvent classés la variation de la vitesse de corrosion on fonction de la concentration des deux composés organiques ajoutés selon le milieu acide considéré comme suit :  $V_{corr}(HNO_3) > V_{corr}(H_2SO_4)$ .

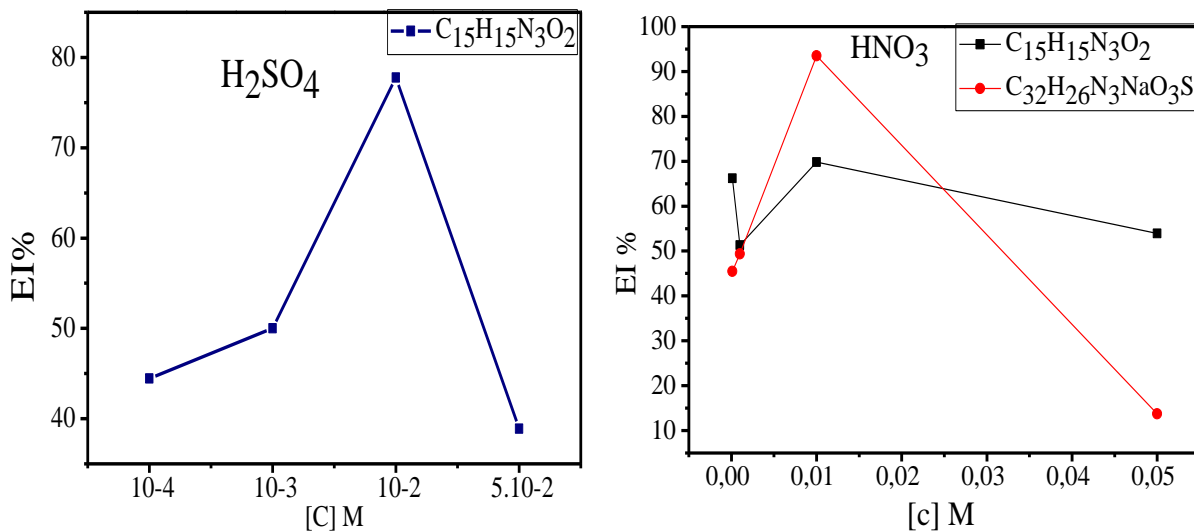


Figure VI.1 Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des concentrations

La figure VI.1 représente la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des concentrations des deux composés organiques. Nous notons, qu'en milieu acide sulfurique, le taux d'inhibition de la molécule de rouge de méthyle est de 77.78 % à la concentration optimale de  $10^{-2}$ M. Contrairement, la molécule alcaline bleue joue le rôle d'accélérateur de corrosion quel que soit sa concentration ajoutée en solution.

**Tableau IV.** Variation de la vitesse de corrosion, de pH et de l'efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans les deux milieux acides

Composés Organiques ajoutés	[c] M	HNO <sub>3</sub> 1N			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N		
		V <sub>corr</sub> 10 <sup>-3</sup> (g/h.cm <sup>2</sup> )	EI %	pH	V <sub>corr</sub> 10 <sup>-3</sup> (g/h.cm <sup>2</sup> )	EI %	pH
C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	/	15.4	/	/	1.8	/	/
	10 <sup>-4</sup>	5.2	66.23	0.95	1.0	44.44	0.21
	10 <sup>-3</sup>	7.5	51.30	1.70	0.9	50	0.24
	10 <sup>-2</sup>	5.1	69.83	1.78	0.4	77.78	0.28
	5.10 <sup>-2</sup>	7.1	53.89	1.81	1.1	38.89	0.35
C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	/	15.4	/	/	1.8	/	/
	10 <sup>-4</sup>	8.4	45.45	1.82	2.7	/	0.13
	10 <sup>-3</sup>	7.8	49.35	1.55	2.1	/	0.115
	10 <sup>-2</sup>	1.0	93.50	1.13	2.3	/	0.21
	5.10 <sup>-2</sup>	13.4	13.70	1.10	2.8	/	0.24

En revanche en milieu nitrique les deux composés organiques ont un effet inhibiteur sur la résistance à la corrosion de l'acier X70. Les taux d'inhibition de la molécule de rouge de méthyle sont moins importants par rapport aux taux d'inhibition de la molécule alcaline bleue. Cette dernière a une efficacité de 93.50% à la concentration de  $10^{-2}$  M en inhibiteur, ce qui reflète le ralentissement des processus d'oxydation et de réduction à l'interface métal solutions.

D'une manière générale, les deux composés organiques ajoutés aux deux milieux acides corrosifs étudiés jouent le rôle des inhibiteurs de corrosion à l'exception de l'alcalin bleu au milieu acide sulfurique qui a un effet accélérateur de corrosion de l'acier X70. Alors ils ralentissent la vitesse de corrosion de l'acier X70% dans les deux milieux acides choisis, dont les taux d'efficacité inhibitrice, calculés peuvent être classés selon le milieu considéré comme suit :

$$EI(\text{HNO}_3) > EI(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

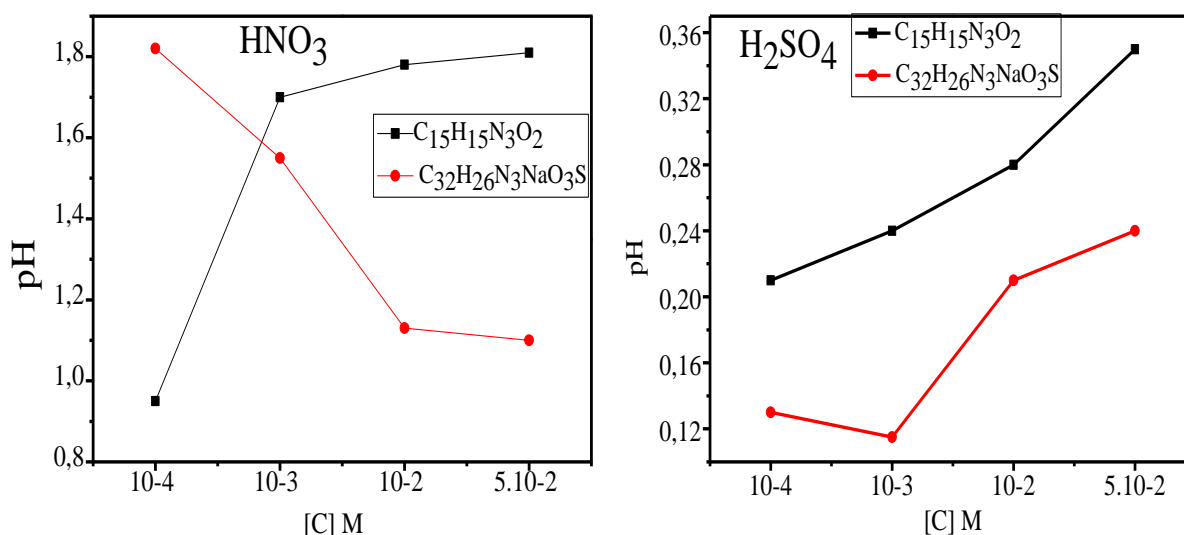


figure IV.2. Variation de la pH en fonction de concentration dans les deux milieux acides.

D'après la Figure (IV.2), le pH de la solutions d'acide sulfurique augment avec l'augmentation de la concentration des molécules organiques présentes dans la solution électrolytique. Notons ainsi que les valeurs de pH au milieu sulfurique en présence de la molécule de rouge de méthyle sont plus élevées par rapport à celle en présence de la molécule l'alcaline bleu dans la solution corrosifs.

En revanche en milieu nitrique, le pH augmente avec l'augmentation de la concentration de rouge de méthyle. Contrairement, en présence de l'alcaline bleu, le pH diminue avec l'augmentation de sa concentration.

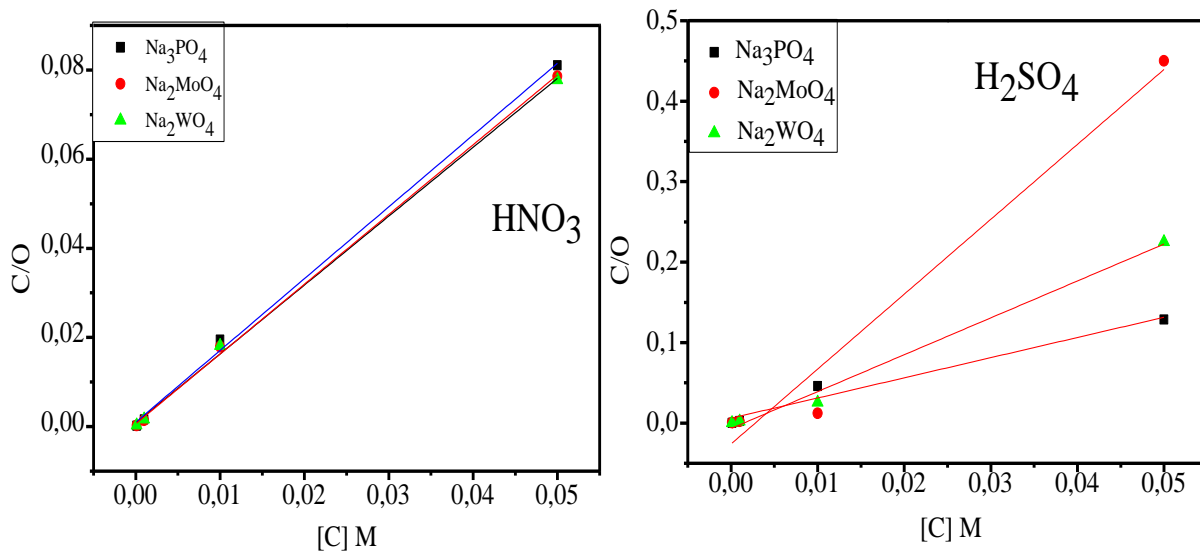
## V. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions [1], sont un outil très important pour l'identification du type d'interactions qui s'établit entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Afin de décrire l'isotherme correspondant à l'adsorption des anions et des composés organiques sur la surface de l'acier X70, plusieurs isothermes d'adsorption ont été examinées, à savoir l'isotherme de Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, Bockis-Swinkels et celle de Langmuir. C'est cette dernière qui a fourni le meilleur ajustement des données expérimentales [2-5]. Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface, pour les différentes concentrations des anions et des deux composés organiques ajoutés dans les deux milieux acides ont été déterminées par le rapport  $E$  (%) / 100. Concernant les valeurs d'efficacité inhibitrices utilisées, elles sont déduites de la méthode gravimétrique et sont reliées à la concentration de l'inhibiteur par l'équation suivante [6] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{éq.I.})$$

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption de l'inhibiteur. Le tracé des courbes ( $\frac{C}{\theta}$ ) en fonction de ( $C$ ) est représenté par des lignes droites, indiquant que l'adsorption de ces anions

et les deux molécules organiques dans les deux milieux acides, est décrite par l'isotherme de Langmuir, comme illustré dans la figure (V).



**Figure V.** Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les anions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{WO}_4^{2-}$  dans  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1N.

Ce résultat montre que les courbes sont linéaires pour tous les anions minéraux présent dans les deux milieux acides testés, ce qui confirme que l'adsorption de ces anions à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux d'étude en formant un film ou des oxydes qui contribuent à l'inhibition de la corrosion de l'acier. Les valeurs des coefficients d'adsorption  $K_{\text{ads}}$  obtenues en extrapolant la droite à l'axe  $C/\theta$ , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}$  sont données dans le Tableau 4 :

$\Delta G_{\text{ads}}$  est déterminée par l'équation suivante:

$$K_{\text{ads}} = 1/55,5 \exp (- \Delta G_{\text{ads}} / RT) \quad (2)$$

R : constante des gaz parfaits

T : température de l'électrolyte

55,5 : la concentration de l'eau en solution (mol/ l)

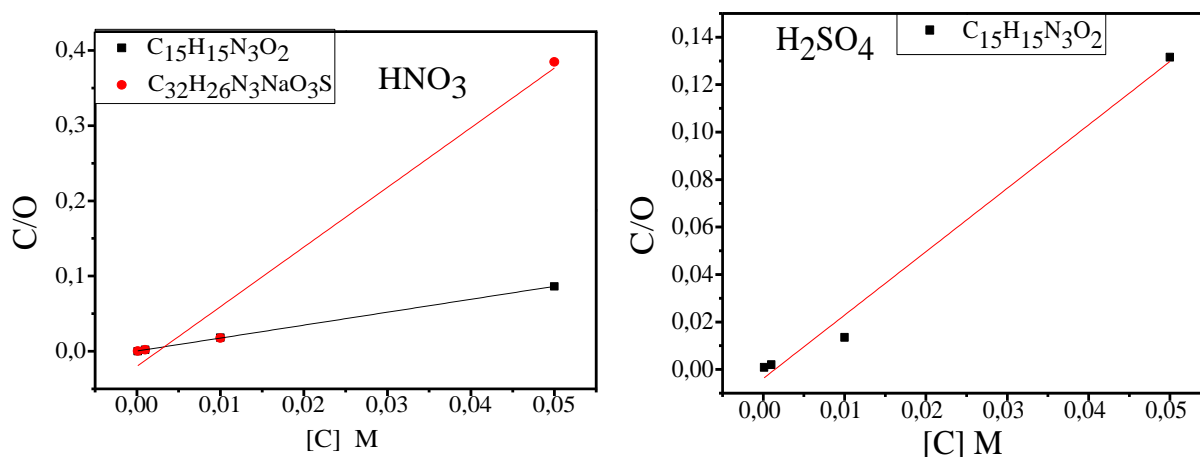
Il est à signaler que toutes les enthalpies standards d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) sont positives au milieu sulfurique, excepté celles relatives aux anions  $\text{PO}_4^{3-}$  qui sont négatives. On admet communément que lorsque  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  est positive, l'adsorption se fait à moins de 50%. Cette isotherme suppose que les particules adsorbées occupent seulement un type d'emplacement, sans interactions entre les espèces adsorbées [7]. L'effet inhibiteur des anions étudiés, est principalement dû à leur

adsorption électrostatique sur la surface de l'acier, qui réduit ainsi la vitesse du processus de corrosion.

**Tableau.V.** Valeurs des coefficients d'adsorption  $K_{ads}$  et de l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  pour dans les deux milieux.

MILIEUX		$\Delta G$ (Kj)	$K_{ads}$
HNO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-9.987	1.016
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	-28.197	1.58 10 <sup>3</sup>
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	-27.474	1.18 10 <sup>3</sup>
	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-29.702	2.90 10 <sup>3</sup>
	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	/	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-22.585	1.64 10 <sup>2</sup>
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	/	/
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	/	/
	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	/	/
	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	/	/

Afin d'avancer une explication à l'efficacité inhibitrice des inhibiteur inorganiques, certains auteurs [8-11] stipulent qu'aux plus faibles concentrations en anions, un composé insoluble est susceptible de se former, alors que pour d'autres études [12-13] un changement survient dans la nature du film d'oxyde, développé sur la surface du métal, lui conférant ainsi de meilleures propriétés d'inhibition. Par ailleurs la diminution du taux de protection, aux concentrations élevées en anions et les deux molécules organiques, est imputée à la solubilisation du composé formé. En effet, le composé insoluble formé aux faibles concentrations, devient soluble pour des concentrations plus élevées [14-16].



**Figure .V.1** Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les anions PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup> et WO<sub>4</sub><sup>-2</sup> dans HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1N.

## VI. Synthèse de la partie (B)

Sur la base des résultats et discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

- L'étude a montré que c'est l'acide nitrique le milieu le plus agressif et il est caractères par sa vitesse de corrosion la plus élevé,  $V(HNO_3) > V(H_2SO_4)$ .

- Tous les anions minéraux testés présentent un caractère inhibiteur plus ou moins marqué vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans les deux milieux acides à 1N. Le taux de protection est affecté et dépend de la nature du milieu acide et du l'anion en solution.

- L'étude comparative de l'action de ces anions, montre que ce sont les anions molybdates qui présentent la meilleure action inhibitrice, et leur effet est plus marqué en milieu  $H_2SO_4$  qu'en solution  $HNO_3$ . Cependant, en milieu nitrique ce sont aussi les anions molybdate qui ont le meilleur effet sur la résistance à la corrosion de l'acier.

- Les deux composés organiques testés présentent un caractère inhibiteur et le taux le plus élevé et de 93.50% en milieu nitrique on présence de composé l'alcaline bleu. Ce dernier en milieu sulfurique joue le rôle d'accélérateur de corrosion quel que soit sa concentration en solution.

- L'effet inhibiteur des anions et des composés organiques étudiés est principalement dû à l'adsorption électrostatique (adsorption physique). Cet effet inhibiteur est attribué au blocage des centres ou sites actifs par couverture de la surface de l'acier et la formation de film ou des oxydes soluble sur la surface de l'acier.

**Références**

- [1] K. F. Khaled, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2493.
- [2] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2104.
- [3] S. Ghareba, S. Omanovic, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3890.
- [4] H. Ashassi-Sorkabi, D. Seifzadeh, M. G. Hosseini, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363.
- [5] M. Benabdelleh, R. Souane, N. Cheriaa, R. Abdeli, B. Hammouti, J. Viens, *Pigment & Resin Technology*, 36 (2007) 373.
- [6] F. Bentiss, M. lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915.
- [7] G. Avic, *Colloids Surf. A317* (2008) 730.
- [8] H. Leidheiser, *Corros.* 36 (1980) 339.
- [9] S.B. Farina, G.S. Duffo', J.R. Galvele, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1687.
- [10] M. Abdallah, H.E. Meghed, M. Sobhi, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 111.
- [11] S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, S. Muralidharan, G. Venkatachari. *App. Surf. Sci.* 252 (2006) 8107.
- [12] M.H. Wahdan, G.K. Gomma, *Mater. Chem. Phys.* 39 ( 1995) 92.
- [13] K.S.N. Murthy, R. Ambat, E.S. Dwarakadasa, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1765.
- [14] L.A. Shalaby, O.J. Elsobhi, A.A. Abdu azim. *Corros. Sci.* 14 (1974) 637.
- [15] L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit, B. Hammouti. *Can. J. Chem.* 80 (2002) 106.
- [16] N. Caluskan, S. Bilgiç, *Appl. Surf. Sci.* 153 (2000) 128.

## Partie C

Dans cette partie (C), nous avons examiné l'application de la technique de modélisation par ordinateur aux systèmes de corrosion ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ /acier X70,  $C_{32}H_{26}N_3NaO_3S$ /acier X70) à fin de comparer les résultats d'analyse informatique (simulation) des données et les résultats obtenue par les mesures expérimentales.

### I. Calcule d'énergie d'adsorption par simulation

Aujourd'hui, l'étude des phénomènes de corrosion de l'acier est devenue un sujet industriel ainsi que académique importante [1]. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus efficaces pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion, en particulier en milieu acide [2].L'efficacité d'inhibition de la corrosion des composés organiques est liée à leurs propriétés d'adsorption. L'adsorption dépend de la nature et de l'état de la surface du métal, du type de milieu de corrosion et de la structure chimique de l'inhibiteur [3].

Les techniques de modélisation informatique ont été appliquées avec succès à des problèmes de corrosion [4,5]. L'application de la techniques de modélisation par ordinateur à des systèmes de corrosion implique de bien comprendre le phénomène physique de la corrosion et les mathématiques qui régissent le processus de corrosion.

En outre, la connaissance des méthodes numériques qui sont à la base des techniques de modélisation informatique est nécessaire pour les analyses de calcul précis. La vérification des hypothèses par la comparaison des résultats d'analyse informatique des données de mesure expérimentale ou autre est une exigence fondamentale dans la création d'une analyse précise.

La simulation est un outil de calcul pour les problèmes scientifiques et techniques complexes. Les méthodes de simulation les plus simples ont été utilisés pendant des décennies, mais avec le perfectionnement de la mémoire de calcule et de simulation de vitesse, sont devenus l'outil le plus répandu pour l'analyse [6 ; 7].

Dans ce travail, le comportement des molécules adsorbées à la surface de l'acier X70 sera étudié par la méthode de simulation de la dynamique des molécules.

Une enquête de la littérature indique que seul un nombre limité d'études sont disponibles traitant l'effet d'inhibition de la corrosion des molécules sur la surface des matériaux métalliques.

## II. Matériel et méthode

### II.1. Logiciel utilisé :

Matériaux Studio est un logiciel client-serveur flexible qui est utilisé pour la simulation des matériaux métalliques. Ce logiciel nous aide à étudier des modèles de structures moléculaires, l'exploitation des capacités graphiques et de présenter nos résultats, ainsi que l'intégration avec les outils de PC nous facilite la communication de ces données. L'architecture client-serveur de logiciel matériaux studio exploite la puissance de nos serveurs Microsoft Windows et Linux pour exécuter des calculs avancés et des résultats directement sur notre PC.

Le matériaux studio s'appuie sur des méthodes de simulation bien validé et largement appliquées par le leader des logiciels de simulation des matériaux de haute qualité. La gamme complète de logiciel combine la mécanique quantique, la mécanique moléculaire, la modélisation méso-échelle et la simulation des molécules a analysé. Ces techniques sont pris en charge par les capacités et les outils pour analysé et présenter des données scientifiques.

Quoi de neuf dans la version 5.5 Matériaux studio

Matériaux Studio 5.5 comprend une série d'améliorations de la productivité et de nouvelles fonctionnalités qui étendent en outre des applications dans des domaines d'actualité de la recherche tels que les nouveaux matériaux fonctionnels, les matériaux pour l'énergie et le développement pharmaceutique. Il augmente sérieusement l'accessibilité à la science des matériaux informatisée. Il délivre des méthodes puissantes, dans un environnement flexible et facile à utiliser. Il rend simple la communication des idées concernant les structures des matériaux et les propriétés, comme il permet de résoudre des problèmes dans l'industrie. Le module que nous utilisons c'est le localisateur de sites d'adsorption (adsorption Locator). Il est conçu spécialement à l'étude des systèmes, en permettant à l'utilisateur d'identifier les sites d'adsorption à basses énergies, sur les substrats cristallins ou amorphes, ou bien pour chercher les sites d'adsorption préférentielle d'un mélange d'adsorbats. Les adsorbats sont souvent des molécules, des gaz, ou des liquides. Les substrats sont représentés par des cristaux poreux, telles que les zéolites, tel que : le silica-gel.

« Adsorption Locator » identifié les positions d'adsorption possibles, en réalisant des recherches Monté Carlo sur l'espace du système, avec une diminution progressive de la température (Simulated annealing).

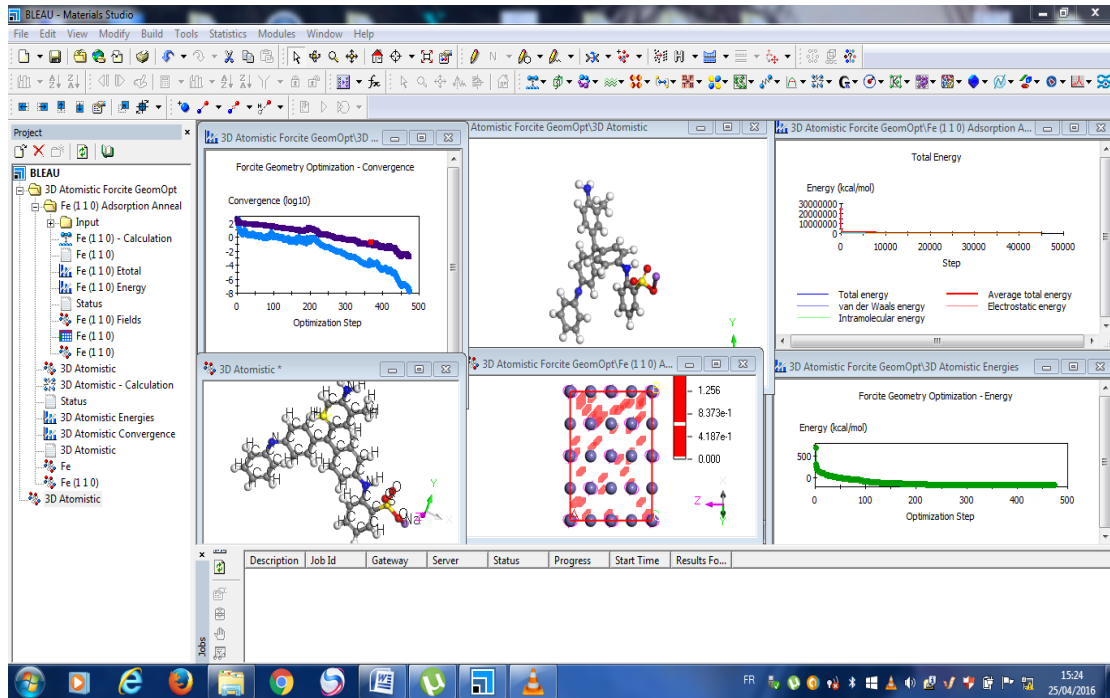


Figure I. Interface du logiciel «Matériaux Studio v5.5 »

## II.2. Détection des sites d'adsorption sur un substrat (Principe de calcul)

Un site d'adsorption à faible énergie est déterminé en effectuant une recherche Monté Carlo du volume du système substrat/adsorbat, durant cette recherche, la température est lentement diminuée. Ce processus est répété autant de fois, pour identifier d'avantage les sites à énergie minimale. Au cours de la simulation, les molécules de l'adsorbat sont aléatoirement tournées, et déplacées au tour de la surface du substrat. La disposition est acceptée ou rejetée suivant les règles de sélection de la méthode Monté Carlo.

## II.3. Les Champs de force (Force Fields)

L'objectif de la force Fields c'est de révéler l'équation d'énergie potentielle de tous types de molécules, avec une précision raisonnable. L'application de quelques champs de force (force Fields) peut avoir une grande précision, mais pour une série limitée d'éléments, cela permet une bonne prédiction de plusieurs propriétés moléculaires. Tandis que d'autres cherchent à prendre en considération le maximum d'éléments du tableau périodique qui implique nécessairement moins de précision des calculs. Le choix du champ de force est en fonction du type de structure de la molécule à étudier.

## III. Avantages de la méthode

La vraie puissance de la description atomistique d'une structure résumée par l'expression de l'énergie, s'appuie d'après Help, sur les trois domaines suivants :

- ✓ Le premier, il est basé sur les champs de force qui peuvent traiter des systèmes larges, car il est plus rapide, et moins coûteux, que les calculs quantiques.

- ✓ Le deuxième, c'est l'analyse des contributions en énergie à l'échelle d'interactions individuelles, où par catégories. Par exemple, on peut décomposer l'énergie en : énergies de liaison, énergies d'angle, énergie de non-liaison, etc., où encore à l'échelle d'une liaison d'hydrogène spécifique, ou un contact van der Waals, pour comprendre une observation physique, ou bien pour une prédiction.
- ✓ Le troisième domaine, décrit sous contraintes imposées, se base sur la modification de l'expression de l'énergie pour réduire les calculs. On peut imposer des contraintes, ex : fixer un atome dans l'espace et ne pas lui permettre de se déplacer.

#### **IV. L'expression de l'énergie**

Les coordonnées d'une structure combinée avec un champ de force donne une expression de l'énergie (fonction ciblée). Cette expression est l'équation qui décrit la courbe de l'énergie potentielle d'une structure particulière comme fonction des ses coordonnées. L'énergie potentielle totale d'un système est exprimée par la somme des interactions de valence (ou de liaison) et du terme intermédiaire (crossterm) non liantes (non-bond).

##### ✓ **Interactions de valence**

L'énergie des interactions de valence est généralement expliquée par les étirements de liaison (liaison), Le fléchissement de l'angle de valence (angle), l'angle de torsion, ... etc.

##### ✓ **Interactions de terme intermédiaire (crossterm)**

Les champs de force modernes (2<sup>ème</sup> génération) achèvent des calculs de haute précision en insérant des termes intermédiaires tells : liaisons et angles qui est provoqué par les atomes adjacentes. Ces termes sont requis pour reproduire précisément les fréquences de vibration expérimentales, et de ce fait, les propriétés dynamiques des molécules.

##### ✓ **Interactions non-liaison**

L'énergie des interactions entre atomes non liées est calculée pour : les interactions de type : Van der Waals, Electrostatiques (Coulomb), termes des liaisons d'hydrogène.

$$E_{non-liaison} = E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{H-liaison} \quad (1)$$

Comme exemple d'une expression d'énergie potentielle complète, l'expression qui est utilisée pour décrire une structure d'eau :

$$E(H_2O) = \kappa_{OH} (b - b_{OH}^0)^2 + \kappa_{OH'} (b' - b_{OH'}^0)^2 + \kappa_{HOH} (\varphi - \varphi_{HOH}^0)^2 \quad (2)$$

Dans cet exemple, le champ de force définit les :

- ✓ Longueurs de liaison ( $b$ ), et les angles ( $\varphi$ ) ;
- ✓ La forme fonctionnelle (quadratique simple pour les deux types de coordonnées ;
- ✓ La constante de force ( $\kappa$ ) ;

La longueur référentielle : de la liaison O–H ( $b^\circ$ ), et l'angle H–O–H ( $\varphi^\circ$ ), sont les valeurs idéales à zéro énergie.

Tableau I Les molécules utilisées

Les molécules	La structure	Energie d'adsorption (kcal/mol)	Energie totale (kcal/mol)
Roge de mitile	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	$-1,71.10^3$	$-7.16.10^3$
Alcaline Blue	$C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$	-854,55	$-3.57.10^3$

### V. Procédures expérimentales de la simulation

Dans la simulation Monté Carlo, les dynamiques moléculaires ont été réalisées dans un système qui comporte, les molécules inhibitrices, et la surface du l'acier caractérisé par sa matrice d'élément de base qui est le fer, on choisit le plan (110). Chaque molécule est placée sur la surface, avec une géométrie optimisée, ensuite on démarre simulation. La figure (II) suivante montre les courbes d'optimisation d'énergie des molécules inhibitrices avant leur adsorption sur la surface métallique.

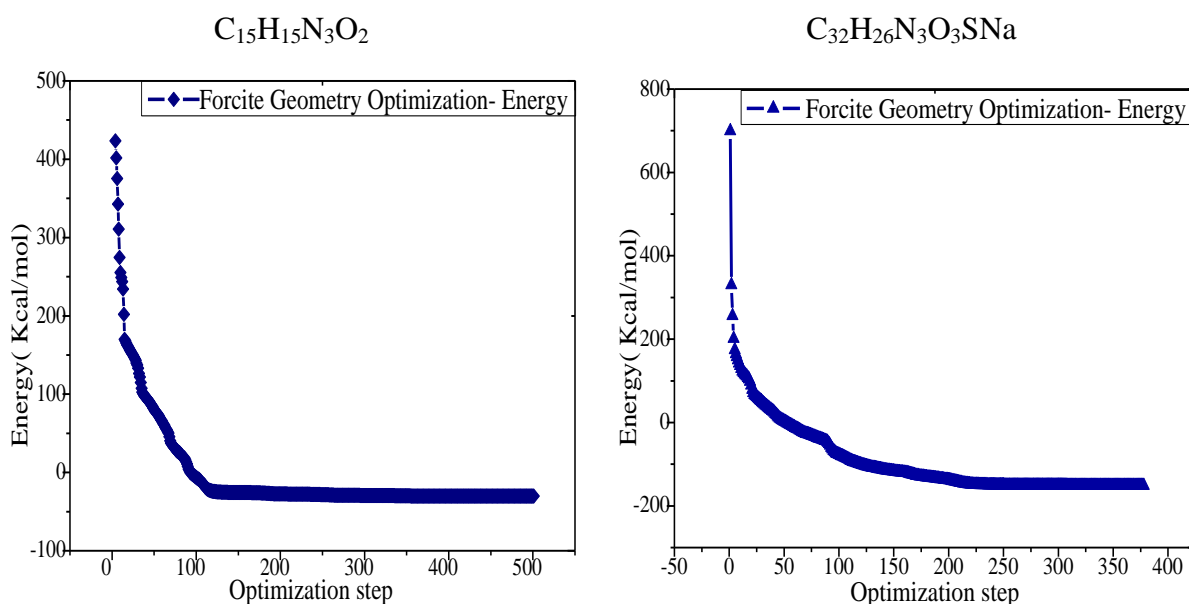


Figure II. Courbes d'optimisation des énergies de molécules étudiées :  $C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$  et  $C_{15}H_{15}N_3O_2$  avant leur adsorption sur la surface du plan (110)

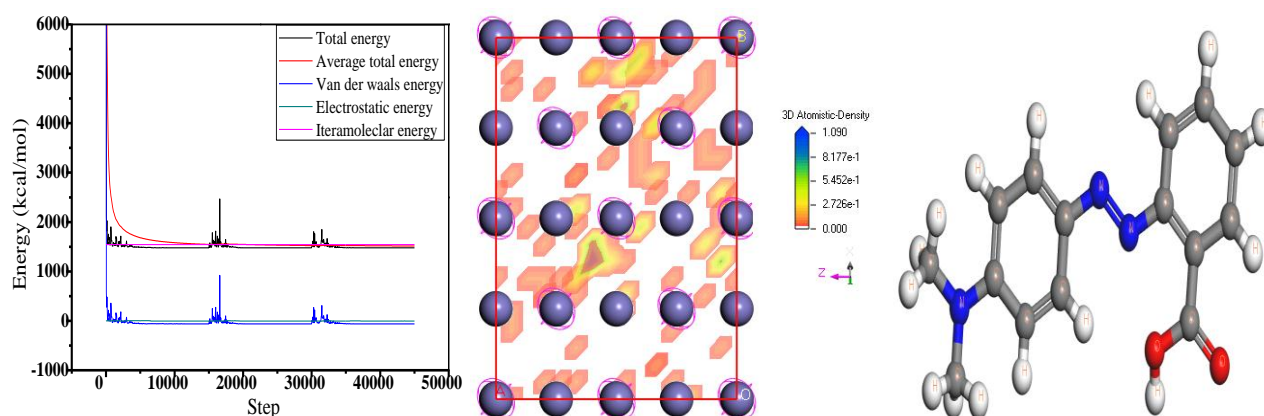
L'analyse de ces courbes permet de remarquer que la molécule qui correspond à l'optimisation d'énergie la plus minime ( $-1,71 \cdot 10^3$  kcal/mol) est la molécule de rouge de méthyle,

tandis que la molécule Alcaline Blue correspond à celle la plus efficace (-854,55 kcal/mol), cette valeur représente l'énergie maximale par rapport aux autres molécules.

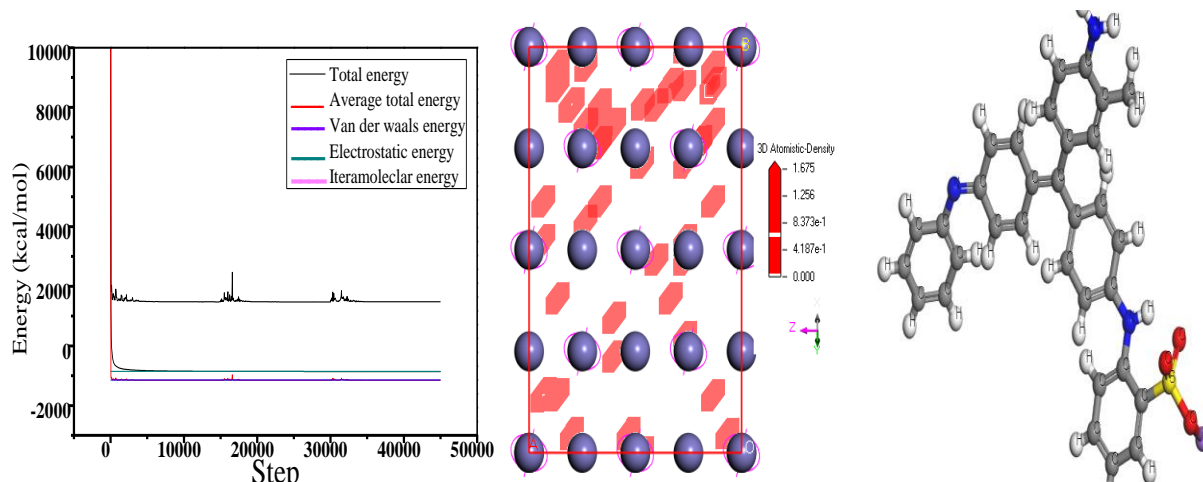
Cette optimisation est réalisée à l'aide d'un processus itératif, où les coordonnées atomiques sont ajustées jusqu'à ce que l'énergie totale d'une structure soit minimisée (correspond à un minimum dans la courbe d'énergie potentielle). Ce calcul se base sur la réduction des forces jusqu'à ce qu'ils atteignent des valeurs inférieures à celles définies comme des valeurs tolérées pour la convergence. Les forces sont calculées à partir de l'expression de l'énergie potentielle, ce qui implique qu'ils vont dépendre de champ de force choisi [Help].

La figure (III) représente l'énergie totale, l'énergie totale moyenne, l'énergie de Van Der Waals, l'énergie électrostatique ainsi que l'énergie intramoléculaire du système étudié sont calculées en optimisant tout le système.

### Rouge de Méthyle



### Alcaline Blue



**Figure III** Distribution des différentes énergies pour les molécules étudiées: rouge de méthyle et alcaline Blue

L'analyse des courbes précédentes nous a permis de constater que les diverses énergies calculées lors de simulation selon un processus itératif de 3 cycles, chaque cycle comprend 10000 pas. Ces courbes présentent quelques similitudes notamment vis-à-vis de leur allure, ainsi que leur forme générale. On remarque que l'énergie totale égale à l'énergie intramoléculaire pour la molécule rouge de méthyle et pour la molécule de l'alcaline Blue l'énergie total est la somme de l'énergie intramoléculaire et l'énergie de van der Waals.

### VI. Synthèse de la partie (C)

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être énoncées:

- L'analyse de résultats montre que la molécule qui correspond à l'optimisation d'énergie la plus minime ( $-1,71 \cdot 10^3$  kcal/mol) est la molécule de rouge de méthyle, tandis que la molécule d'alcaline Blue correspond à celle la plus efficace (-854,55 kcal/mol), cette valeur représente donc l'énergie maximale.
- L'énergie totale égale à l'énergie intramoléculaire pour la molécule de rouge de méthyle et pour la molécule de l'alcaline Blue l'énergie total est la somme de l'énergie intramoléculaire et l'énergie de van der Waals.

**Références**

- [1]- Y. Feng, S. Chen, W. Guo et al., *Appli. Surf. Sci.*, 253 (2007) 8734.
- [2]- M. Dupart, M. Lafont, F. Dabasi, *J.Electrochim. Acta*, 30 (1985) 353.
- [3]- Z. Zhang, S. Chen, Y. Li et al., *Corros. Sci.*, 51 (2009) 291.
- [4]- Z. Zhang, S. Chen, Y. Feng, *J. Serb. Chem., Soc.* 74 (4) (2009) 407.
- [5]- L. Beaubier, I. Epelboin, J. C.Lestrade, *Surface Thechnology*, 4 (1978) 237.
- [6] – N.O. Eddy, F.E. Awe, C.E. Gimba, N.O. Ibisi, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 931-957.
- [7] – N.O. Eddy, F.E. Awe, C.E. Gimba, N.O. Ibisi, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 931-957.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif assigné dans ce travail, est d'évaluer au moyen des méthodes électrochimiques usuelles l'effet de variation de la température (25°C, 35°C, 45°C et 55°C) sur le comportement électrochimique de l'acier X70 au contact des deux acides à la concentration de 1N. Nous avons par la suite testé par la technique gravimétrique l'effet d'addition d'une série d'anions inorganiques  $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$  et  $\text{PO}_4^{-3}$  et de deux composés organiques  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$  sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 au contact de deux milieux acides  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$ , aux concentrations variant de  $10^{-4}$  M à  $5 \cdot 10^{-2}$  M en éléments ajoutés. L'effet de la variation du pH et de la conductivité des solutions en présence des anions et des deux molécules organiques a été aussi déterminé dans les deux milieux acides corrosifs à la même normalité et à différentes concentrations en éléments ajoutés. Enfin une application de la technique de modélisation par ordinateur aux systèmes de corrosion ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2/\text{acier X70}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}/\text{acier X70}$ ) à fin de comparer les résultats d'analyse informatique, simulation, et les mesures expérimentales.

Les principaux résultats issus de cette étude sont consignés ci-dessous:

- A normalité égale 1N l'acide nitrique est plus corrosif que l'acide sulfurique. L'ordre de l'agressivité des milieux étudiés est le suivant :  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ .
- L'élévation de la température fait croître les densités de courant de corrosion de l'acier étudié, dans les deux milieux acides choisis, quelle que soit la température.
- Les micrographies optiques révèlent des attaques de surface, dont la morphologie diffère selon le milieu corrosif, auquel est soumis notre acier.
- Le calcul des enthalpies d'activation  $\Delta H_a^\circ$  reflète la nature endothermique de la réaction de dissolution. Par ailleurs, l'énergie d'activation du processus de corrosion de l'acier ne semblent pas être remarquablement influencées par la nature du milieu corrosif.
- La technique de perte de masse confirme que c'est l'acide nitrique le milieu le plus agressif et il est caractères par sa vitesse de corrosion la plus élevée,  $V(\text{HNO}_3) > V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .
- Tous les anions minéraux testés présentent un caractère inhibiteur plus ou moins marqué vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans les deux milieux acides à 1N. Le taux de protection est affecté et dépend de la nature du milieu acide et du l'anion en solution.
- L'étude comparative de l'action de ces anions, montre que ce sont les anions molybdates qui présentent la meilleure action inhibitrice, et leur effet est plus marqué en

milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qu'en solution  $\text{HNO}_3$ . Cependant, en milieu nitrique ce sont aussi les anions molybdate qui ont le meilleur effet sur la résistance à la corrosion de l'acier.

- Les deux composés organiques testés présentent un caractère inhibiteur et le taux le plus élevé et de 93.50% en milieu nitrique on présence de composé l'alcaline bleu. Ce dernier en milieu sulfurique joue le rôle d'accélérateur de corrosion quel que soit sa concentration en solution.

- L'effet inhibiteur des anions et des composés organiques étudiés est principalement dû à l'adsorption électrostatique (adsorption physique). Cet effet inhibiteur est attribué au blocage des centres ou sites actifs par couverture de la surface de l'acier et la formation de film ou des oxydes soluble sur la surface de l'acier.

- L'analyse de résultats montre que la molécule qui correspond à l'optimisation d'énergie la plus minime ( $-1,71 \cdot 10^3 \text{kcal/mol}$ ) est la molécule de rouge de méthyle, tandis que la molécule d'alcaline Blue correspond à celle la plus efficace ( $-854,55 \text{kcal/mol}$ ), cette valeur représente donc l'énergie maximale.

- L'énergie totale égale à l'énergie intramoléculaire pour la molécule de rouge de méthyle et pour la molécule de l'alcaline Blue l'énergie total est la somme de l'énergie intramoléculaire et l'énergie de van der Waals.

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'inhibition de la corrosion, d'autres méthodes électrochimiques plus élaborées telle que l'impédance électrochimique, ainsi que des examens de surface plus approfondis, permettant la caractérisation des différents produits de corrosion et des dépôts, sont nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes complexes d'action des inhibiteurs de corrosion.

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة الفاعلية التثبيطية المضادة لتآكل الفولاذ X70 باستعمال الأيونات ( $PO_4^{-3}$ ,  $WO_4^{-2}$ ) وكذا لمركبين عضويين ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ,  $C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$ ) وتمت الدراسة في وسطين حمضيين حمض النيتريك وحمض الكبريت باستعمال طريقة الفرق الكثلي وبينت النتائج أن هذه الأملاح لها دور كبير في تثبيط سرعة التآكل حسب التراكيز المستعملة ونوع الأيون.

## Résumé :

L'objectif de ce mémoire est d'étudier dans un premier temps, au moyen des techniques électrochimiques usuelles, l'effet d'addition d'une série d'anions ( $MoO_4^{-2}$ ,  $WO_4^{-2}$  et  $PO_4^{-3}$ ), et deux molécules organiques ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ,  $C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$ ) sur le comportement électrochimique d'un acier X70, immergé dans deux milieux acides agressifs à savoir : les acides sulfurique et nitrique à la concentration 1N et dans la gamme de concentrations d'élément ajoutés [ $10^{-4}$  M ;  $5.10^{-2}$ M]. Cette investigation a été complétée, par l'étude de l'effet de la température sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 aux contact des deux milieux acides, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation, tels que l'énergie d'activation ( $E_a$ ), l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ). Enfin une application de la technique de modélisation par ordinateur aux systèmes de corrosion ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ /acier X70,  $C_{32}H_{26}N_3NaO_3S$ /acier X70) à fin de comparer les résultats d'analyse informatique, simulation, et les mesures expérimentales.

## Abstract:

The objective of this thesis is to study at first, using normal electrochemical techniques, the effect of adding a series of anions ( $MoO_4^{-2}$ ,  $WO_4^{-2}$  and  $PO_4^{-3}$ ) and two organic molecules ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ,  $C_{32}H_{26}N_3O_3SNa$ ) on the electrochemical behavior of an X70 steel immersed in two aggressive acidic media, namely: the sulfuric and nitric acids 1N concentration and in the range of added element concentrations [ $10^{-4}$  M;  $5.10^{-2}$ M].

The investigation was completed by the study of the effect of temperature on the corrosion resistance of X70 steel in contact with the two acidic media to determined the thermodynamic parameters of activation, such as energy activation ( $E_a$ ), activation enthalpy ( $\Delta H_a$ ) and activation entropy ( $\Delta S_a$ ). Finally an application of computer modeling technique to corrosion systems ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$  / X70 steel  $C_{32}H_{26}N_3NaO_3S$  / X70 steel) at the end to compared the results of computer analysis, simulation, and experimental measurements.