

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA



Faculté des sciences  
Département de chimie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : CHIMIE

Spécialité : Electrochimie - corrosion

Thème :

**Etude de l'efficacité de l'inhibiteur  
organique (L-methionine) sur la corrosion  
de l'acier XC38 en milieu acide HCl 1M**

*Soutenu le 18/09/2024*

Réalisé par :

**BEN AISSA AICHA**

Devant le jury :

**Dr. ISMAIL. BRIOUA**

MCB

Univ.de Skikda

Président

**Dr. AMEL . DELIMI**

MCA

Univ.de Skikda

Encadreur

**Dr. HIND .BOUGHAZI.**

MAA

Univ.de Skikda

Examinatrice

**Année Universitaire 2023/2024**

## *Dédicaces*

*Louange à ALLAH, le seul et unique*

*Je tiens à dédier ce modeste Travail à :*

*Mes chers parents qui m'ont toujours encouragé et qui ont un grand rôle dans ce que je suis aujourd'hui, Que Dieu prolonge la vie de mon père et ait pitié de ma mère*

*Mes chers frères et mes chères sœurs*

*Mon marie et mes enfants : Mehdi et Mohamed Ali ;*

*Mes amis qui étaient toujours avec moi,*

*Tous les membres de ma grande famille et toute personne qui*

*occupe une place dans mon cœur,*

## **Remerciements**

*Avant toute chose, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné*

*le courage, la santé, la patience, et la force durant toutes ces années d'étude.*

*Je remercie très chaleureusement mes encadreurs **Dr. Amel delimi** et **Dr. Hana Ferkous***

*pour ses conseils précieux, leur soutien, leur disponibilité et surtout pour ses qualités humaines.*

*Je tiens à remercier également **Dr. Smail Brioua** d'être le président de jury pour ce travail.*

*Je souhaite également remercié madame **Boughazi Hind** d'avoir accepté d'être*

*l'examinatrice de ce modeste travail.*

*Un grand merci pour le Dr : **Kahloucge Abdesalem** pour son aide .*

*Merci infiniment, ma famille pour son soutien continu durant ces années d'étude.*

*Enfin Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**DU FOND DU COEUR MERCI A TOUS**

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet inhibiteur du **L-methionine** (L-Met) sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide. Cette étude est basée sur l'utilisation de la méthode gravimétrique (perte de masse) pour mieux comprendre l'efficacité de notre inhibiteur pour réduire la vitesse de la corrosion, et par les méthodes électrochimiques tel que les courbes en fonction du temps, les courbes potentiodynamique (PDP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'observation de l'Etat de surface avant et après immersion montre que l'adsorption du **L-methionine** (L-Met) conduit à la formation d'un film protecteur qui a été révélé par le microscope électronique à balayage (MEB). Une efficacité inhibitrice à partir de la formation d'un film microscopique non dégradé protecteur contre la corrosion dès les premières heures dans le milieu aqueux, avec un rendement d'inhibition de **91.50 %** pour une concentration de 75 ppm.

**Mot clés :** corrosion, inhibiteur, L-methionine (L-Met), courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التأثير المثبط للميثيونين (L-Met) على تآكل الفولاذ XC38 في بيئة حمضية. تعتمد هذه الدراسة على استخدام طرق الجاذبية (فقدان الكتلة) لفهم فعالية المثبط في تقليل معدل التآكل بشكل أفضل، والطرق الكهروكيميائية مثل المنحنيات الزمنية والمنحنيات الديناميكية الفعالة (PDP) والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (EIS). تُظهر ملاحظة حالة السطح قبل الغمر وبعد الغمر أن امتزاز الميثيونين L-Met يؤدي إلى تكوين طبقة واقية، وهو ما تم الكشف عنه بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني المسح الضوئي (MEB). الفعالية التثبيطية من تكوين طبقة واقية مجهرية غير قابلة للتحلل ضد التآكل من الساعات الأولى في الوسط المائي، مع كفاءة تثبيط بلغت 91.50% لتركيز 75 جزء في المليون.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، مثبط، إل-ميثيونين (L-Met)، منحنى الاستقطاب، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية.

## Summary

The aim of this work is to study the inhibitory effect of L-methionine (L-Met) on the corrosion of XC38 steel in an acidic environment. This study is based on the use of gravimetric methods (mass loss) to better understand the effectiveness of our inhibitor in reducing the rate of corrosion, and electrochemical methods such as time curves, potentiodynamic curves (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Observation of the surface state before and after immersion shows that adsorption of L-methionine (L-Met) leads to the formation of a protective film, which was revealed by scanning electron microscopy (MEB). Inhibitory efficacy from the formation of a non-degradable microscopic protective film against corrosion from the first hours in the aqueous medium, with an inhibition efficiency of 91.50% for a concentration of 75 ppm.

**Key words:** corrosion, inhibitor, L-methionine (L-Met), polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy.

## Liste des symboles & abréviations

Symbole	Signification	unité
$E_{pass}$	Potentiel de passivation	m.V
$E_{pit}$	Potentiel de dé passivation	m.V
$\tau$	Le taux d'inhibition	
$\mu_0$	La mesure de la corrosion (perte de masse...)	g/cm <sup>3</sup>
$\mu$	la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs	-
$\theta$	Le taux de recouvrement	m.V
$C_{inh}$	Concentration de l'inhibiteur	-
$b$	Coefficient d'adsorption	-
$a$	Une constante d'interaction entre particules adsorbées	-
$C$	Concentration	Mol/l
$\Delta m$	Le taux de corrosion de l'échantillon	g
$m_0$	La masse de l'échantillon initiale	g
$m_1$	La masse de l'échantillon finale	g
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion	mg/cm <sup>2</sup> .min
$T$	Température	K
$t$	Temps	S
$S$	Surface	Cm <sup>2</sup>
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	m.V
pH	potentiel d'hydrogène	-
$i_{corr}$	Courant de corrosion	mA/cm <sup>2</sup>
GS	glutamine synthétase	-
CHO	ovaire de hamster chinois	-
DHFR	surexprimant la dihydrofolate réductase	-
Hcl	L'acide chlorhydrique	-
$R_t$	Résistance de transfert	-

## Liste des figures

### Chapitre I : Généralité sur la corrosion

<b>Figure I.1</b> : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	4
<b>Figure I.2</b> : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	6
<b>Figure I.3</b> : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne. ....	6
<b>Figure I.4</b> : Phénomène de corrosion dans une cellule de corrosion.....	8
<b>Figure I.5</b> : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.....	9
<b>Figure I.6</b> : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	9
<b>Figure I.7</b> : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	10
<b>Figure I.8</b> : Corrosion par piqûre de l'aluminium.....	11
<b>Figure I.9</b> : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	11
<b>Figure I.10</b> : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	12
<b>Figure I.11</b> : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion... ..	12
<b>Figure I.12</b> : La tribocorrosion.....	13
<b>Figure I.13</b> : La corrosion sous contrainte.....	13
<b>Figure I.14</b> : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.....	14
<b>Figure I.15</b> : Diminution du risque de corrosion-érosion.....	15
<b>Figure I.16</b> : Les moyens de protection contre la corrosion.....	16
<b>Figure I.17</b> : Principe de la protection anodique d'un métal passivable déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$ .....	19
<b>Figure I.18</b> : Principe de la protection cathodique.....	20
<b>Figure I.19</b> : Principes de la protection par anodes sacrificielles.....	21
<b>Figure I.20</b> : Schéma descriptif de la protection cathodique d'un métal par soutirage de courant. ....	22

## Chapitre II : Inhibiteurs de corrosion

<b>Figure II.1.</b> Métal au contact d'un milieu agressif.....	26
<b>Figure II.2 :</b> Propriétés des inhibiteurs.....	27
<b>Figure II. 3 :</b> Classement des inhibiteurs de corrosion.....	29
<b>Figure. II.4 :</b> a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.....	30
<b>Figure II.5.</b> Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.....	31
<b>Figure II.6 :</b> Un inhibiteur organique de corrosion.....	34
<b>Figure II. 7 :</b> Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique .....	38
<b>Figure II.8:</b> Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	39

## Chapitre III : Matériels et conditions expérimentales

<b>Figure III .1 :</b> Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$ .....	45
<b>Figure III.2 :</b> Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$ . .....	46
<b>Figure III.3 :</b> Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) .....	48
<b>Figure III.4:</b> Détermination de la résistance de polarisation .....	49
<b>Figure III.5:</b> Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.....	50
<b>Figure III.6 :</b> Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	50
<b>Figure III.7 :</b> Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	52
<b>Figure III.8 :</b> Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.....	53
<b>Figure III.9 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.....	54
<b>Figure III.10 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.....	54

<b>Figure III.11:</b> Déphasage $\alpha$ observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques	55
<b>Figure III .12 :</b> structure Moléculaire de L-methionine (L-Met).....	59
<b>Figure III.13 :</b> Imagerie en électron secondaire de la surface de l'acier C38 après attaque « nital » .....	61
<b>Figure III.14 :</b> L'échantillon d'acier avant et après polissage.....	62
<b>Figure III.15 :</b> Montage de la chaine de corrosion.....	65
<b>Figure III.16 :</b> Montage expérimental de la cellule électrochimique.....	66
<b>Figure .III.17:</b> L'électrode de travail.....	67

## **Chapitre IV : Résultats et discussions**

<b>Figure IV.1.</b> Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion de l'acier XC38 pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec, 25,50. 75. 100 et 200 ppm) dans HCL 1M .....	69
<b>Figure IV.2 :</b> courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec, 25,50. 75. 100 et 200 ppm) pour l'acier XC38 dans HCL 1M .....	71
<b>Figure IV.3. :</b> Evolution des spectres d'impédance Nyquist des de l'acier XC38 en milieu HCL 1M pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur 25,50. 75. 100 et 200 ppm).....	73
<b>Figure IV.4 :</b> courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier avec 1 g de concentration d'inhibiteur a différentes température (ambient 35, 40 et 45) dans HCL 1M	77

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Généralité sur la corrosion

<b>Tableau I.1</b> : Les facteurs de la corrosion.....	14
<b>Tableau I.2</b> : Les types de revêtements.....	17

### Chapitre III : Matériels et conditions expérimentales

<b>Tableau III.1</b> : analyse typique de l'acier C38.....	60
<b>Tableau III.2</b> : caractéristiques mécaniques de l'acier C38.....	62
<b>Tableau III.3</b> : Les propriétés physico chimique l'acide chlorhydrique.....	63
<b>Tableau III.4</b> : les différentes concentration d'inhibiteur.....	64
<b>Tableau III.5</b> : les conditions de mesure.....	67

### Chapitre IV : Résultats et discussions

<b>Tableau IV.1</b> : Résistance de polarisation, courant de corrosion, le potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion de l'acier sans et avec différentes d'inhibiteur <b>L-methionine</b> (L-Met) (sans inhibiteur 25, 50. 75. 100 et 200 ppm) dans HCl (1M) .....	71
<b>Tableau IV.2</b> : Résistance de transfert, capacité de la double couche et efficacité inhibitrice de l'acier sans et avec différentes d'inhibiteur (sans inhibiteur ; 25,50. 75. 100 et 200 ppm ppm) dans HCL 1M .....	73
<b>Tableau IV.3</b> :Perte de poids, vitesse de corrosion et efficacité protectrice de l'acier XC38 en milieu HCL 1M pour la concentration en inhibiteur 75 ppm a des périodes d'immersion 1h , 24 h , 48h , 72 h , 96 h à 30°C. ....	76
<b>Tableau IV.4</b> : Résistance de polarisation, courant de corrosion le potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion de l'acier avec 1 g de concentration d'inhibiteur a différentes température (ambient 30, 35 et 40) .....	77

## Table de matière

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

### Chapitre I : Généralité sur la corrosion

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définition de la corrosion.....	4
I.3. L'économie et la corrosion .....	4
I.4. Cause de la corrosion.....	5
I.5. Classification de la corrosion.....	5
I.5.1. La corrosion chimique (sèche).....	5
I.5.2. La corrosion bactérienne .....	6
I.5.3. La corrosion électrochimique .....	7
I.6. Mécanisme de corrosion.....	7
I.7. Morphologie de la corrosion .....	8
I.7. 1. Corrosion généralisée .....	8
I.7. 2. Corrosion localisée (zonale) .....	9
I.8. Facteurs de corrosion .....	14
I.9. Protection contre la corrosion .....	15
I.9.1. Prévention par une forme adaptée des pièces.....	15
I.9.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	15
I.9.3. Protection par revêtements .....	16
I.9.3.1. Protection par revêtements métallique.....	17
I.9.3.2. Protection par revêtements métallique.....	17
I.9.3.3. Revêtements thermoplastiques.....	18
I.9.4. Protection anodique .....	18
I.9.5. Protection cathodique (électrochimique).....	19
I.9.5.1. Principe de la protection cathodique.....	19
I.9.5.2. Type de protection cathodique.....	20
I.10. Conclusion .....	22

### Chapitre II : Inhibiteur de corrosion

II.1. Introduction.....	25
II.2. Historique .....	25
II.3 Définition .....	25
II.4. Propriétés des inhibiteurs .....	26

II.5. Utilisation des inhibiteurs .....	27
II.6. Conditions d'utilisation .....	27
II.7. Efficacité des inhibiteurs de corrosion .....	28
II.8. Classes d'inhibiteurs .....	28
II.8.1. Classification selon la réaction partielle .....	29
II.8.1.1. Inhibiteurs anodiques ou passivant .....	29
II.8.1.2. Inhibiteurs cathodiques .....	30
II.8.1.3. Inhibiteurs mixtes .....	30
II.8.2. Classification selon le domaine d'application .....	31
II.8.2.1. Inhibition en milieu acide .....	31
II.8.2.2. Inhibition en milieu neutre .....	32
II.8.2.3. Inhibition en phase gazeuse .....	33
II.8.2.4. Inhibiteurs pour peintures .....	33
II.8.3. Classification par mécanisme réactionnel .....	33
II.8.3.1. Inhibition par adsorption .....	33
II.8.3.2. Inhibition par passivation .....	33
II.8.3.3. Inhibition par précipitation .....	33
II.8.3.4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif .....	33
II.9. Nature de l'inhibiteur .....	34
II.9.1. Inhibiteurs organiques .....	34
II.9.2. Inhibiteurs minéraux .....	34
II.10. Etude de certains inhibiteurs de corrosion.....	35
II.10.1. Chlorure de zinc.....	35
II.10.2. Chromates.....	36
II.10.3. Molybdates.....	36
II.10.4. Nitrites.....	36
II.11. Structure moléculaire des inhibiteurs .....	37
II.12. Types d'adsorption .....	39
II.12.1. Adsorption physique .....	39
II.12.2. Chimisorption .....	39
II.13. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	40
II.13.1. Langmuir .....	40
II.13.2. Temkin .....	41

II.14. Conclusion .....	41
-------------------------	----

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

III .1.Introduction.....	43
III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	43
III.2.1. Méthode de la perte de masse .....	43
III.2.1. Méthode de la perte de masse .....	43
III.2.2. Méthodes électrochimiques .....	44
III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....	44
III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel .....	46
III.2.2.2.1. Droites de Tafel.....	46
III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary) .....	48
III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	49
III.2.2.3.1. Principe .....	49
III.2.2.3.2. Représentation de l'impédance.....	51
III. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	55
III.3.1. Adsorption simple .....	55
III.3. 2. La gravimétrie.....	56
III.3.3. Isothermes d'adsorption .....	57
III.3.3.1. Isotherme de Langmuir .....	57
III.3.3.2. Isotherme de Temkin.....	58
III.4. Matériels et produit .....	59
III.4.1. Inhibiteurs utilisés .....	59
III. 4.2. Matériaux utilisés.....	60
III.4.3.Préparation des échantillons .....	62
III.4. 4.Préparation de la solution corrosive.....	63
III.4.5. Milieu électrolytique.....	64
III.5. L'étude électrochimique .....	64
III.5.1.Dispositifs expérimentale pour l'étude électrochimique.....	65
III.6. Conditions expérimentales.....	67
III.7. Conclusion .....	67

### **Chapitre IV : résultats et discussions**

IV.1. Etude électrochimique du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl en présence de l'inhibiteur d'études .....	69
IV.1.1. Suivi des potentiels d'abandon en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur .....	69
IV.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$ de l'acier XC38 a différents concentrations d'inhibiteurs dans la solution HCl 1M.....	70
IV.2. Diagramme d'impédance électrochimique.....	72
IV.3. Etude gravimétrique.....	74
IV.4. Etude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice .....	76
Conclusion générale.....	77
Références	

## Introduction Générale

---

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire.

Les méthodes de protection des matériaux métalliques contre la corrosion sont nombreuses, protection par anode sacrificiel, protection par courant imposée, protection par revêtement, protection par inhibiteurs ; et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux , elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. [1]

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables, et résistantes à l'oxydation.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. L'adsorption de ces molécules peut être décrite par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique 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 [2].

L'objectif de notre travail est de déterminer l'efficacité et la nature de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) ainsi que son mode d'action.

une formulation inhibitrice qui soit à la fois performante, économique et respectueuse des normes environnementales.

La méthode à reflux utilisée pour obtenir l'inhibiteur testé est un inhibiteur organique **L-methionine** (L-Met) , en ajoutant la poudre sèche à l'acide chlorhydrique (HCl 37%). Par la suite, cette solution aqueuse sera employée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier dans un environnement d'acide chlorhydrique (HCl 37%).

Ce travail s'articule autour de deux parties qui sont étude bibliographique et étude expérimentale.

## Introduction Générale

---

- ✓ La première partie présente une étude bibliographique est composée de deux chapitres :
  - Le premier donne une description de la corrosion
  - Le deuxième donne une caractéristique générale sur les inhibiteurs.
- ✓ La deuxième partie est consacrée au travail expérimental qui englobera tous nos résultats ainsi que leurs interprétations, elle comporte les détails des matériels, les méthodes et les conditions expérimentales utilisées.

La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

## **Références bibliographiques**

### **Introduction générale**

[1]: F.Kaoudj,H.Zioui Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mémoire de Master, Université de A.M.Oulhadj-Bouira, 2019.

[2] : S.Ouchenane," Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E.coli", Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.

*Chapitre I*  
*Généralités sur la corrosion*

### I.1. Introduction :

La corrosion est un problème qui touche tous les secteurs en particulier l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problème [1]

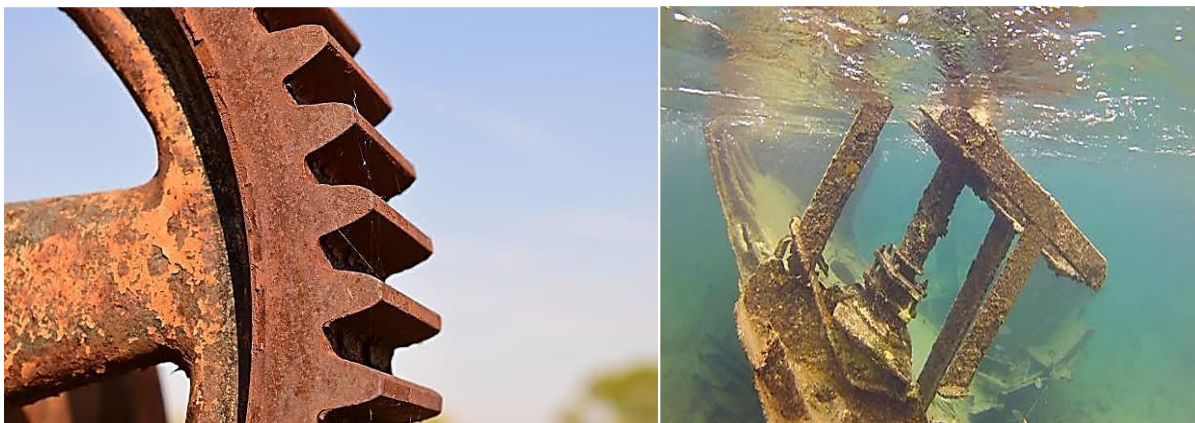
De nombreuses études sont été et continuent d'être menées dans différentes Industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour Adopter les meilleurs moyens de protection.

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont Applicables selon le milieu agressif ayant tous l'objectif de ralentir la vitesse de Corrosion [2]

### I.2. Définition de la corrosion

La norme internationale **ISO8044** définit la corrosion comme «l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie».

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparait dans les environnements gazeux et humide lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3].



**Figure I.1** : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

### I.3. L'économie et la corrosion :

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

- ❖ **Pertes directes** : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés.

- ❖ **Pertes indirectes** : coûts des réparations et pertes de production (temps).
- ❖ **Mesures de protection** : inspections, entretiens, etc.

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

#### **I.4. Cause de la corrosion**

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables.

C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant. [4]

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions Chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- ❖ Composition chimique et microstructure du métal.
- ❖ Composition chimique de l'environnement.
- ❖ Paramètres physiques (température, irradiation, etc.).
- ❖ Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [5].

#### **I.5. Classification de la corrosion**

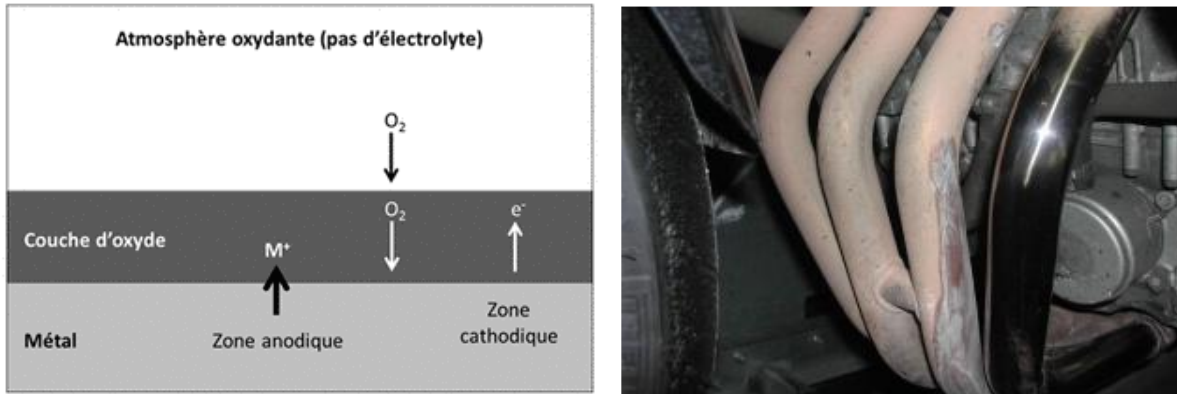
Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

##### **I.5.1. La corrosion chimique (sèche)**

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

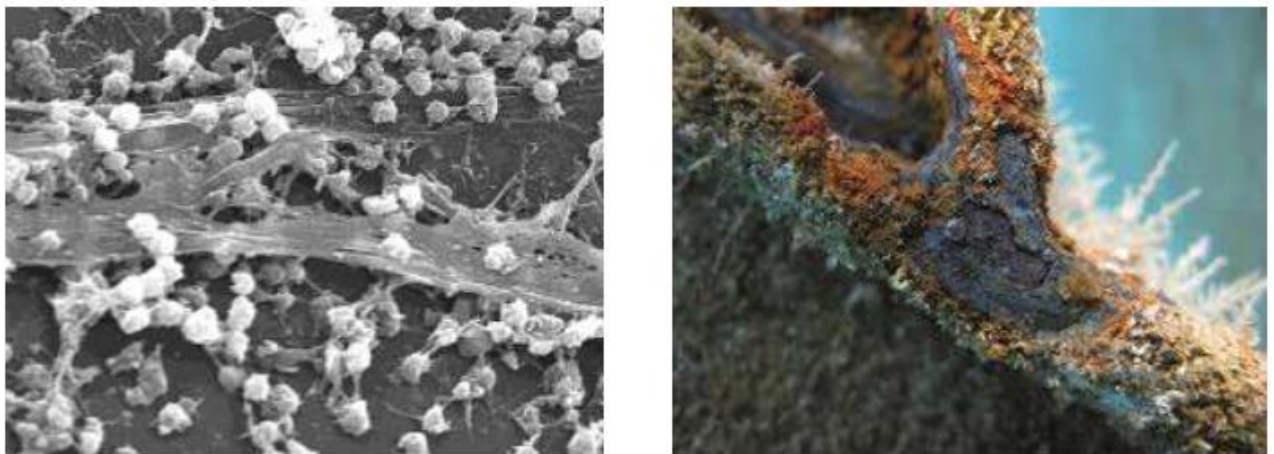
La réaction qui se produit est de la forme :



**Figure I.2 :** Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

### I.5.2. La corrosion bactérienne

La corrosion biologique, également appelée corrosion bactérienne (Figure I.2), combine toutes phénomènes de corrosion dans lequel les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de bactéries leur métabolisme fonctionne en agissant de manière primitive, ou en accélérant des processus déjà établis.



**Figure I.3 :** Exemple de bactéries responsables de la corrosion bactérienne. [6]

La présence de micro-organismes altère facilement l'une des réactions cathodiques ou anodiques, accélérant même la corrosion du matériau. Le rôle des bactéries donc ici c'est purement électrochimique et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais

modifier la cinétique de la corrosion existante ou l'apparition de la corrosion en modifiant les conditions de fonctionnement du système. [7]

### I.5.3. La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique résulte principalement de l'oxydation des métaux sous forme ionique ou oxyde et de la réduction des décapants existants dans la solution d'électrolyte [8]. De plus, il provoque un transfert d'électrons entre le métal et la solution électrolytique en contact avec lui [9]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité des métaux ou des réactifs. La présence d'hétérogénéité détermine la formation de la cellule [10], par conséquent, le courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif, et la région constituant l'anode est attaquée (corrodée). Il doit avoir un réducteur ; H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, etc., sans lequel la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut pas se produire [7].

La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique»,
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique».

### I.6. Mécanisme de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique : [11]



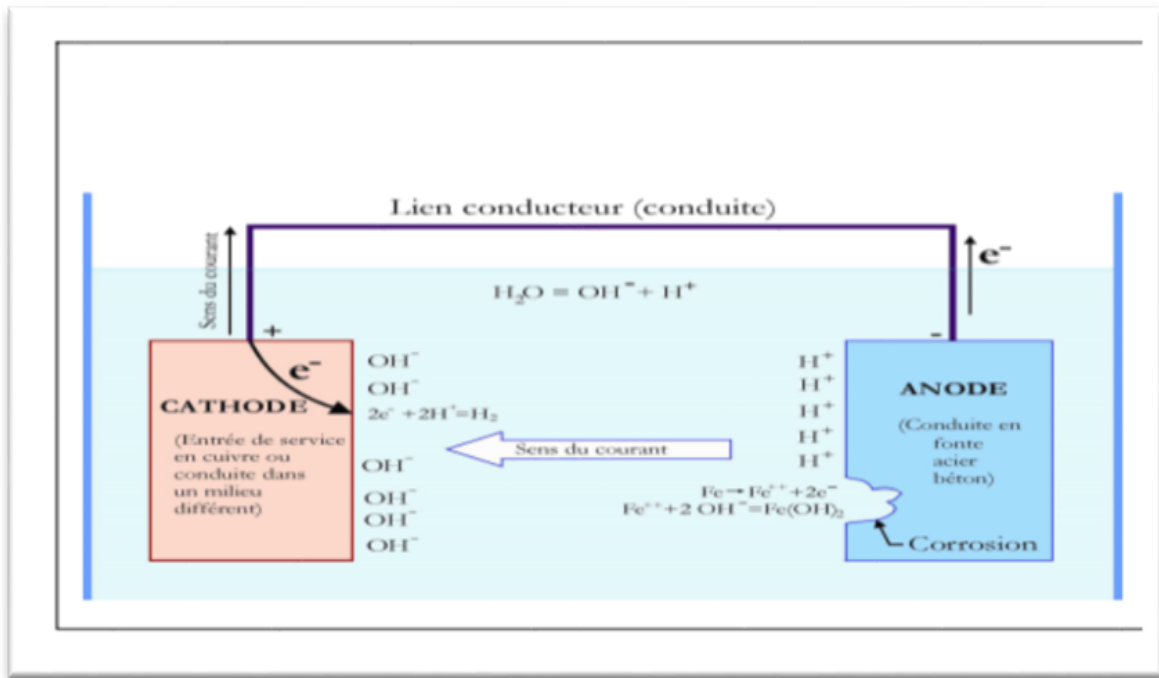


Figure I.4 : Phénomène de corrosion dans une cellule de corrosion.

### I.7. Morphologie de la corrosion :

Les types de corrosion les plus courants seront examinés dans deux grandes catégories :

- La corrosion uniforme (généralisée),
- La corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale ». [12].

#### I.7. 1. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple. [4].



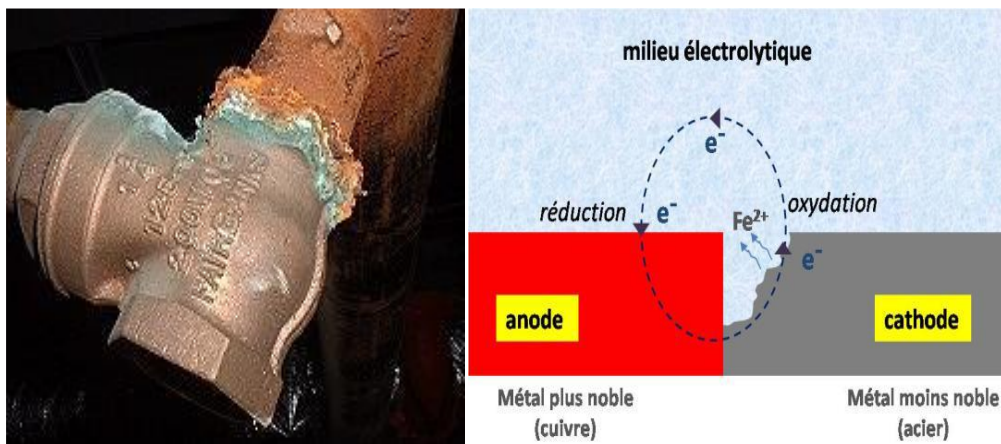
Figure I.5 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

### I.7. 2. Corrosion localisée (zonale)

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir : [13]

#### a. La corrosion galvanique (bimétallique):

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps. [14]



**Figure I .6 :** Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

#### b. La corrosion caverneuse (par crevasse) :

Ce type de corrosion est extrêmement répandu car les occasions d'avoir des différences de concentration en un point du côté liquide, sont aussi grandes que d'avoir, du côté métal, des différences de structure [15]. La cause la plus courante est l'oxygénation différentielle, l'eau s'oxygénant par contact avec l'air rencontré, la moindre particule déposée à la surface du métal crée, entre elle et le métal, une zone sous-oxygénée par rapport au liquide en circulation, d'où la formation d'une pile de concentration [16,17], le fer va se dissoudre dans la zone sous-oxygénée (anode) et les ions  $\text{OH}^-$  vont être générés dans la zone oxygénée (cathode) (Figure I.7). Les différences de température peuvent être aussi à l'origine de différences de potentiel [18].

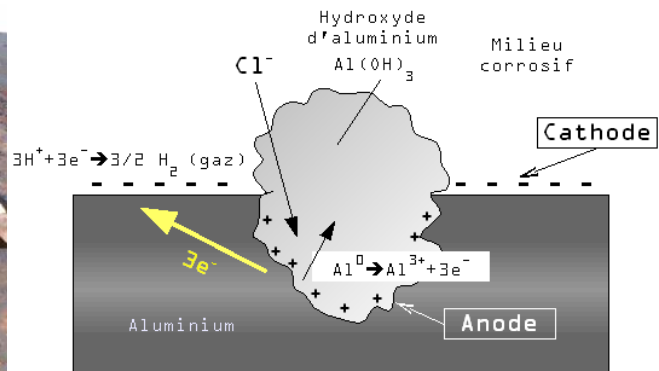


**Figure I.7 :** Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

**c. La corrosion par piqûres :**

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

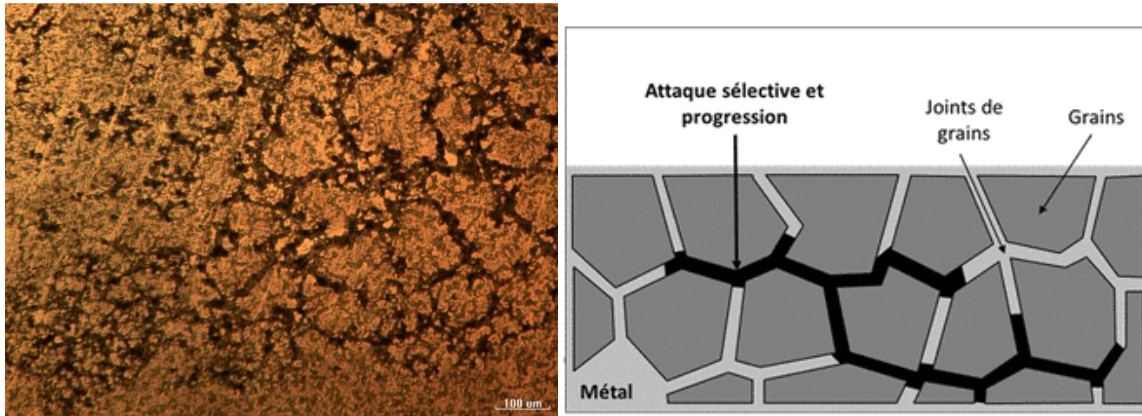
Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. [19]



**Figure I.8 :** Corrosion par piqûre de l'aluminium.

**d. La corrosion inter-granulaire :**

La corrosion inter granulaire correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs. [20]

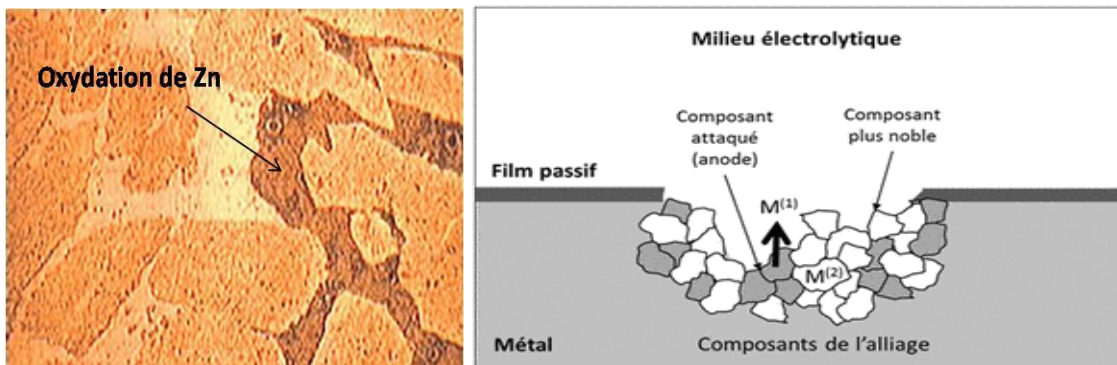


**Figure I.9 :** Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

**e. La corrosion sélective :**

Comme son nom l'indique, C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure Métallique poreuse. [21]

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

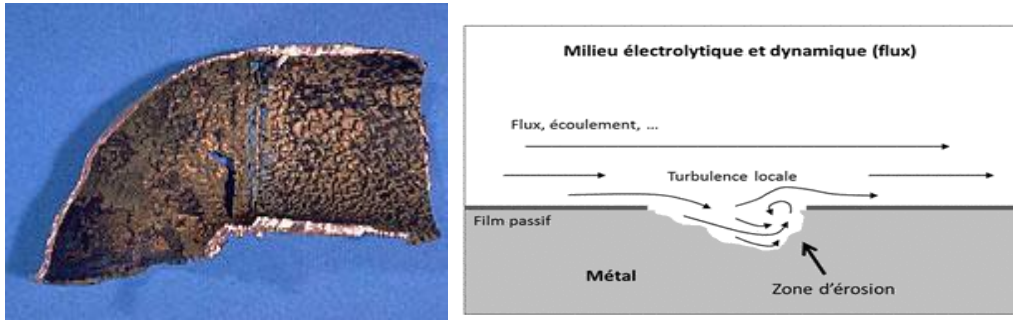


**Figure I.10 :** Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

**f. La corrosion érosion :**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide. [21]

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

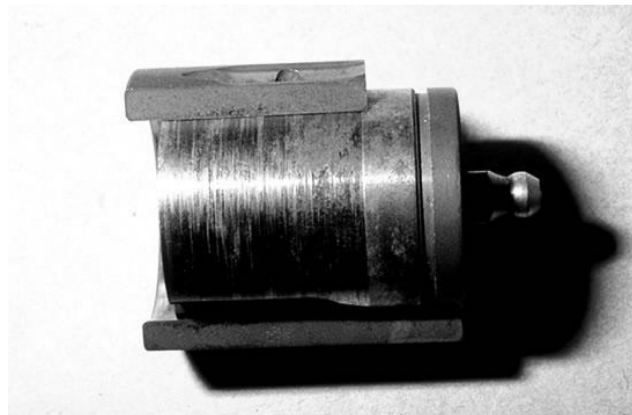


**Figure I.11** : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

**g. Corrosion frottement (tribocorrosion) :**

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion. [22]



**Figure I.12** : La tribocorrosion

**h. La corrosion sous contrainte :**

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses. Les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. [4]

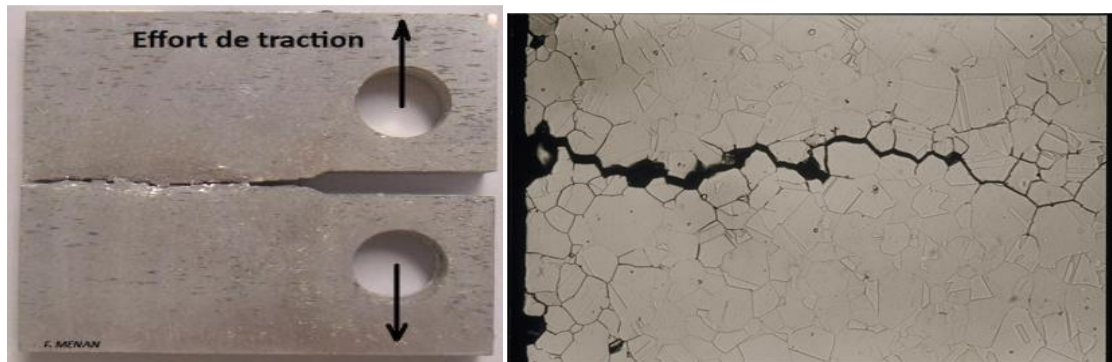


Figure I.13: La corrosion sous contrainte

#### i. Fragilisation par hydrogène :

D'une façon générale, la fragilisation à l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées comme les alliages de titane et se traduit par la progression rapide de fissure. L'hydrogène par diffusion à l'état atomique pénètre jusqu'au réseau de la matrice métallique et pourrait fragiliser le matériau. En fait, le mouvement de dislocation est rendu plus difficile, autrement dit l'énergie de cohésion entre les atomes est diminuée. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contraintes, la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures [23].



Figure I.14 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

### I.8. Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

Tous ces facteurs sont représentés dans le tableau (I.1) suivant :

Tableau I.1 : Les facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif oxydant	-Composition de l'alliage	-Etat de surface	-Vieillessement
-Teneur en oxygène Et autre gaz dissous.	-Procédé élaboration	-Emploi d'inhibiteurs	-Tension mécanique
-pH du milieu	-Impureté	-Emploi d'inhibiteurs	-Modifications des revêtements protecteurs
-Additions d'inhibiteurs	-Traitement thermique	-Procèdes d'assemblage	
-Température	-Traitement mécanique	Forme des pièces	
-Pression	-Additions protectrices		

### I.9. Protection contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- ❖ Prévention par une forme adaptée des pièces
- ❖ Prévention par un choix judicieux des matériaux
- ❖ Protection par revêtements
- ❖ Protection électrochimique
- ❖ Protection par inhibiteurs [25].

#### I.9.1. Prévention par une forme adaptée 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, il y'a quelques

solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter par exemple [26] :

### ➤ Corrosion en zone humide

La géométrie des composants employés devra viser dans ce cas à éviter les zones de réaction d'eau en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.

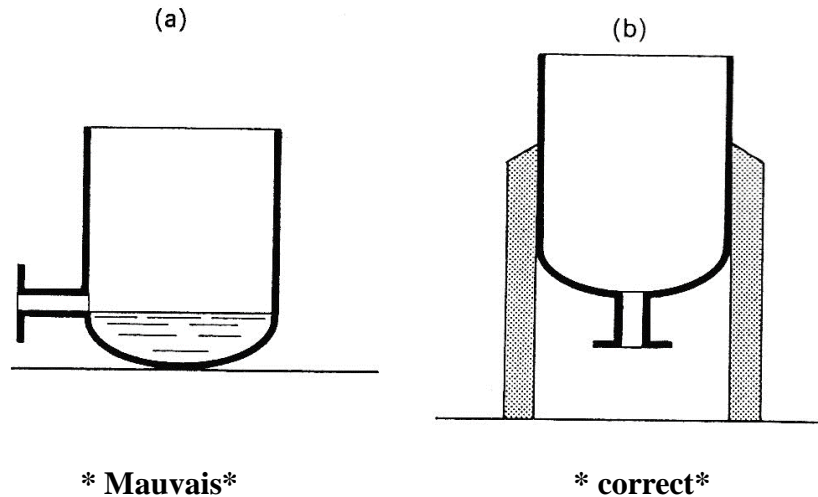


Figure I.15. Diminution du risque de corrosion-érosion.

### I.9.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants [27] :

- ✚ Domaine d'utilisation,
- ✚ Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- ✚ Traitements sélectionnés,
- ✚ Prix et disponibilité des matériaux.

### I.9.3. Protection par revêtements

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à augmenter les propriétés à la surface par dépôt d'un film très mince (de quelque  $\text{\AA}$  à quelque micromètres). Cette couche mince appelée revêtement, peut-être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, enfin dans cadre décoratif [28].

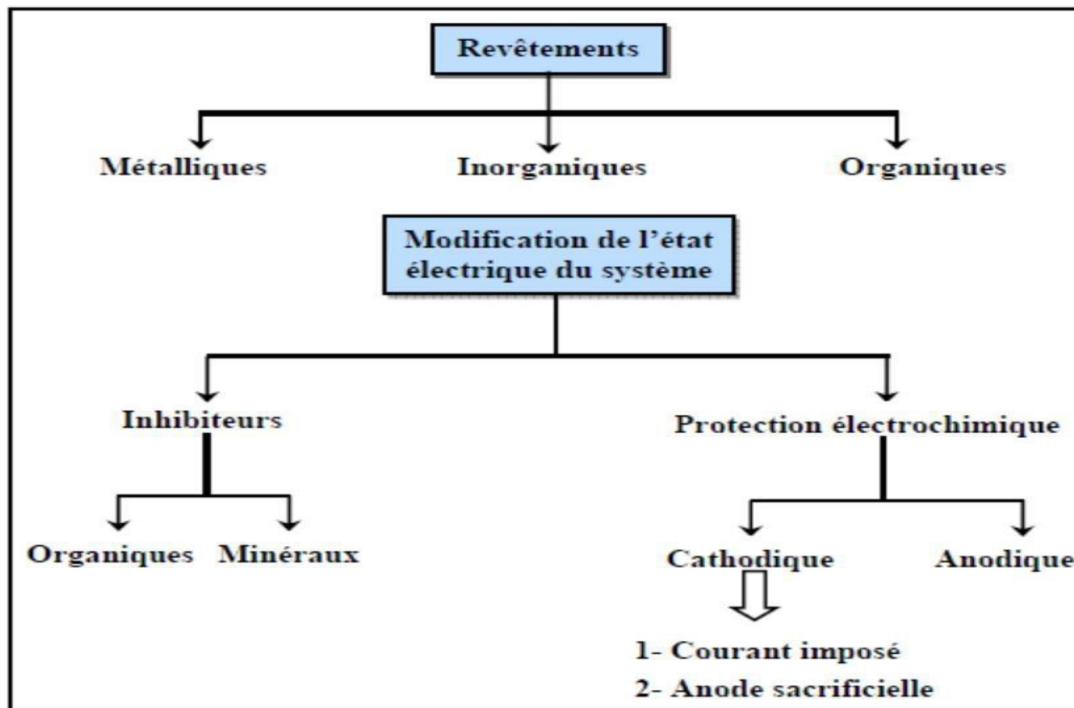


Figure.I.16. Les moyens de protection contre la corrosion.

### I.9.3.1. Protection par revêtements métallique

Les revêtements métalliques sont employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat sur distinguer deux types de revêtements métalliques : [29]

- Ceux plus nobles que le substrat cathodique,
- Ceux moins nobles que le substrat anodique.

### I.9.3.2. Protection par revêtements métallique

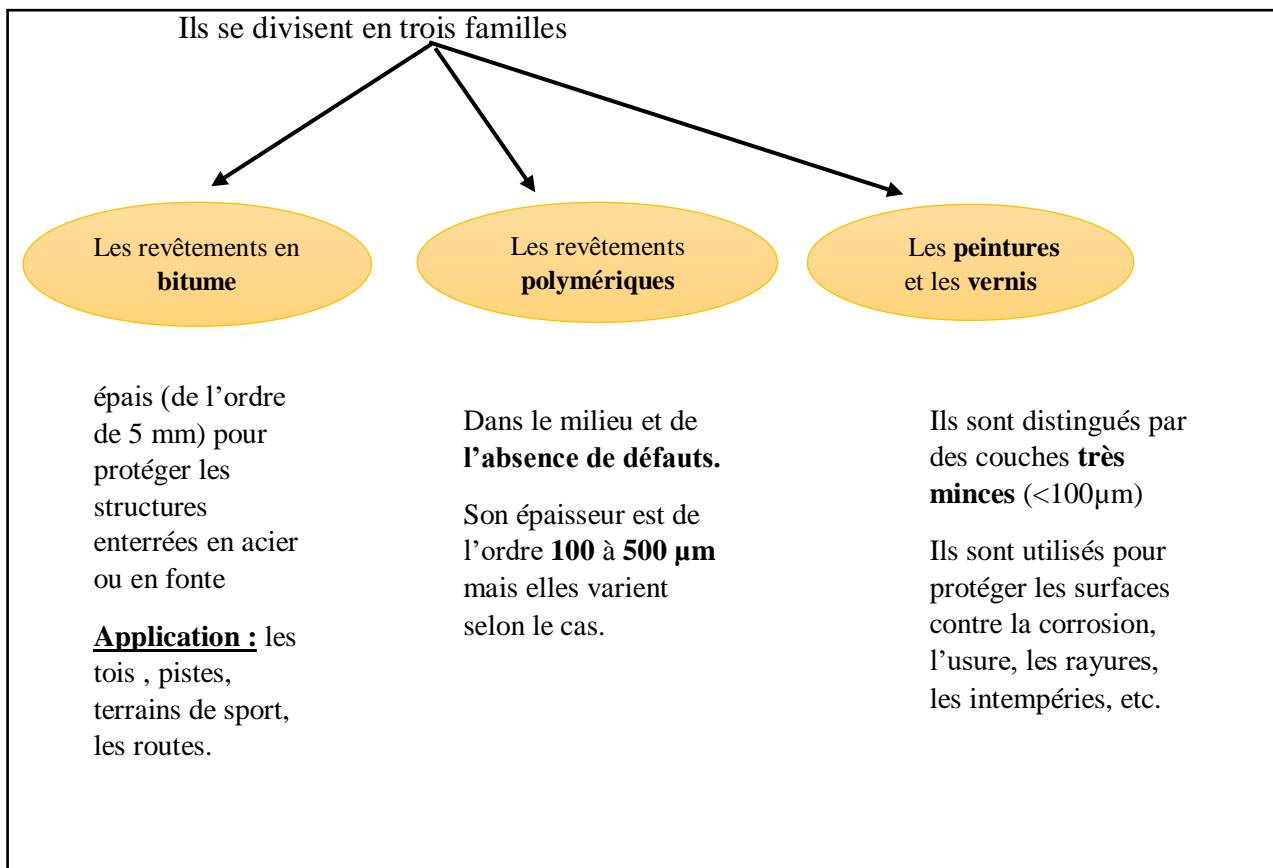
Forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et sur les classes en trois familles :

- Revêtements en bitumes,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis [30]

Tableau I.2 : Les types de revêtements

Revêtements métalliques	Revêtements non métallique	
	<u>Organique</u>	<u>Inorganique</u>
<b>Chrome</b> <b>Aluminium</b> <b>Plomb</b>	Peintures  Vernis	Couche de conversion
<b>Etait</b>	Laques	Couche étrangères au substrat
<b>Cadium</b> <b>Cuivre</b> <b>Nickel</b> <b>Argent</b>	Résine Gresses Cires	

Classification des revêtements organiques et leurs applications



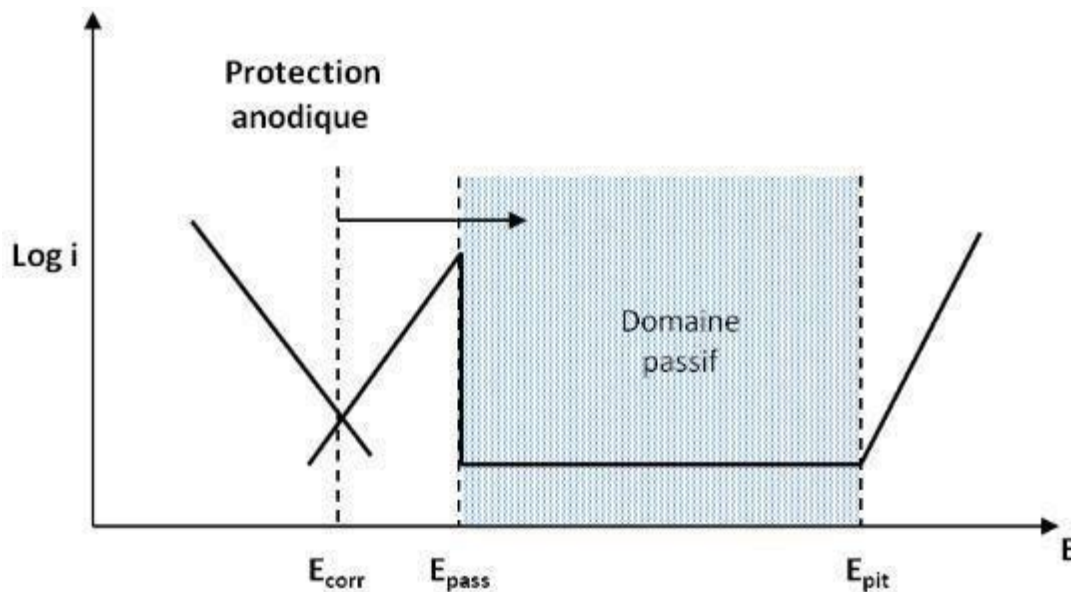
### I.9.3.3. Revêtements thermoplastiques

- Revêtement en polyéthylène extrudé, avec primaire d'accrochage à base de Caoutchouc butyle d'épaisseur 3 mm environ.
- Bandes adhésives minces, à support PVC, ou polyéthylène, appliquées sur primaire, et recouvertes d'une bande de protection mécanique supplémentaire [31]

### I.9.4. Protection anodique :

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ( $E_{\text{corr}} < E_p$ ). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à  $i_{\text{passif}}$ ). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [32].

.



$E_{\text{pass}}$  : potentiel de passivation ;  $E_{\text{pit}}$  : potentiel de dépassivation ou dépiqûration

**Figures I.17.** Principe de la protection anodique d'un métal passivable déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à :  $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$ .

### I.9.5. Protection cathodique (électrochimique)

La mise en place d'un système de protection cathodique est actuellement considérée comme indispensable pour les structures métalliques en contact avec un milieu conducteur (électrolyte) en complément d'une protection organique (revêtement). Cette technique, base sur des principes électrochimiques est développée sous deux modes différents [33] :

- Création d'une pile artificielle bloquant la réaction naturelle de corrosion du métal (Phénomène électrochimique), en fournissant au métal à protéger un excès d'électrons afin d'empêcher le transfert des cations dans la solution : Protection cathodique par anodes sacrificielles.
- Circulation d'un courant électrique continu dans l'électrolyte entre une masse anodique et le métal à protéger : protection cathodique par courant imposé dit soutirage de courant.

#### I.9.5.1. Principe de la protection cathodique

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de -850mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée [34]. Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas.

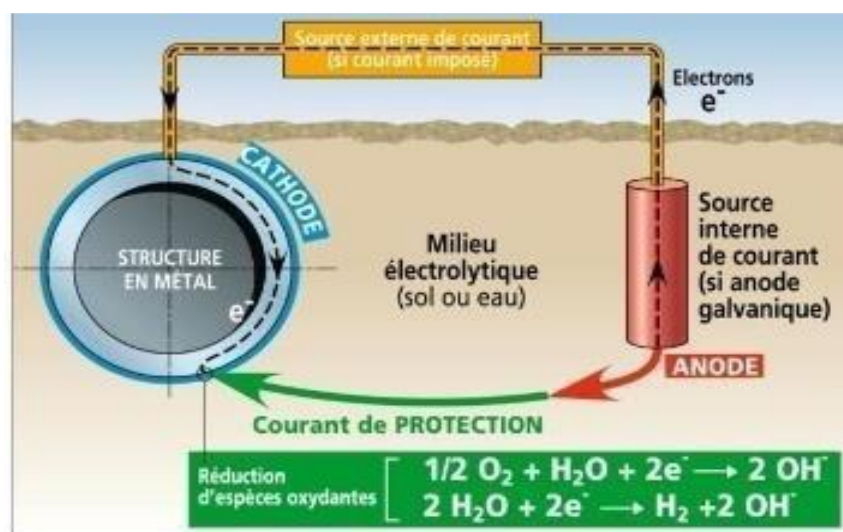


Figure. I.18. Principe de la protection cathodique.

### I.9.5.2. Type de protection cathodique

#### a. Protection par anodes sacrificielles

Basé sur la connexion d'une anode ou une série d'anodes sacrificielles avec la structure à protéger en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau) comme la montre là (Fig. I.18).

Au fil des années, l'anode se consomme graduellement selon un principe électrochimique défini par la loi de Faraday qui stipule que la masse consommée d'une matière impliquée dans la réaction d'oxydo-réduction est directement proportionnelle à la quantité du courant délivré. Ainsi, le taux de consommation de l'anode (g/A. Ans) dépend de la quantité du courant émis par l'anode, de la taille de l'anode et sa composition chimique ainsi que de la structure à protéger et de l'environnement. [35]

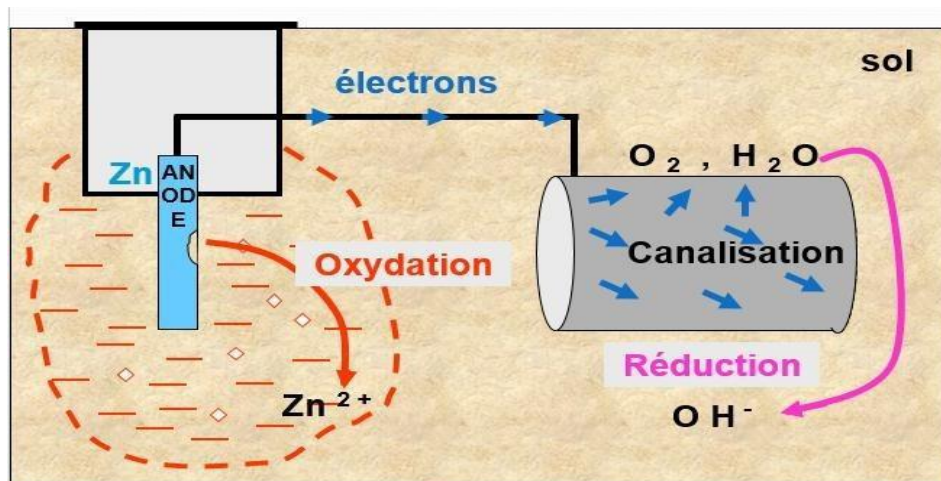


Figure I.19. Principes de la protection par anodes sacrificielles.

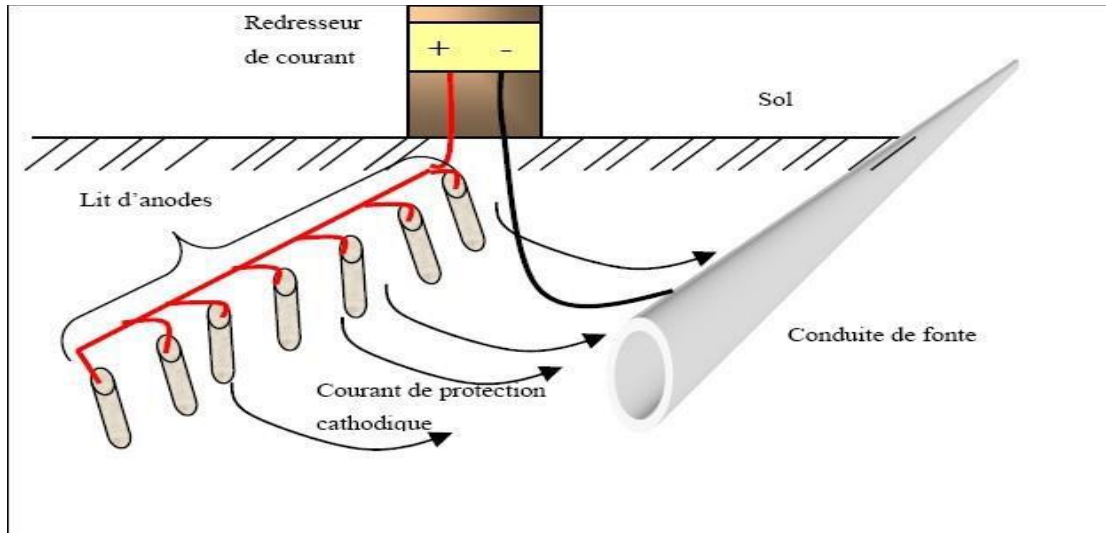
#### a. Choix des anodes sacrificielles

Il existe plusieurs types d'anodes dont les caractéristiques et les applications sont différentes. Dans le cas de la protection de l'acier, les anodes utilisées sont à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Des études et l'expérience ont permis de déterminer, pour chacun des métaux les seuils d'impureté admissibles ainsi que les éléments d'alliage complémentaires nécessaires pour obtenir les meilleures performances. De nombreux alliages spécifiques pour la protection cathodique existent aujourd'hui sur le marché.

#### b. Protection par courant imposé

Dans certaines situations de protection, les anodes sacrificielles ne peuvent pas délivrer suffisamment de courant pour une protection idéale. Cette situation est souvent rencontrée dans

les cas de longues conduites ayant un grand diamètre et de conduites présentant un problème d'isolation. De même, certaines conditions environnementales peuvent parfois être à l'origine de ce genre de problèmes. Devant des circonstances pareilles, les ingénieurs de design favorisent l'application de la protection par courant imposé [36].



**Figure I.20.** Schéma descriptif de la protection cathodique d'un métal par soutirage de courant.

## Conclusion

Il existe de nombreuses et complexes causes de la zone de corrosion, qui sont le résultat d'interactions chimiques et/ou physiques entre le tissu et son environnement. De nombreux ouvrages sont confrontés à ce problème de corrosion. Pendant ce chapitre, notre attention se porte sur une étude très riche en sources bibliographiques sur cette évolution, sur les stratégies de protection courantes et sur l'intérêt appliqué. Il existe différentes méthodes et stratégies pour lutter contre la corrosion, et l'une d'entre elles est inhibitrice, que nous examinons dans le deuxième chapitre.

## Références bibliographiques

### Chapitre I

- [1] A. Bensaha, A. Sabrou <<étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide Par l'extrait de peripoloca>> Mémoire de master université de Ghardaia(2020).
- [2] D. Landolt, << corrosion et chimie de surface des métaux>> presse polytechnique et Universitaires Romandes , Lausanne(1993).
- [3]. ISO 8044, «Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définition», norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Geneve, Suisse, 2000.
- [4]. Dr Hakim BENSABRA, (Cours de Corrosion et Protection des Métaux) ; Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.
- [5]. M. Frantz, Thèse de doctorat, «université de Paris, Etude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L», 2005.
- [6] A. Benali, "Synthèse et caractérisation Electrochimique du polypyrrole : application comme primaire" Magister en Génie des Polymères, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2009, page :73.
- [7] Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion: les différentes formes de corrosion aqueuse : Cours en ligne. Disponible sur : <http://www.métériauxmétliques.com/corrosion.html> (consulté en mars 2007).
- [8] : S. Bensaada, " Cours de corrosion" Livre en ligne.
- [9] B. Sutter, "Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion", 1998.
- [10] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, " Métallurgie Générale" Edition Masson, Paris, 1991.
- [11] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda,
- [12]: N.Akilal, " étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale", Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.
- [13] N. Perez, «Electrochemistry and corrosion science », Kluwer Academic Publishers,(2004).
- [14] A. Sylvian, B. Gérard, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et

- les ouvrages industriels », Press polytechniques et universitaires Romandes, (2010).
- [15] Y. Prawoto, et all, "Stress Corrosion Cracking of Steel and Aluminum in Sodium Hydroxide: Field Failure and Laboratory Test" Advances in Materials Science and Engineering, 2012.
- [16] G. J. Mount, W.R. Hume, "Préservation et restauration de la structure dentaire" De Boeck Supérieur, 2002.
- [17] J. Leconte, " Tuyauteries-Protection contre la corrosion" Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique A830,1981.
- [18] N.Sridhar,et all, "Cervice Corrosion" ASTM International,2005.
- [19] P.A. Schweitzer, « Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods », Première édition, CRC Press,(2010).
- [20]. S.Maatlia+ A. Arhab, mémoire de master «Influence de l'acidité sur les paramètres Thermodynamiques de l'inhibiteur NALCO injecté dans le circuit de refroidissement dans la raffinerie de Skikda(RA1K)», université de Skikda 2021.
- [21]. Association Française de Génie Civil Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR), «Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion». Documents scientifiques et Techniques. 2003.
- [22]. H .Bensabra, Thèse de doctorat, «Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton – taux de chlorures a l'interface métal-béton», université de Jijel,2013.
- [23] P.Jean Cunat, "Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, Technique de l'ingénieur M4541", 2005.
- [24]. S. Bensaada «cours de corrosion» Edition : P/n° 5267.
- [25]. Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- Protection par inhibiteurs,
- [26]. R. Bensimon, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [27]. M. Annou, Mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) », Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.

- [28]: S.Bouakkaz, "Etude de l'inhibiteur de dérivés de dihydropyrimidionone vis-à-vis la corrosion de l'acier XC18 en milieu d'acide chlorhydrique 0.5N ", Mémoire de Master , Université de Ziane Achour Djelfa, 2014.
- [29]. J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition « ns MASSON, (1994).
- [30]. M. Annou, Mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) », Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [31]. Mr. Marec. « Corrosion et protection cathodique ». Ecole d'application des techniques gazières. Protection contre la corrosion. 1996.
- [32]. Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- [33]. Paumelle, P., « Simulation des systèmes de protection cathodique », Corrosion et Anticorrosion, CETIM, (25 au 26 novembre 1997), 71-84.
- [34]. M. Ghellai Etude sur le système de protection Cathodique PC et Maintenance de la Canalisation Multi produit ASR/ NAFTAL mémoire master, université de Tlemcen 2013.
- [35]. A. Marif. « Etude sur la méthode de maintenance par protection cathodique - Cas de la ligne de pipeline GZ1 40'' ». Mémoire Pour l'obtention du diplôme du master génie mécanique. Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen. 2014.
- [36]. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique, Paris, 1986.

## *Chapitre II*

# *Inhibiteurs de corrosion*

**II.1. Introduction**

En ce qui concerne la protection contre la corrosion, on peut intervenir sur le matériau lui-même (sélection éclairée, formes appropriées, 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). [1].

Il est fréquent d'utiliser des antioxydants afin de prévenir la corrosion des métaux et des alliages. Les composés organiques ont démontré une grande capacité à inhiber. Cependant, leur utilisation est restreinte en raison de leurs effets polluants, de leur coût et de leur non biodégradabilité. Ces problèmes ont conduit les chercheurs à opter pour l'utilisation de composés naturels comme agents anticorrosion, qui sont respectueux de l'environnement et non dangereux.

**II.2. Historique :**

Les Romains avaient déjà été informés de ce phénomène et avaient évoqué quelques techniques de protection basées sur l'inhibition afin d'éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a commencé aux alentours du 17<sup>ème</sup> siècle, mais ce n'est qu'au 19<sup>ème</sup> siècle que les méthodes scientifiques ont été étudiées pour le combat. Jusqu'en 1945, il n'y avait que peu de références dans la littérature concernant les inhibiteurs de corrosion (<30). Waldrip citait déjà dans un article de 1948 un rapport de 1943 sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole [2]

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période Couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient, entre autres, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition [2]. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion [3].

**II.3 Définition**

D'après la norme ISO 8044, une interdiction définissant une "substance chimique qui est ajoutée au système de corrosion à une concentration spécifique pour son efficacité, ce qui entraîne une

réduction de la vitesse de corrosion du métal sans modifier significativement la concentration d'aucun agent corrosif présent dans le milieu agressif". [4].



**Figure II.1.** Métal au contact d'un milieu agressif.

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

#### II.4. Propriétés des inhibiteurs

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion de métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- ❖ être stable en présence d'autres constituants.
- ❖ être stable dans le domaine de températures utilisées.
- ❖ être efficace dans les conditions d'utilisation.
- ❖ être efficace à faible concentration.
- ❖ Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- ❖ être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles est sur le point d'être interdites et c'est pour

cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [5].

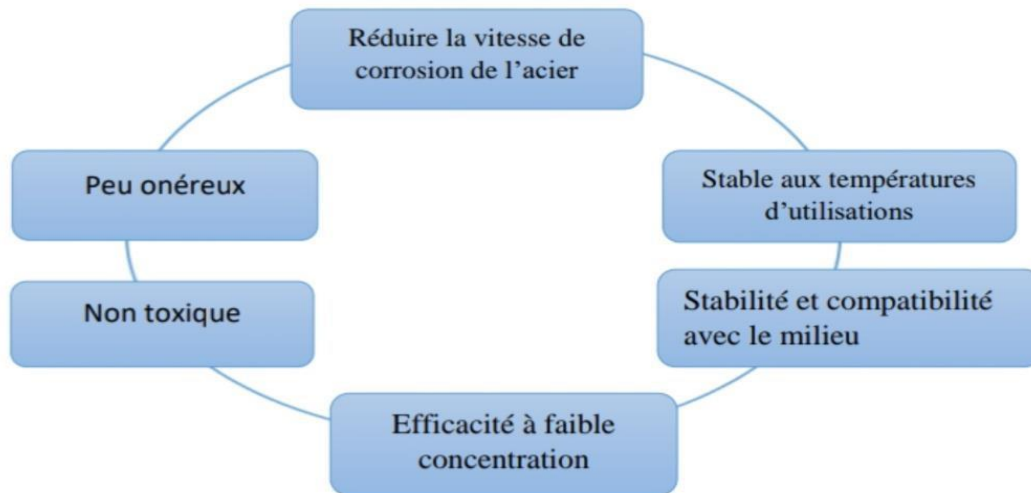


Figure II.2 : Propriétés des inhibiteurs

## II.5. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- ✚ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.),
- ✚ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport,
- ✚ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [6].
- ✚ L'industrie des peintures sur métaux les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [4,2].

## II.6. Conditions d'utilisation

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

❖ Par exemple, en tant que protection **permanente**, l'inhibiteur permet l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions de résistance à la corrosion satisfaisantes. Il est nécessaire de surveiller l'installation. [4].

❖ La protection temporaire peut être utilisée pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement exposée à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans cette situation, il semble que le contrôle du système soit plus facile, car il est plus facile de prévoir le comportement de l'inhibiteur dans le temps.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile [4].

### II.7. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [7]

$$\tau\% = [u_0 - u_u].100 \% \quad (\text{II.1})$$

Où :

$u_0$  est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs ;

$u$  est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

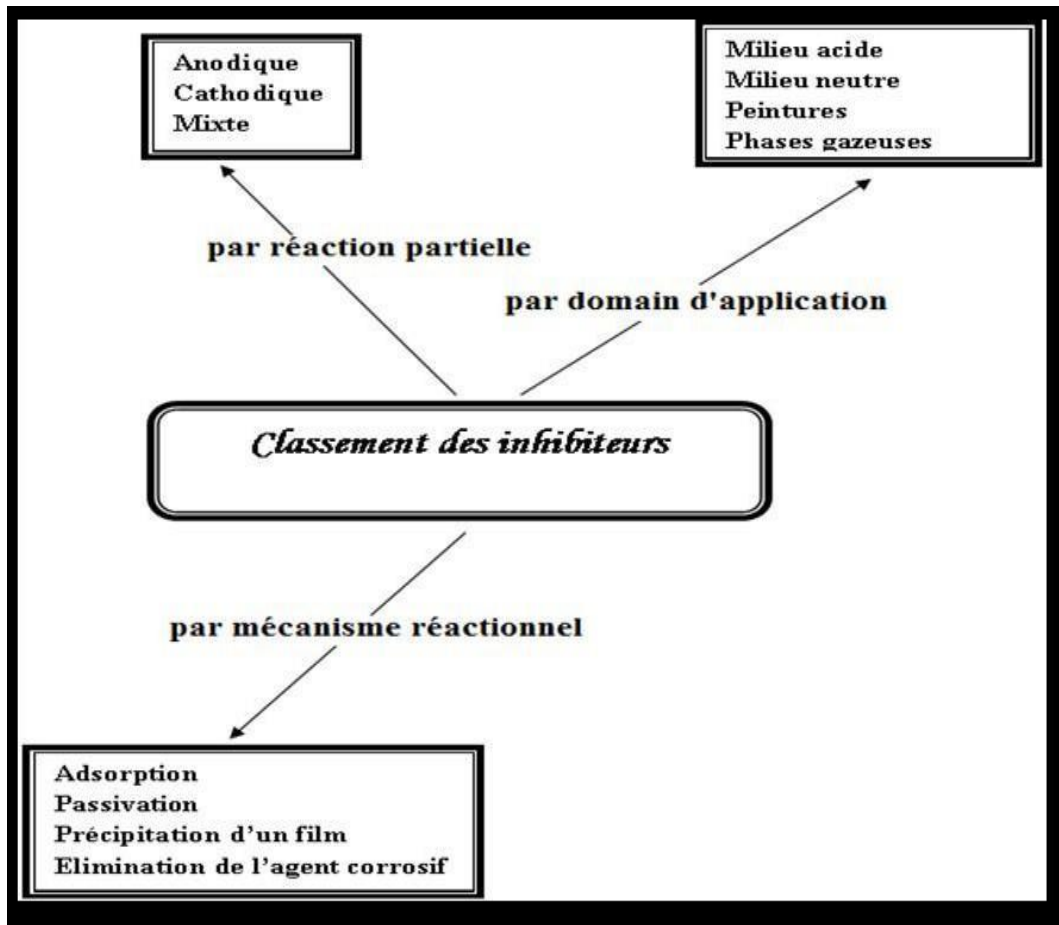
### II.8. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur). [8].

- Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon trois critères suivants :
- Selon la réaction partielle,
- Selon le mécanisme réactionnel,
- Selon le domaine d'application.

Le schéma ci-dessous représente ce classement :



**Figure II. 3 :** Classement des inhibiteurs de corrosion.

## II.8.1. Classification selon la réaction partielle

### II.8.1.1. Inhibiteurs anodiques ou passivants

La polarisation anodique est augmentée par les inhibiteurs anodiques, ce qui déplace le potentiel de corrosion du matériau vers les valeurs les plus positives, ce qui entraîne la formation d'un film passif protecteur sur le matériau.

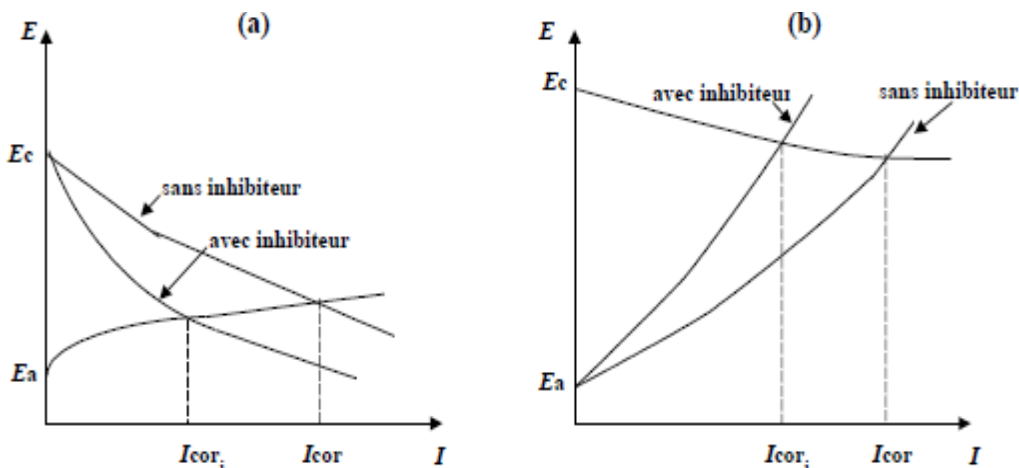
Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

✓ Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène ;

✓ Les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal [9,10].

**II.8.1.2. Inhibiteurs cathodiques**

Cathodiques Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Fig. II.3). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [11].



**Figure. II.4 :** a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

**II.8.1.3. Inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et augmentent la vitesse de corrosion en améliorant la résistance de la solution après la formation d'un film à la surface du métal. Selon le sens de formation de ce film, le potentiel de corrosion s'écoule vers des valeurs négatives lorsque le film est déposé à la surface cathodique, ou bien, dans le cas contraire, il s'écoule vers des valeurs positives.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [9,10]

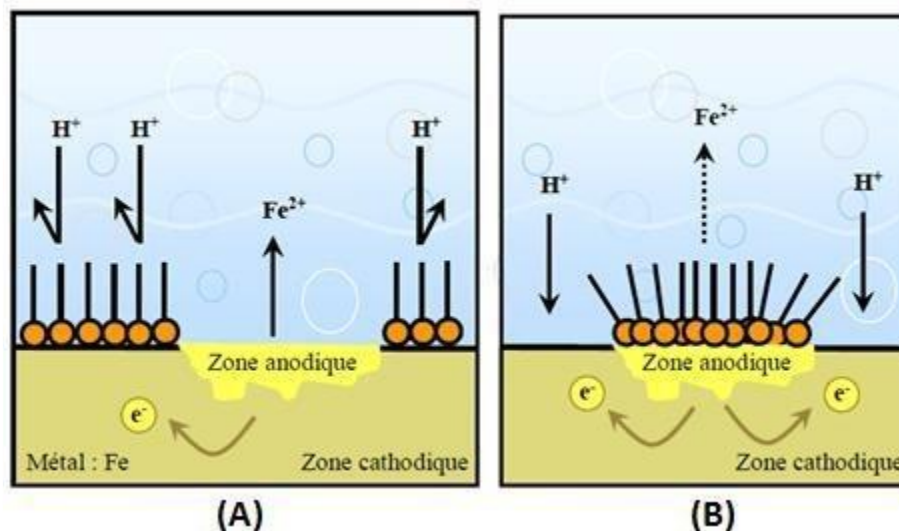
## II.8.2. Classification selon le domaine d'application

### II.8.2.1. Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorbé sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels. Le groupe fonctionnel participe dans l'adsorption à la surface métallique, alors que la partie non polaire bloque partiellement la surface active, et cette participation du groupe fonctionnelle dans l'adsorption peut être une simple attraction des sites polaires ou un partage des électrons par conjugaison [12].

Les autres inhibiteurs forment des complexes relativement insolubles avec les cations métalliques

suit à la dissolution partielle du métal. Les complexes formés se précipitent ensuite sur la surface du métal, formant ainsi des couches protectrices superficielles.



**Figure II.5.** Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

**II.8.2.2. Inhibition en milieu neutre**

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Puisque l'oxydation en milieu neutre provient essentiellement d'une attaque par l'oxygène dissous, le métal peut être protégé en réduisant la cinétique de transfert de l'oxygène vers la surface, et ceci diminuera ensuite la cinétique de la réduction cathodique. Il existe d'autres manières pour diminuer le taux de corrosion en jouant sur la passivation du métal ou bien par des molécules aptes à l'adsorption. L'inhibition par précipitation en milieux neutres, se fait par la création des films superficiels qui présentent une barrière de diffusion aux espèces électro-actives migrant vers les sites cathodiques. Exemples de ces inhibiteurs sont les polyphosphates et les organo-phosphates. En ce qui concerne l'inhibition par passivation, son intérêt pratique réside dans la protection de l'acier ou d'autres métaux employés dans un système de refroidissement. Les inhibiteurs oxydants et les agents tampons (assurant le maintien d'un pH élevé) favorisent la formation des oxydes/ hydroxydes peu soluble sont des exemples pour ce cas. [12]

**a. Inhibition par passivation**

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal [13].

**b. Inhibition par précipitation**

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les poly phosphates ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub> et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

**c. Inhibition pour circuits de refroidissement**

L'efficacité d'un inhibiteur dépend de nombreux facteurs, telles que les conditions hydrodynamiques, composition chimique de l'eau, température, microstructure de l'alliage, etc. Donc, pour protéger ces circuits on doit faire des essais. En pratique, on utilise le plus souvent des mélanges d'inhibiteurs afin de combiner plusieurs modes de protection [14].

### II.8.2.3. Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohexylamine est utilisé pour préserver l'acier [15].

### II.8.2.4. Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.[15]

Les pigments les plus connus sont :

1) L'oxyde de plomb  $Pb_3O_4$  ;

2) Le chromate de zinc  $ZnCrO_4$ .

## II.8.3. Classification par mécanisme réactionnel

### II.8.3.1. Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal.

Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [16].

### II.8.3.2. Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique

### II.8.3.3. Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [16].

### II.8.3.4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et d'ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [17]. Par exemple, l'ajout d'hydrazine :



## II.9. Nature de l'inhibiteur

### II.9.1. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le Phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [18].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ❖ La radicale amine (-NH<sub>2</sub>),
- ❖ Le radical hydroxyle (-OH),
- ❖ Le radical carboxyle (-COOH),
- ❖ Le radical mercapto (-SH).

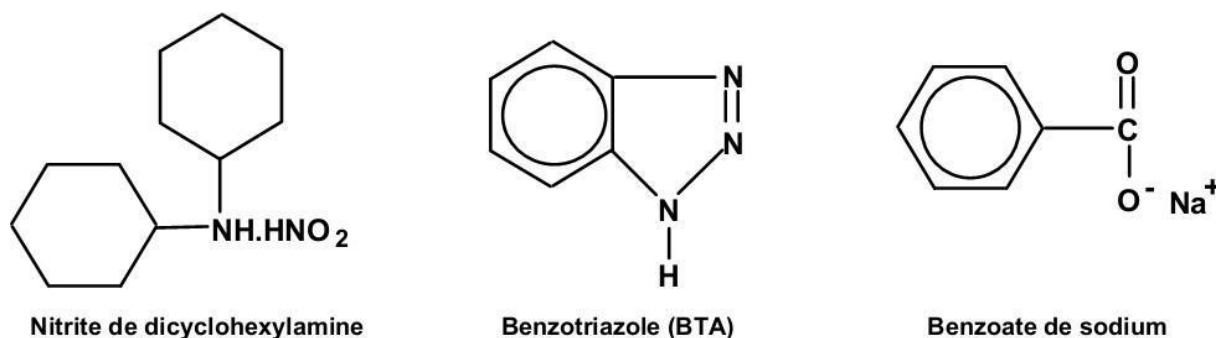


Figure II.6 : Un inhibiteur organique de corrosion.

### II.9.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qu'assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . Les principaux anions

inhibiteurs sont les oxoanions de type X On-tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, .... [19-20].mercaptans, Sul oxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes).

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [19] .

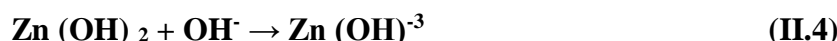
## II.10. Etude de certains inhibiteurs de corrosion

### II.10.1. Chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un inhibiteur cathodique. Ce type d'inhibiteur réduit la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger. Ils forment un film protecteur sur les surfaces alcalines cathodiques par la création d'un composé insoluble dans les zones de pH élevé. L'accumulation d'ions  $OH^-$  résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne la précipitation d'hydroxydes tels que  $Zn(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ , etc.

Ces hydroxydes créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

Cependant, les ions  $Zn^{2+}$  ne couvrent pas toute la surface, la protection s'établit très rapidement mais n'est pas très durable, donc ils sont généralement utilisés avec d'autres inhibiteurs [21].



### I.10.2. Chromates

Les chromates sont des inhibiteurs anodiques puissants. L'anion chromate  $CrO_4^{2-}$  présente une efficacité supérieure à l'anion bichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  [22].

Les composés inorganiques les plus utilisés sont de type  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Leurs modes d'action sont de s'adsorber à la surface du métal si celui-ci est nu, ou bien de s'incorporer dans la couche d'oxyde superficielle préexistante pour la stabiliser et renforcer son pouvoir d'isolant électrique [23].

L'épaisseur du film d'oxyde ne varie pas sur la surface du métal en présence de l'inhibiteur. Une augmentation de la température entraîne une diminution de l'efficacité des chromates. Ce type d'inhibiteur est particulièrement dangereux s'il est utilisé à faibles concentrations, car il produit la corrosion par piqûres. Ce risque, en pratique, se matérialise peu. Cela peut être expliqué par un effet partiel de cet inhibiteur sur la réaction cathodique.

### **II.10.3. Molybdates**

De structure analogue à l'anion chromate, l'anion molybdate  $\text{MOO}_4^{2-}$  possède un pouvoir inhibiteur moins marqué et son action doit être combinée à celle d'un oxydant (le plus souvent l'oxygène) pour aboutir à un état de passivation satisfaisant du fer en solution neutre.

A plus faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion et éventuellement de localisation de celle-ci. L'utilisation plus fréquente des molybdates provient essentiellement du fait que ces produits ne sont pas toxiques et pourraient donc se substituer aux chromates. En milieu acide, ils déposent des composés colorés du molybdène [24].

### **II.10.4. Nitrites**

Ces inhibiteurs, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux parce que conduisant fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres [25]. Ce risque ne devrait pas exister si la concentration en nitrite est maintenue à un niveau suffisant, qui dépend largement de la nature et de la concentration des anions agressifs présents dans le milieu corrosif, ainsi que du pH de celui-ci.

En présence de nitrite de sodium, le potentiel de circuit ouvert du fer se trouve déplacé vers des potentiels plus électropositifs, jusqu'à la zone de passivité du métal. La réduction cathodique des ions nitrites se trouve accélérée à un certain degré en raison de leur adsorption avec les ions  $\text{OH}^-$  sur la surface du métal par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Cette adsorption facilite la formation d'un oxyde protecteur [26].

Dans la plupart des milieux acides, ils se décomposent, formant de l'oxyde d'azote volatil et du peroxyde d'azote. Comme d'autres substances passivantes, ils tendent à produire de la

corrosion par piqûres pour des concentrations proches de la valeur critique en présence des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dans cette éventualité, les nitrites sont moins sensibles à  $\text{Cl}^-$  qu'à  $\text{SO}_4^{2-}$ , contrairement au cas des chromates. Comme dans le cas des chromates, les nitrites sont réservés à des systèmes entièrement hermétiques [26].

### II.11. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [27, 28]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-\text{NH}_2$  (amine),  $-\text{SH}$  (mercapto),  $\text{OH}^-$  (hydroxyle),  $-\text{PO}_3^{-2}$  (phosphonates)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure. II.7).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage cf. (Figure. II.7) [29].

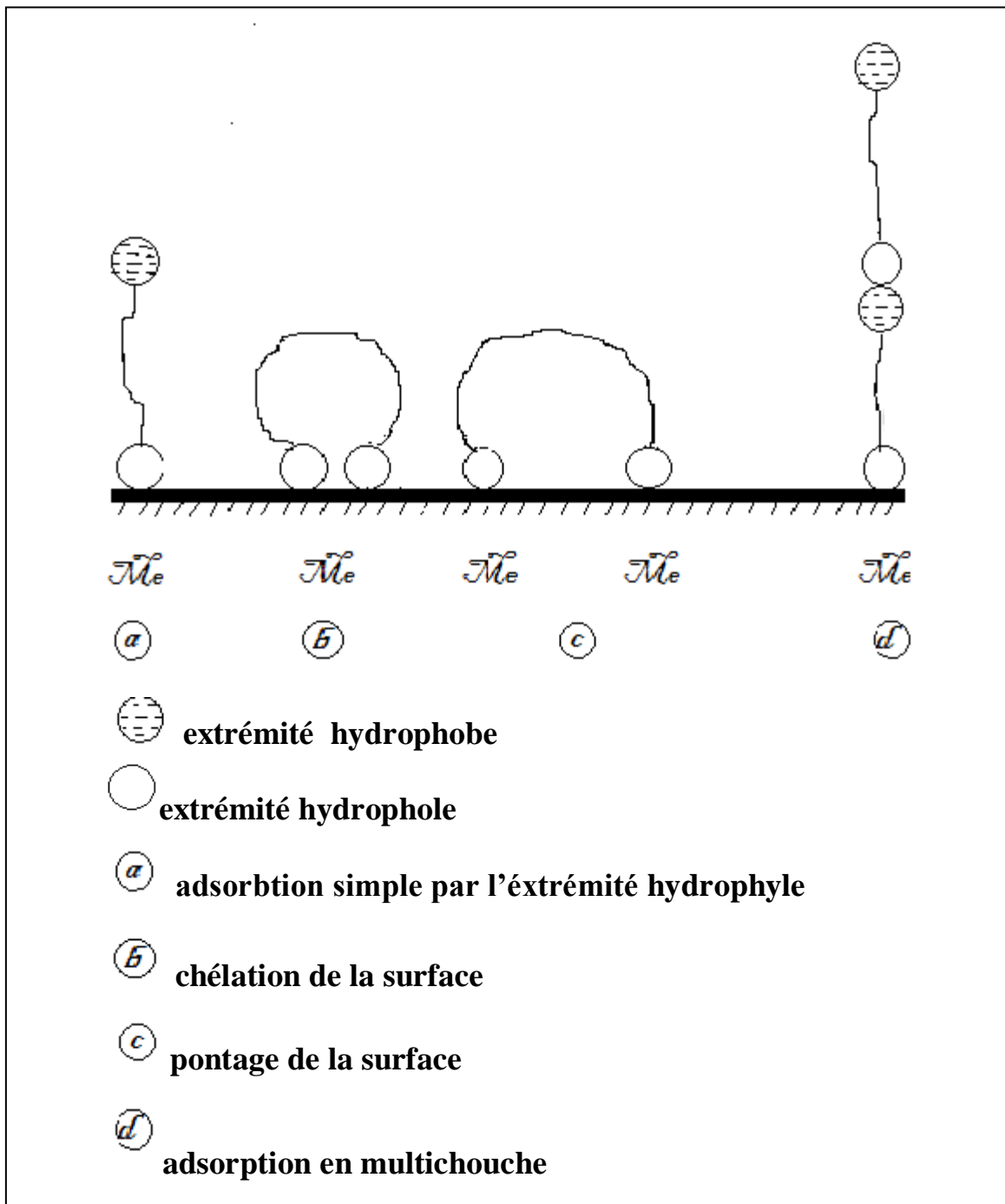
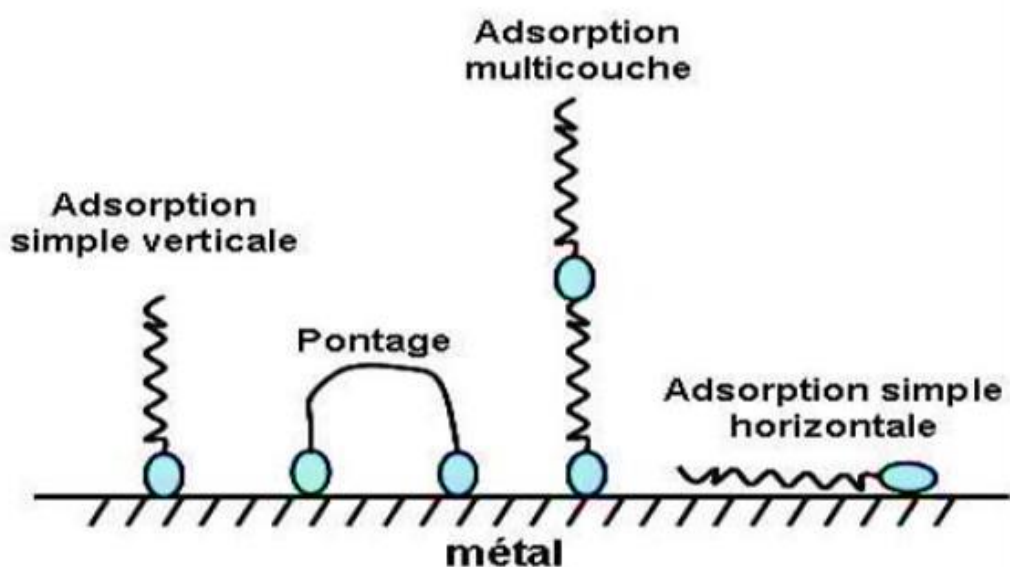


Figure. II.7. Représentation schématique des Modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

## II.12. Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [30].



**Figure II.8 :** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

### II.12.1. Adsorption physique

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [31]. Si  $E_{\text{corr}} < E_0$  on observe l'adsorption des cations. Si au contraire  $E_{\text{corr}} > E_0$  on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

### II.12.2. Chimisorption

La Chimisorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [32].

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [32]. La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [33].

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{2-}$  (phosphonates)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

### II.13. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes : Langmuir et Temkin. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent.

#### II.13.1. Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [8].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{inh}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (II.5)$$

Où :

$\theta$  : est le taux de recouvrement,

$C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur,

$b$  : coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = (b \cdot C_{inh}) / (1 + b \cdot C_{inh}) \quad (\text{II.6})$$

### II.13.2. Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ .

Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b \cdot C_{inh} = \exp(\alpha\theta) - 1 / 1 - \exp[-\alpha(1-\theta)] \quad (\text{II.7})$$

Où :

**a** est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

**b** désigne le coefficient d'adsorption et

$C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### II.14. Conclusion

Les produits chimiques de l'unité de surface des inhibiteurs de corrosion une fois à l'eau ou avec l'autre méthode liquide, ralentissent la vitesse de corrosion. Parfois, ils sont classés en : électrode, cathodique, formation de membrane et absorption des éléments en fonction de la méthode de travail. L'efficacité de la plupart des inhibiteurs de corrosion dans une mesure démesurée est affectée par les propriétés chimiques de l'eau et des conditions physiques telles que la température et le débit. Les retardateurs d'anode forment une couche protectrice sur les surfaces d'anode en empêchant la réaction chimique qui provoque la fusion du métal.

## Références bibliographiques

### Chapitre II

- [1]. H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corr, 1948
- [2] Waldrip, H.E., Present day aspects of condensate well corrosion. Corrosion, 1948. 4 (12): p. 611-618.
- [3] Eddine, H.N., Utilisation de tétra (2- hydroxy- 3 (méthcryloyloxy) propyl) benzène- 1, 2, 4, 5- tétracarboxylate)(HMBC) dans la synthèse des polymères et dans la lutte contre la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique HCl 1N. 2015.
- [4]: I.Khalfaoui, "Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl", Mémoire de Master , Université de Biskra,2019.
- [5] : M.Henriquez De Gonzalez , "Etude dun traitement multifonction vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub> ", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse,2011.
- [6]. C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005.
- [7]. C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, Traite de métallurgie, Doc. M 160, 7, 1994.
- [8]. D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [9]. N. MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et sont sel dérive dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" (2011). Université d'Ouargla.
- [10]. Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [11] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [12]. E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [13]. C. B. NATHAN, NACE (Ed), Corrosion inhibitors Nace Pobl. 1973.
- [14]. B.A. MIKSIC, Vapour phase inhibitors 5eme Syposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p 217, Ferrare, 1980.

[15]. M.C. CAFFERTY, J. Electro hen Soc, 1979, 12(3), 385. *CHAPITRE 2 : LES INHIBITEURS DE CORROSION*<sup>52</sup>.

- [16]. C. FIAUD ET MAURIN, Atmospheric corrosion and its inhibitors, 5<sup>eme</sup> Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p. 1223m Ferrare, 1980.
- [17]. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [18]. I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981)
- [19] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981) .
- [20] A. Said, « Green inhibitors to reduce the corrosion damage», intechOpen, 2020 .
- [21]. LARKIN (B.M) et I.L. ROZENFELD, Mecanism of action of corrosion, inhibitor with anion of the MO type. Prot of metals", 17, 4, 329, 1981.
- [22]. C. FIAUD ET MAURIN, Atmospheric corrosion and its inhibitors, 5<sup>ème</sup> Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p. 1223m Ferrare, 1980.
- [23]. G. D. WILCOX et AL, Corrosion review, 6, n° 4, p. 327, (1986).
- [24]. J. SCHREIFELS, LARINE, R. GAILEY et AL, Corrosion, 45(5), 420, (1989).
- [25]. A. ABDUL- AZIMAND S. SANAD, Corrosion Science, 13, p. 869 (1973).
- [26]. B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J., 5, 270 (1970).
- [27]. A. Lgamri, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [28]. D. C. Zoher, Mater. Perform., 15, 33 (1976).
- [29]. J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [30]. L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth's, London, (1962)147.
- [31]. N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And. Eng. Chem. 46, (1954) 523.
- [32]. E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. (1979) 279.
- [33]. G. Trabaneli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119. *CHAPITER*

# *Chapitre III*

## *Matériels et conditions expérimentales*

### III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

### III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes :

#### III.2.1. Méthode de la perte de masse

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface ( $S$ ), pendant le temps ( $t$ ) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constant

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{éq III.1})$$

$m_0$  : La masse de l'échantillon initiale (g)

$m_1$  : La masse de l'échantillon finale (g)

$\Delta m$  : Le taux de corrosion de l'échantillon (g)

La vitesse de corrosion  $w$  est déterminée par l'équation suivante :

$$w = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{éq III.2})$$

Avec :

**S** : La surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>)

**t**: Le temps d'immersion (h)

### III.2.2. Méthodes électrochimiques

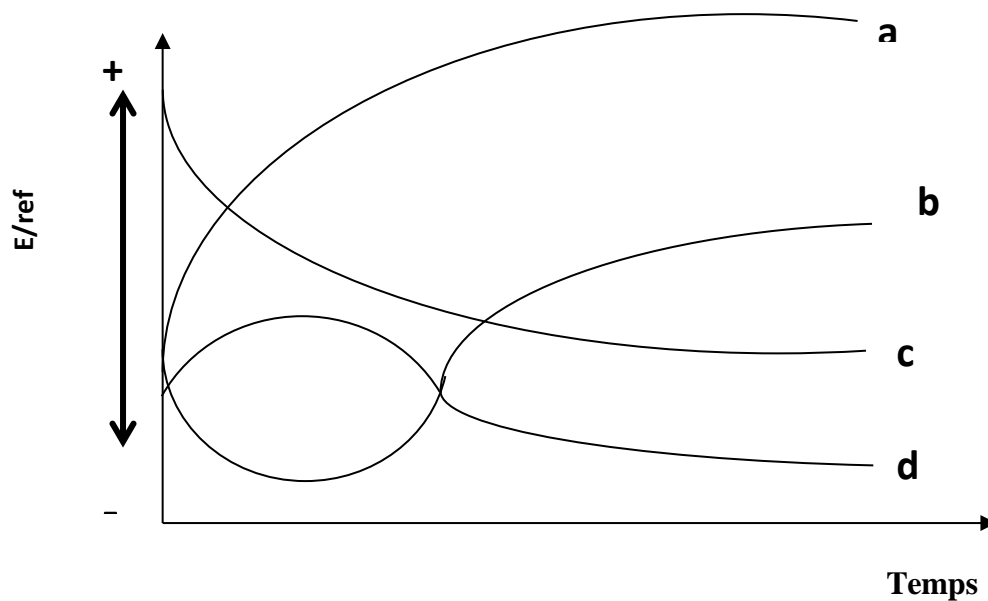
Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

#### III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [1].

Les courbes de la figure (**Figure III.1**) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps :



**Figure III.1 :** Les différents allures des courbes  $E/\text{réf}=f(t)$  [2].

-La courbe a : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.

-La courbe b : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.

-La courbe c : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.

-La première partie est le début d'oxydation du métal (démarrage d'oxydation mais non durable).

-La deuxième partie est la partie dont le métal subit une passivation dans cette partie le métal forme des complexes.

-Courbe d : formée de deux parties, le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.

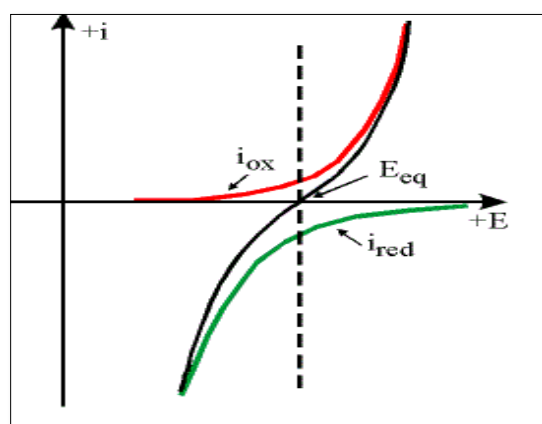
-La première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation

-La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

### III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [2,3].

Les courbes intensités potentiels  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  constituent les courbes de polarisation (**Figure III.2**).



**Figure III.2** : Courbe intensité –potentielle :  $I = f(E)$ .

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

#### III.2.2.2.1. Droites de Tafel

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère  $\log i = f(E)$  [4]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation ( $\alpha$ ) et en réduction ( $\beta$ ).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} - i_0 e^{\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \quad \text{éq (III .3)}$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [5].

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} \quad \text{éq (III .4)}$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad \text{éq (III .5)}$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

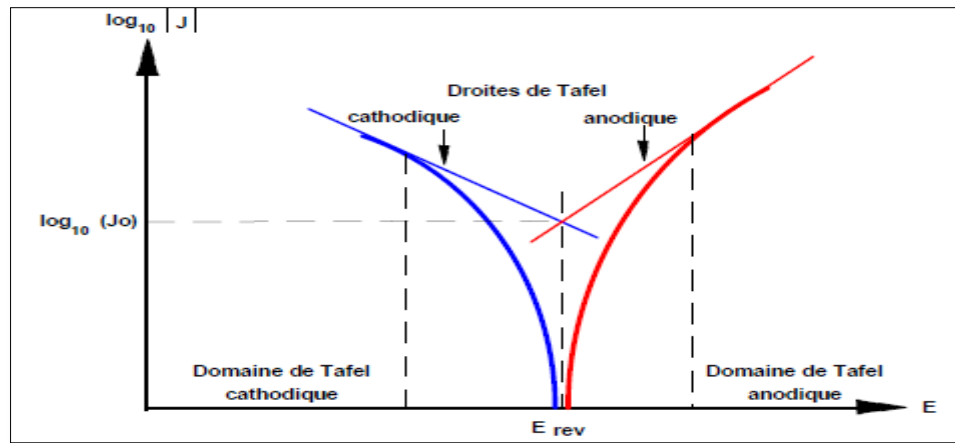
$$b_a = 2.303\beta_a \quad \text{éq (III .6)}$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 e^{\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \quad \text{(III.7)}$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad \text{(III .8)}$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.



**Figure III.3:** Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ )

#### III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary) :

Également connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ( $\Delta E \sim 20$  mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant ( $\Delta I$ ) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite  $\Delta I = f(\Delta E)$  obtenue permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary, qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer précédemment citée, selon la relation :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (\text{III .9})$$

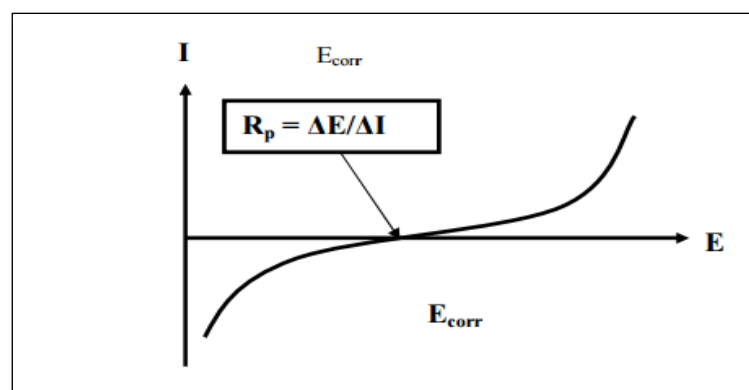
En posant

$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.3 (\beta_a \times \beta_c)} \quad (\text{III .10})$$

On arrive à l'expression :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III .11})$$

Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe  $E=f(I)$  au voisinage de  $E_{\text{corr}}$  (figure III.4)



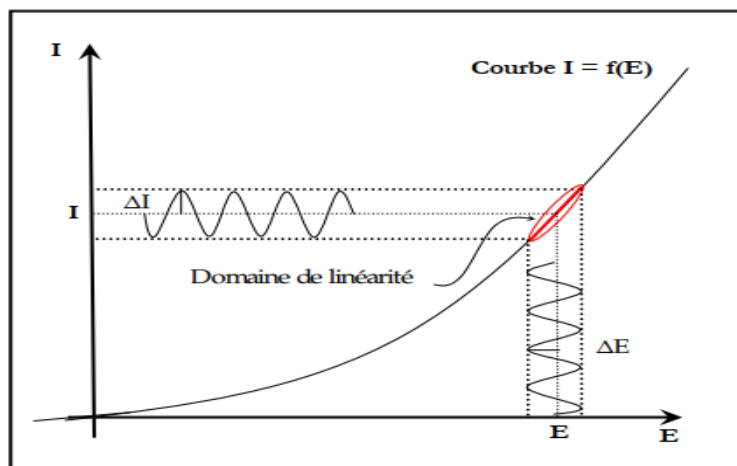
**Figure III.4:** Détermination de la résistance de polarisation.

### III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### III.2.2.3.1. Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $\Delta E(t)$  en fonction de la fréquence  $f$ . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions [6-7].

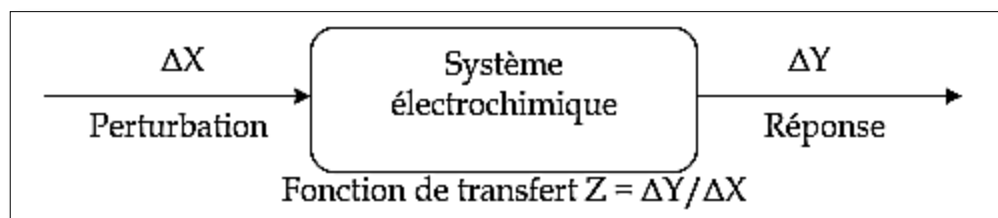
Un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert  $H(p)$  ( $p$  étant l'opérateur de Laplace) qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique non linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert mesurés le long de sa courbe courant-tension stationnaire. La fonction de transfert est l'impédance d'électrode  $Z(\omega)$  lorsque le système est commandé en courant et l'admittance d'électrode  $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$  lorsqu'il est commandé en tension.



**Figure III.5:** Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure III.5). Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :  $Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$

$X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



**Figure III.6 :** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [8].

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de la **figure III.1** mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{III .12})$$

❖  $\omega$  étant la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$  [6,9]. Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{III.13})$$

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.14})$$

Ou :

$\Delta E(\omega)$  : est la perturbation imposée a un potentiel choisi  $E_0$ .

$\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.15})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{III.16})$$

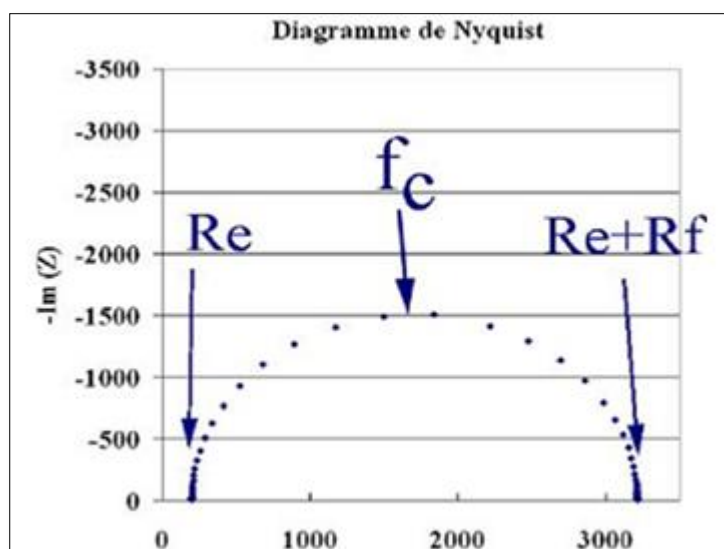
$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{III.17})$$

### III.2.2.3.2. Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

- **Diagrammes de Nyquist**

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution  $R_e$  (lecture de la partie réelle de  $Z$  : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge  $R_t$  (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité  $C_{dc}$  est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [10].



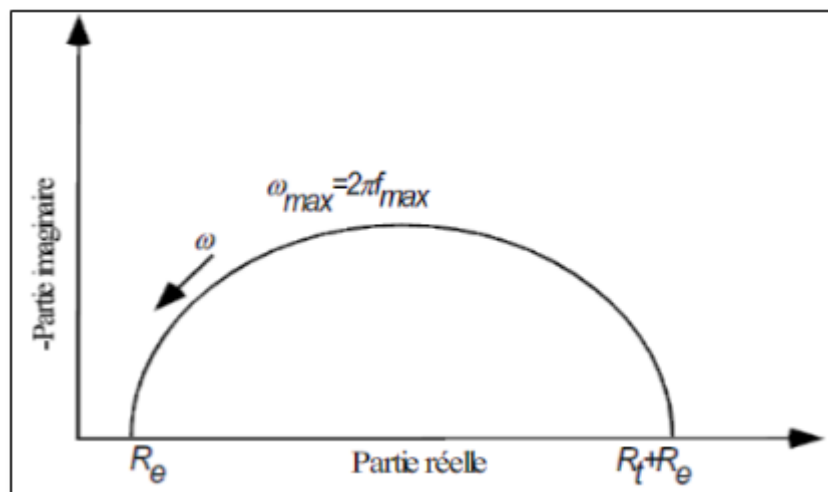
**Figure III.7 :** Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche ( $C_d$ ). Le couple  $R_t$ - $C_d$  apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [10].

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [11].

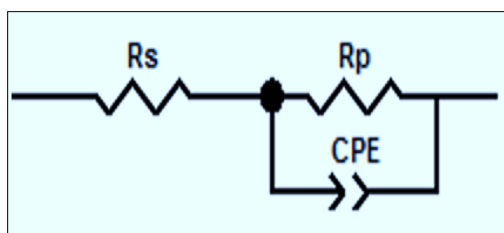
#### A) Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la **figure III .8 :**



**Figure III.8 :** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Le circuit électrique équivaut :



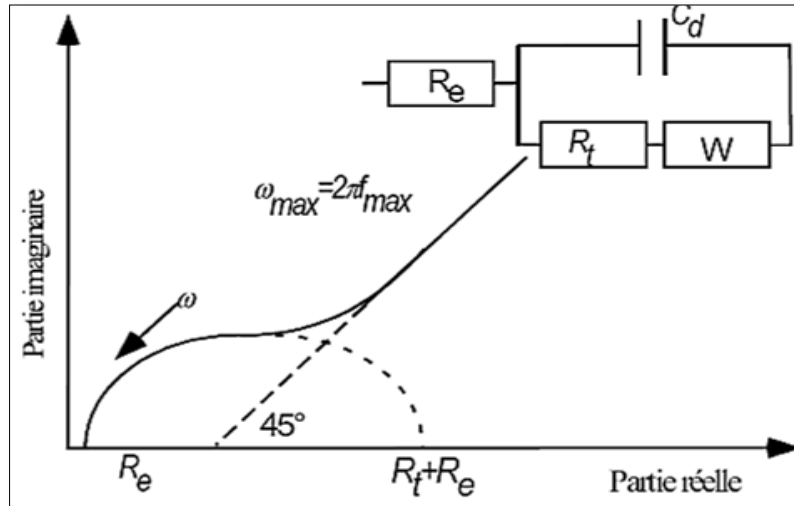
Les deux composantes apparaissent dans (la **figure III.8**) :

- la résistance de l'électrolyte  $R_e$  qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte.
- la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

### **B) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (**figure III.9**), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

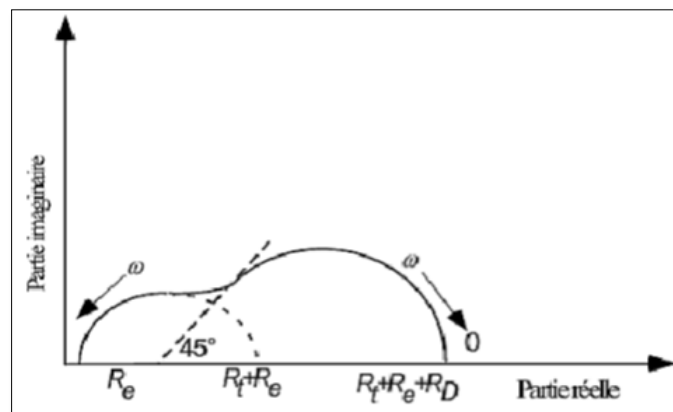
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de Warburg  $W$  montée en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure III.9 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

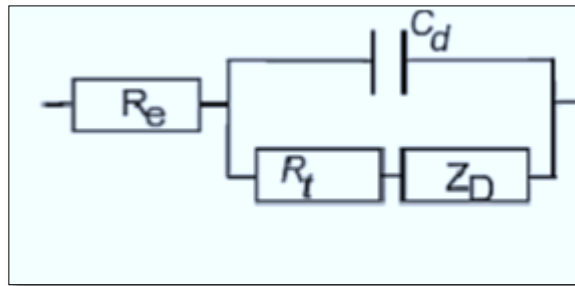
### C) Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donnée sur la **Figure III.10**.



**Figure III.10 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Le circuit électrique équivaut :

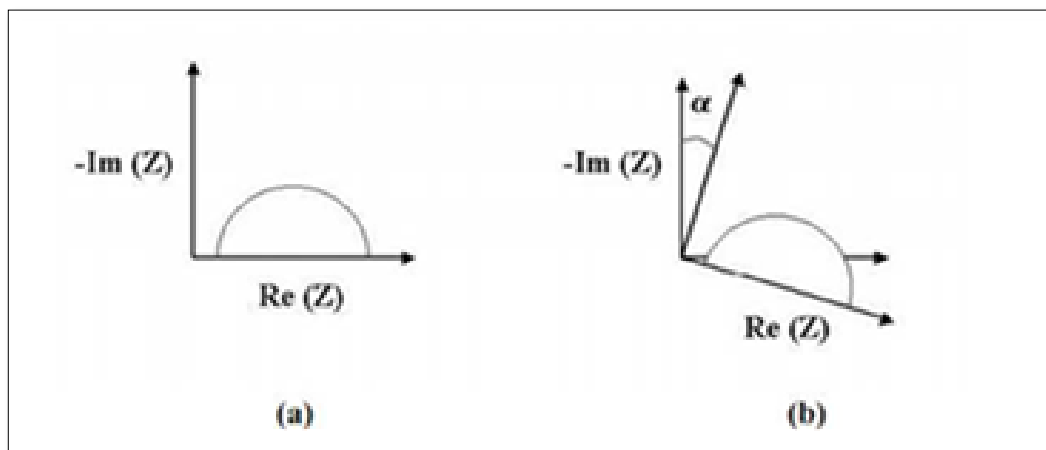


### III. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

#### III.3.1. Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (**figure III. 11**) [12].



**Figure III.11:** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [12].

Dans la majorité des travaux, ce déphasage  $\alpha$  est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation

de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $\alpha$ . Un tel élément est décrit par :

$$Z_{CPE} = (j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{III.18})$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), le coefficient  $\alpha$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

#### ➤ Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE

le CPE est décrit comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence [13].

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous.

### III.3. 2. La gravimétrie

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution corrosive. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ( $W$ ) subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps " $t$ " d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ), exprimé en milligramme par an (mpy) est donnée par la relation suivante [4, 5]:

$$v_{corr} \text{ (mpy)} = \frac{3.45 \times 10^6 W}{ADt} \quad (\text{III.19})$$

Où  $W$  est la perte de poids (g),  $D$  la densité de l'acier au carbone C38 ( $7,85 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $A$  est la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ) et  $t$  est le temps d'immersion (h).

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante [4]:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{v_{corr}}{v_{0corr}}\right) \times 100 \quad \text{(III.20)}$$

Où  $v_{0corr}$  et  $v_{corr}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier non nitruré et nitruré plasma, pour différent temps de traitement, après immersion dans le milieu corrosif.

Dans ce travail, les échantillons utilisés; sont immergés dans les solutions pendant 24 h, 48 h, 7, 15, et 30 jours à une température de  $30^\circ\text{C}$ . La valeur de l'efficacité protectrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque temps d'immersion.

### III.3.3. Isothermes d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : l'adsorption physique et la chimie sorption.

Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes.

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes, qui donnent l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante. Les isothermes les plus utilisés et appliqués dans la partie expérimentale sont trois isothermes : isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin.

### III.4. Matériels et produit

#### III.4.1. Inhibiteurs utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé un inhibiteur organique **L-methionine** (L-Met) qui contient du soufre de l'oxygène et l'azote. Les concentrations d'études sont , 25ppm ;50ppm ;75ppm ;100ppm ;200ppm

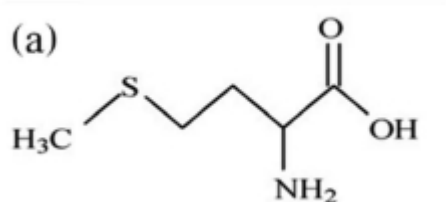


Figure III .12 : structure Moléculaire de L-methionine (L-Met)

#### Nomenclature UPAC

(2*S*)-2-Amino-4-(*S*-methylsulfonimidoyl) butanoic acid

<b>Properties</b>	
<b>Chemical formula</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
<b>Molar mass</b>	180.22 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Related compounds</b>	
<b>Related compounds</b>	<u><b>Buthioninesulfoximine</b></u> <u><b>Glufosinate</b></u>
Except where otherwise noted, data are given for materials in their <u>standard state</u> (at 25 °C [77 °F], 100 kPa).	

- Applications

La L-méthionine-sulfoximine est un puissant inhibiteur de l'activité glutamine synthétase (GS).[1][2]

Actions biochimiques/physiologiques

Puissant inhibiteur de l'activité glutamine synthétase (GS), ce réactif est très utilisé comme agent de sélection pour l'intégration de plasmides dans des cellules d'ovaire de hamster chinois (CHO) ainsi que d'autres lignées de cellules de mammifères. La demande croissante de banques cellulaires à haut rendement pour la production de protéines thérapeutiques recombinantes a donné naissance à deux grands systèmes de sélection de clones actifs et stables : la sélection au méthotrexate de cellules surexprimant la dihydrofolate réductase (DHFR) et la sélection à la méthionine-sulfoximine (MSX) de cellules surexprimant la glutamine synthétase. Les cellules sont cultivées dans un milieu sans glutamine et l'inhibition de l'activité glutamine synthétase endogène entraîne la mort des cellules qui ne surexpriment pas cette enzyme.

Le mécanisme de sélection MSX/glutamine synthétase est plus avantageux que le système méthotrexate/DHFR : il ne nécessite généralement qu'une seule étape d'amplification et permet de produire des clones hautement amplifiés et très stables en beaucoup moins de temps. La L-méthionine-sulfoximine accroît la production de  $\text{NH}_3$  dans les feuilles des jeunes plants de blé, d'orge, de maïs et de sorgho, en inhibant l'activité GS.

### III. 4.2. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone SAE 1038 (désigné anciennement par la norme française AFNOR XC38). La composition de l'acier C38 est donnée dans le tableau II.1. Suivant :

**Tableau III.1** : Analyse typique de l'acier C38.

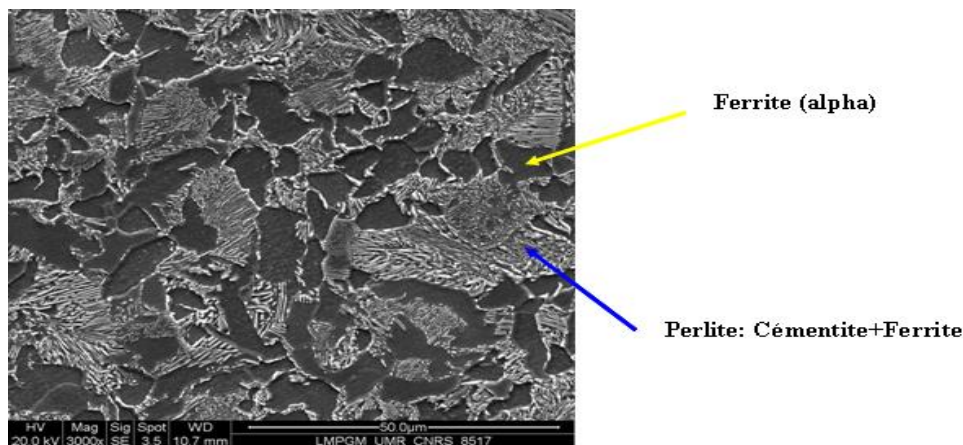
Élément (autre que Fe)	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu
Teneur (%)	0,37	0,23	0,68	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,16

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Si, Mn, S, Cr, Ti, Ni, Co ainsi que Cu sont relativement faibles. La faible proportion de ces éléments permet de se baser

sur le diagramme fer-carbone ; les frontières seront très peu déplacées par leur présence. Toutefois, malgré leurs basses teneurs, les éléments «résiduels» affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'acier subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #120, #600, #1200, #4000). Pour avoir une surface miroir, on procède par un polissage avec une pâte diamantée  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin un séchage sous un flux d'air. Ce traitement mécanique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des expériences.

Une observation, après attaque métallographique de la surface de l'acier C38, a permis de vérifier sa composition. En particulier, les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée en trempant quelques secondes l'acier, préalablement poli, dans une solution « nital » (mélange d'acide nitrique et d'alcool éthylique dans un rapport de 3/100 en volume) [3]. L'analyse par électron secondaire de la surface de l'acier C38, après attaque nital, a permis de mettre en évidence les différentes phases en présence. En effet, nous pouvons voir à l'aide de la micrographie II. 8, que la perlite est constituée de ferrite et cémentite ( $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ) et apparaît bien plus claire que la ferrite ou la phase  $\alpha$ .



**Figure III.13** : Imagerie en électron secondaire de la surface de l'acier C38 après attaque « nital »

✓ **Domaine d'application de l'acier C38**

L'acier C38 est utilisé pour Pièces non soumises aux chocs, mais nécessitant une bonne résistance : axes, boulonnerie, forge(leviers, arbres .....).

✓ **Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé)**

**Tableau III.2** : caractéristiques mécaniques de l'acier C38.

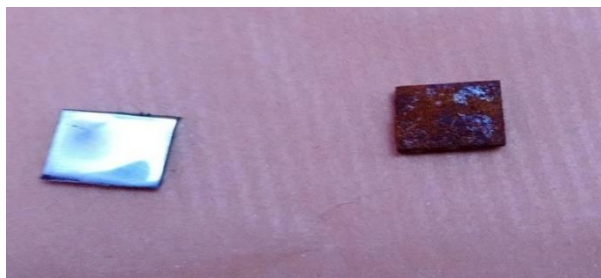
Rm N/mm <sup>2</sup>	Re N/mm <sup>2</sup>	A %
<b>500/550</b>	<b>245/300</b>	<b>18/19</b>

**Soudage** : Soudabilité médiocre (précautions nécessaires, préchauffage et revenu de stabilisation recommandés).

### III.4.3. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier C38 sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme carrée de surface de 1cm<sup>2</sup>.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'acier subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC#120, #600, #1000, #1200). Pour avoir une surface miroir, on procède par un polissage avec une pâte diamantée ¼ µm, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et enfin un séchage sous un flux d'air. Ce traitement mécanique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des expériences.



**Figure III.14** : L'échantillon d'acier avant et après polissage.

### III.4. 4.Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solution corrosives une solution l'acide chlorhydrique. Les propriétés physico chimique l'acide chlorhydrique sont données dans le tableau suivant :

**Tableau III.3** : Les propriétés physico chimique l'acide chlorhydrique

Forme brute	HCl
Densité	1.19
Masse molaire	36.46 g /l
Pureté	37 %

La concentration de l'acide sulfurique utilisé est calculée selon les relations comme suit :

$$m = M \times V \times N / eq \quad \text{EqIII.21}$$

Avec :

**m** : la masse de la solution en g ;

**M** : la masse molaire de la solution en g/mol ;

**V** : le volume de la fiole en L ;

**Eq** : l'équivalent gramme de la solution (nbre d'ion H<sup>+</sup> dans la solution)

Après avoir calculé la masse de la solution de pureté 99,9% on calcule la masse de la solution de pureté 100%.

$$M_{100\%} = m_{99,9\%} / 99,9 \times 100 \quad \text{EqIII.22}$$

Donc il ne reste que calculer le volume prélevé à partir de la solution mère de pureté 99,9% pour préparer la solution de 1M.

$$V = m_{100\%} / d \quad \text{EqIII.23}$$

Ou :

**V** : le volume prélevé de la solution ;      **D** : la densité de la solution mère ;

**Remarque :**

La concentration d'acide est constante mais l'inhibiteur non

Quand on a aura le volume à prélevé on a préparé les solutions filles par dilution de la solution mère (concentré).

On appliquant cette relation  $C_1V_1=C_2V_2$  **EqIII.24**

A partir d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (HCl) 1M et de volume 1000 ml nous avons préparé plusieurs solutions de divers concentrations d'inhibiteur.

**III.4.5. Milieu électrolytique**

● Le milieu principal utilisé dans ce travail, est HCl 1M préparée au niveau de laboratoire la température des essais est celle du milieu ambiant.

Préparer une solution fille de volume  $V_1=1L$  et de concentration  $C_1= 1M$  a partie d'une solution mère de HCl de densité 1.19 et le pourcentage massique 37%

- Préparer cinq solutions composées d'un volume fixe de HCl  $V=100ml$

Avec différentes quantités d'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) nous obtenons des solutions avec des concentrations différentes :

25ppm ;50ppm ;75ppm ;100ppm ;200ppm.(figure 4)

**Tableau III.4 :** les différentes concentration d'inhibiteur.

I <sub>inhibiteur</sub>	25 ppm	50ppm	75 ppm	100ppm	200 ppm
volume	100ml				
Hcl	1M				

**III.5. L'étude électrochimique**

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles s'étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée ,spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des

vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

### III.5.1. Dispositifs expérimentale pour l'étude électrochimique

#### a- Cellule électrochimique :

Ce montage expérimental est illustré par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel NOVA qui asservit le potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation.

Le potentiostat offre la possibilité d'établir un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de guide. Par la suite, nous évaluons le courant stationnaire qui se forme, après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre-électrode ou électrode auxiliaire.

Nous avons employé un potentiostat-galvanostat AUTOLAB qui était connecté à un micro-ordinateur, ce qui permet d'indiquer et d'enregistrer automatiquement les mesures de polarisation potentiocinétique.



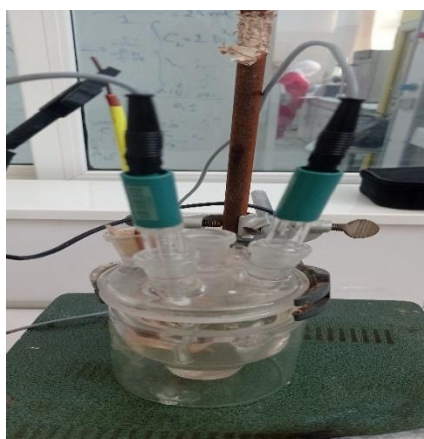
**Figure III.15 :** Montage de la chaîne de corrosion

#### b-Cellule de mesure :

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule thermostatée en verre Pyrex, de forme cylindrique, d'une contenance de 200 ml. Elle est surmontée d'un couvercle rodé qui lui garantit une étanchéité optimale. Ce dernier est percé de cinq orifices rodés qui permettent le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail

ET, de référence ER et auxiliaires ou contre électrode CE. Les deux autres orifices sont réservés au passage du compteur et à l'évent laissé libre pour éventuellement aérer la solution. Un thermostat à circulation d'eau est connecté à cette cellule, ce qui permet de contrôler la température [1].

L'électrolyte est une solution 1M de HCl dans laquelle les électrodes sont immergées



**Figure III.16 :** Montage expérimental de la cellule électrochimique

#### **Electrode de référence :**

Toutes les méthodes d'étude électrochimique de la corrosion font appel à une électrode de référence pour définir l'échelle des potentiels d'une manière reproductible. L'électrode utilisée est (Ag/AgCl). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH. (Permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).

**Electrode auxiliaire :** c'est une électrode constituée en platine, dont le rôle est d'assurer le passage du courant, dans un montage à trois électrodes.

**Electrode de travail :** qui est l'échantillon à analyser est l'acier XC 38, est disposée horizontalement au fond de la cellule



**Figure III.17.** : électrode de travail.

### III.6. Conditions expérimentales

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre des conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

- ✚ Surface de l'électrode de travail : 1.2 cm<sup>2</sup>.
- ✚ La durée d'immersion pendant 01h.
- ✚ La température des essais est celle du milieu ambiant.
- ✚ Le rinçage avec l'eau distillée avant chaque essai.

En vue d'obtenir une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques :

Les conditions des tests électrochimiques sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau III.4** : les conditions de mesure

Potentiel initial mV	Potentiel final mV	Vitesse du bailliage du potentiel mV/s
<b>-700 mV /ECS</b>	<b>- 300 mV /ECS</b>	<b>0,1 mV /min</b>

### IV. Conclusion

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

## Références bibliographiques

### Chapitre III

- [1] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *Electrochem. Soc. Vol 134*, (1989).
- [2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [3] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [4] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [5] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, (1993).
- [6] F.Z. Bouanis , F. Bentiss , M. Traisnel , C. Jama ; *Electrochim. Acta.54* (2009) 2371.
- [7] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Corrosion Sci.*, Vol 15,(1975) 155.
- [8] R. Pollard, J.S.Newman, *Electrochim.Acta*, Vol.25, (1980) 315.
- [9] J. L. Rozenfeld, Danilov, *Zachita Metallov*, T.Ii, N°2, (1966)
- [10] K. Mund, G7)- I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Corrosion Sci.*, Vol 15,(1975) 155.
- [11] F. Mansfeld, *Corrosion Nace*, Vol.37, N°5, (1981).
- [12] Randles, J. Eb. *Disc. Faraday Soc.*, Vol I; (1947)11 .
- [13] L.M.Callow, J.A.Richardson, Dawson, *British Corrosion Journal*, Vol.I (1976) 123
- [14] W.J. Lorenz, F. Mansfield, *Corrosion Science*, Vol.117, N°9, (1981) 647
- [15] I. Epelboin, M Keddam, *J. Electrochimie.Soc.*, Vol.117, N°8, (1970).1052
- [16] P.H. Bottelberghs, G.H.J. Broers, *J. Electroanal.Chem*, Vol.67, P.155, (1976).
- [17] H. Fricke : The theory of electrolytic polarization. *Philos. Mag.*, 14, (19323)10–318.
- [18] K. S. Cole et R. H. Cole : *J. Chem. Phys.*, 9(4); (1941) 341–351.

## *Chapitre IV*

### *Résultats et discussions*

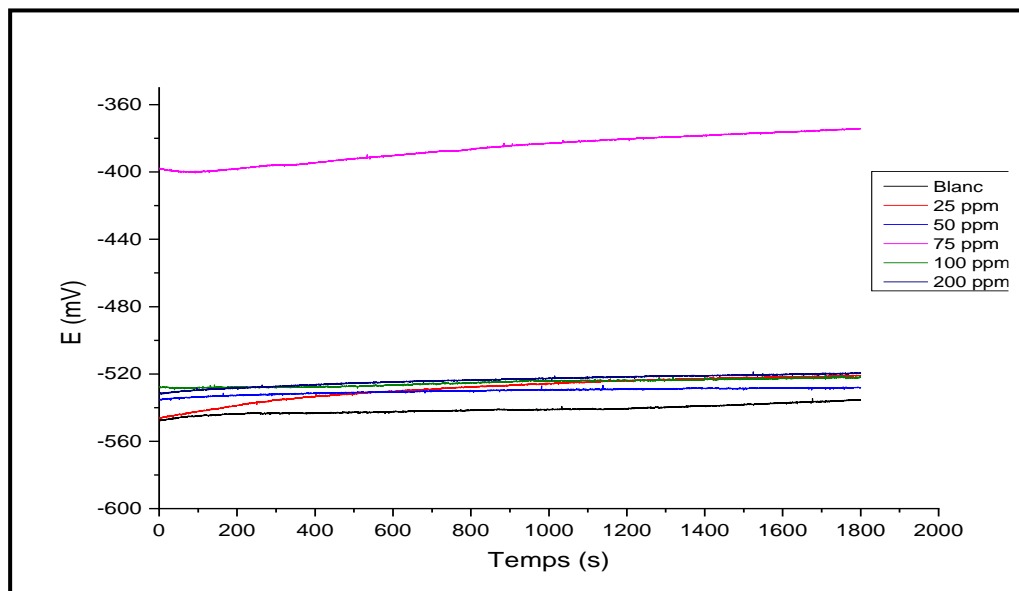
## IV.1. Etude électrochimique du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl en présence de l'inhibiteur d'études

Notre objectif est de déterminer l'efficacité et la nature de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) ainsi que son mode d'action.

### IV.1.1. Suivi des potentiels d'abandon en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur

Le suivi du potentiel d'abandon avec le temps d'immersion dans les milieux corrosifs, nous renseigne sur le comportement de l'interface métal/solution vis-à-vis de la corrosion (dissolution ou passivation). Il permet de déterminer les conditions d'exploitation du métal en fonction de sa composition (addition d'éléments d'alliage) ou des caractéristiques du réactif (concentration).

Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion, pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec ,25,50. 75. 100 et 200 ppm ) pour l'acier XC38 dans HCL 1M .Les résultats sont illustrés par la figure IV1 .



**Figure IV.1.** Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion de l'acier XC38 pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec, 25,50. 75. 100 et 200 ppm) dans HCL 1M

- **Discussion**

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de **-544 mV** est atteinte après **15** minutes d'immersion.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) (25,50. 75. 100 et 200 ppm), on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est de l'ordre de **75 ppm**. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice.

L'essai mené à **100** ppm d'inhibiteur présente une évolution intermédiaire, à savoir un anoblissement puis une stabilité du potentiel libre après 20 minutes d'immersion, ce qui laisse présager une amorce de corrosion. Le film formé dans ces conditions ne serait pas de nature à protéger l'acier efficacement.

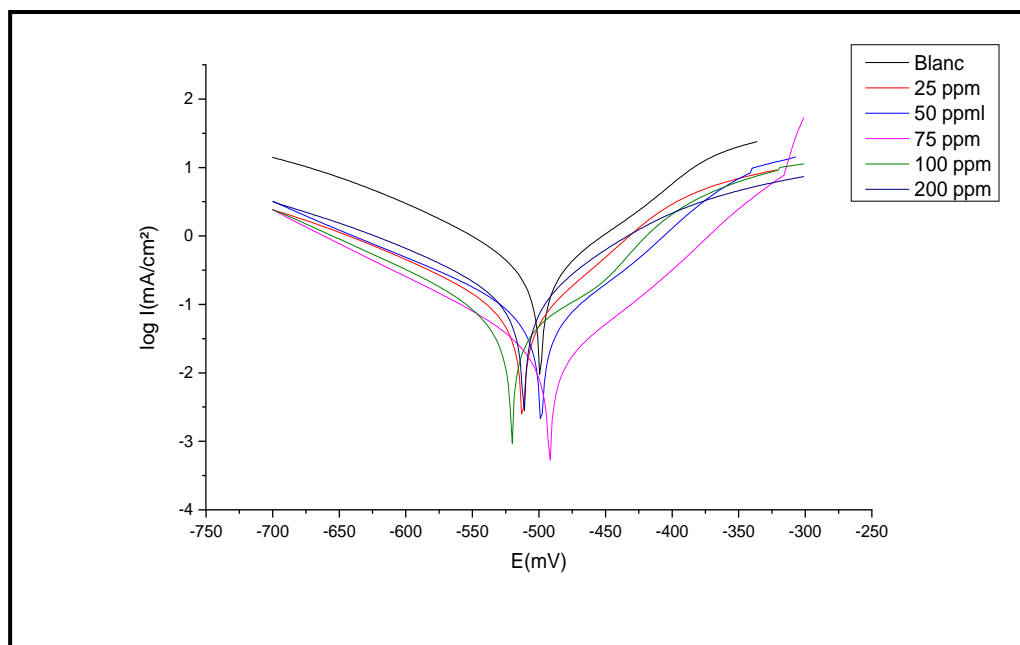
#### **IV.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$ de l'acier XC38 a différents concentrations d'inhibiteurs dans la solution HCl 1M**

Les mesures de la vitesse de corrosion au moyen de la technique potentiodynamique consiste à tracer la courbe « intensité –potentiel » de l'acier XC38 pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec, 25,50. 75. 100 et 200 ppm dans HCL 1M

.Les résultats sont illustre sur le tableau IV.1.

En effectuant un balayage en potentiel de -700 mV /Ag/AgCl - 300 mV / Ag/AgCl au voisinage du potentiel d'équilibre avec une vitesse de balayage de 0,1 **mV/s**, et le suivi du courant de corrosion.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.2 et regroupés dans le tableau (IV .2).



**Figure IV.2** : courbe de polarisation potentiodynamique de l'acier sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur, et avec 25, 50, 75, 100 et 200 ppm) pour l'acier XC38 dans HCL 1M

**Tableau IV.1** : Résistance de polarisation, courant de corrosion, le potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion de l'acier sans et avec différentes d'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) (sans inhibiteur 25, 50, 75, 100 et 200 ppm) dans HCl (1M)

Paramètres	Blanc	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm	200ppm
$E_{corr, Ag/AgCl}$ (mV)	-498,9	-512,3	-496,3	<b>-492,1</b>	-520,4	-511,1
$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	58,76	260,66	314,36	<b>959,69</b>	400,63	170,4
$I_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	1,3063	0,2004	0,073	<b>0,0231</b>	0,0652	0,1141
$\beta_a$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	-	64.8	75.6	<b>23.4</b>	88.5	92.6
$\beta_c$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	-	84.3	45.7	<b>24.8</b>	44.2	64.8
$V_{corr}$ (mm/an)	15,27	2,343	0,8542	<b>0,2697</b>	0,7625	1,334

Les courbes de polarisation, tracées après 30 min d'immersion, illustrent la même tendance figure (IV. 2).

A titre comparatif, la courbe sans inhibiteur est également présentée. En plus du déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus nobles, l'ajout d'inhibiteur) **L-methionine** (L-Met) en solution induit une diminution importante du courant partiel anodique.

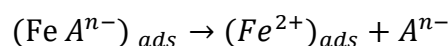
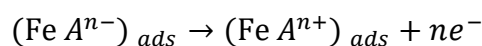
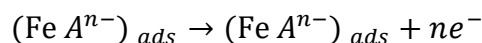
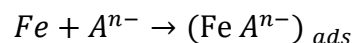
Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en (**L-methionine** (L-Met) inhibiteur introduite et une valeur limite du courant de corrosion est obtenue pour une concentration de 75 ppm d'inhibiteur.

Par contre, l'étendue de la zone passive pour laquelle une densité de courant minimale est maintenue

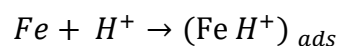
Ces résultats montrent que la résistance de polarisation relativement diminue pour les grandes valeurs du courant pour l'échantillon avec une concentration de 100 ppm tandis que pour les échantillons à la concentration de 75 ppm nous observons une augmentation progressive des valeurs de la résistance de polarisation, un anoblissement des valeurs de potentiel de corrosion et une diminution du courant de corrosion serait probablement due à la protection de la surface métallique par l'ajout de l'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) de corrosion.

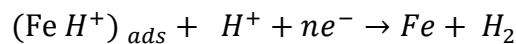
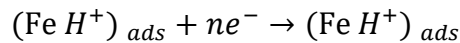
- Ces valeurs sont cohérentes et traduisent d'une manière générale le pouvoir protecteur du système acier XC38 / inhibiteur **L-methionine** (L-Met) dans le milieu d'étude ce qui traduit la bonne efficacité de l'inhibiteur par rapport au substrat.
- La diminution de la vitesse et la densité du courant de corrosion due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface d'acier par les molécules de l'extrait adsorbées sur la surface du métal.

**Dans le domaine anodique [1, 2]. :**



**Dans le domaine cathodique[1,2]. :**





La classification des inhibiteurs de corrosion (anodique, cathodique ou mixte) se fait selon certains paramètres [1,2] selon les résultats des plusieurs chercheurs sur la classification des inhibiteurs (anodique, cathodique ou mixte), nous classer notre inhibiteur comme inhibiteur **mixte** car Le déplacement  $E_{\text{corr.inh}}$  est inférieur à 85mV par rapport au  $E_{\text{corr.blanc}}$ , et les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ne change pas d'une façon régulière[2].

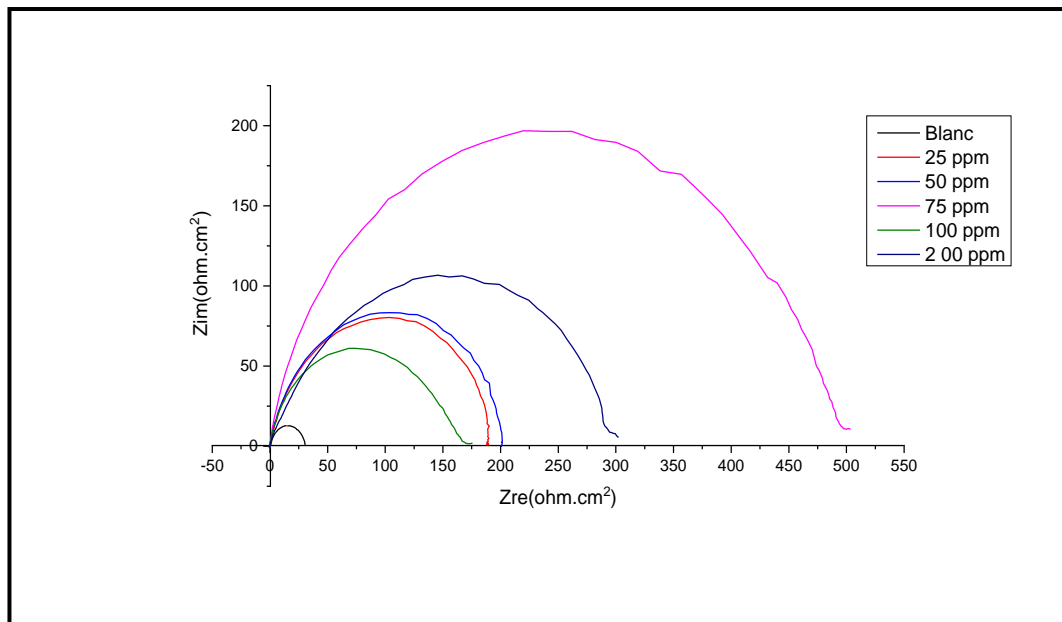
Ces données révèlent que l'extrait étudié se comporte comme un inhibiteur **mixte**.

Le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation de l'acier et la densité du courant dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des informations importantes sur l'efficacité de film formé lors du phénomène d'inhibition.

D'après les résultats obtenus par la technique de la résistance de polarisation on remarque que la résistance de polarisation  $R_p$  de l'acier augmente et la densité du courant  $I$  diminue.

## IV.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Pour confirmer les résultats obtenus par les courbes de polarisation, nous avons fait recours aux mesures des impédances électrochimiques les résultats sont représentés par la figure IV.3 de l'acier XC38 en milieu HCl 1M pour différentes concentrations d'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) (sans inhibiteur 25,50. 75. 100 et 200 ppm)

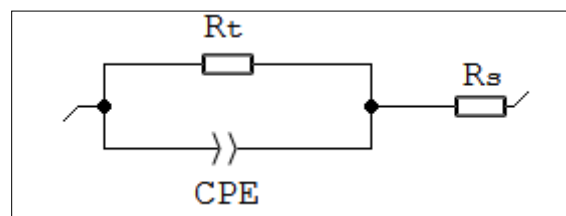


**Figure IV.3.** : Evolution des spectres d'impédance Nyquist des de l'acier XC38 en milieu HCL 1M pour différentes concentrations d'inhibiteur (sans inhibiteur 25,50. 75. 100 et 200 ppm)

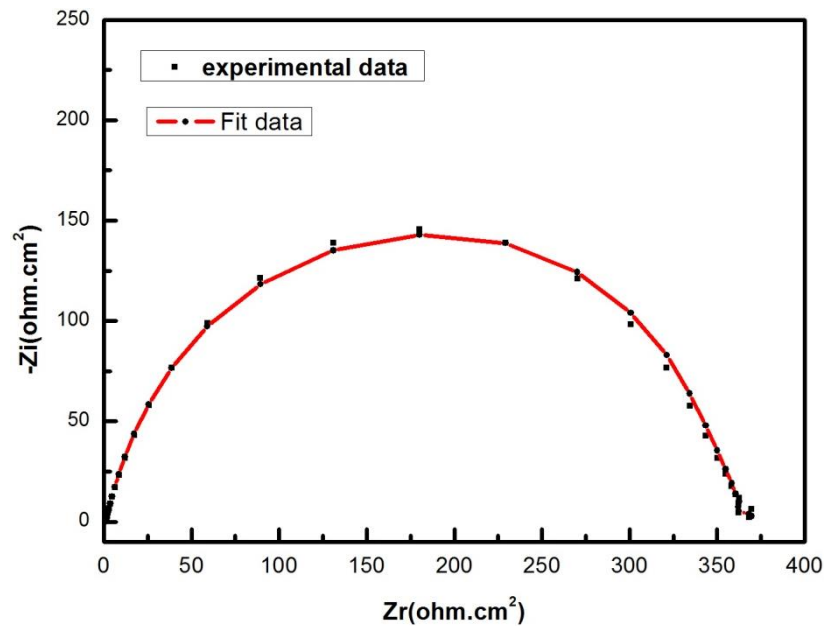
Les impédances en représentation de Nyquist sont des demi-cercles déprimés avec leurs centre situé sous l'axe réel, la taille de la boucle d'impédance de la concentration 75 ppm est la plus grande qui confirme qu'elle est la concentration optimale, aussi indiquant un processus de transfert de charge, contrôlant principalement la corrosion de l'acier

Ces boucles capacitatives peuvent être analysées en utilisant un circuit équivalent, ce circuit est composé d'une résistance d'électrolyte  $R_s$ , en série avec une résistance de transfert de charge  $R_t$ , cette dernière est en parallèle avec un  $CPE$ , pour traduire le comportement de l'interface métal/solution

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par le logiciel simplexe EC-lab (Z fit).



**Figure IV.14** : Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte



**Figure IV.15:** simulation des résultats expérimentaux à l'aide de logiciel Simplex (EcLab « Zfit »)

#### Détermination des paramètres d'impédance :

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des paramètres électriques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteur obtenus par la spectroscopie d'impédance.

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge comme suit : [15]

$$E\% = \frac{(R_{t_{inh}} - R_t)}{R_{t_{inh}}} \times 100 \quad \text{Eq.IV.1}$$

**Tableau IV.2 :** Résistance de transfert, capacité de la double couche et efficacité inhibitrice de l'acier sans et avec différentes d'inhibiteur (sans inhibiteur; 25,50. 75. 100 et 200 ppm) dans HCL 1M

[C] ppm	$R_s(\text{ohm.cm}^2)$	$R_t(\text{ohm.cm}^2)$	CPE ( $\mu\text{F.cm}^{-2}$ )	EI %	Coefficient « n »
Blanc	2.819	30.25	80,31	-	0,835
25 ppm	1,287	163,59	87,89	34,75	0,835
50ppm	1,285	174,64	53,34	44,41	0,877
75ppm	<b>1,302</b>	<b>498,34</b>	<b>60,48</b>	<b>87,94</b>	<b>0,847</b>
100ppm	1,209	179,62	54,77	47,88	0,825
200ppm	1,246	87,41	57,51	38,45	0,835

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la valeur de la résistance de la solution  $R_s$  atteint une valeur maximale (1 .302 ohm.cm<sup>2</sup> à 25ppm). Ainsi la valeur de  $R_t$  qui atteint aussi une valeur maximale pour la même concentration **498,34ohm.cm<sup>2</sup>**. Attribué d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'électrode, et d'autre part, une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur[41].

La valeur de CPE (*élément à phase constante*) passe de 80,31 $\mu\text{F.cm}^{-2}$  pour le blanc à **60,48  $\mu\text{F.cm}^{-2}$**  pour la concentration optimale cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organique sur la surface de l'acier.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que **L-methionine** (L-Met) à une bonne efficacité (87.94 %) dans le milieu étudié à 75ppm.

### IV.3.Etude gravimétrique

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse par unité de poids(g) et d'évaluer la vitesse de corrosion. Après polissage, on pèse l'échantillon métallique ensuite on l'introduit dans des bêche de 25 ml en produit inhibiteur dans une solution HCl (1 M). La durée d'immersion est différentes (voire le tableau IV.3.).

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution nettoyée avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve (à 50°C pendant 5min), l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.

### Vitesse de corrosion

$$v_{\text{corr}} (\text{mpy}) = \frac{3.45 \times 10^6 W}{ADT}$$

W : est la perte de poids (g)

D : la densité de l'acier XC38 (9,02 g cm<sup>-3</sup>)

A : la surface des échantillons (cm<sup>2</sup>) X

T : le temps d'immersion(h).

### L'efficacité inhibitrice

$$E(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100$$

W<sub>0</sub> la vitesse de corrosion de l'acier

W la vitesse de corrosion acier avec dépôt

Les valeurs des perte de poids (W) de l'acier, les vitesses de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) et les efficacités inhibitrices E(%) de l'acier XC38 après 1h , 24 h , 48h , 72 h , 96 h d'immersion à 25°C, sont répertoriées dans le tableau IV.5

**Tableau IV.3 :** Perte de poids, vitesse de corrosion et efficacité protectrice de l'acier XC38 en milieu HCL 1M pour la concentration en inhibiteur 75 ppm a des périodes d'immersion 1h , 24 h , 48h , 72 h , 96 h à 30°C.

	Temps heurs	d'immersion	Perte de masse $\text{g} \times 10^{-3}$	$v_{\text{corr}}$ mpy	PE %
<i>L'ACIER</i>	1		3.04±0.03	1.41	-
	24		3.13±0.04	1.29	-
	48		4.71±0.04	3.43	-
	72		4.85±0.03	3.57	-
	96		2.66±0.03	4.71	-
<i>L'ACIER</i> + <b>L-methionine</b> (L-Met)	1		19.01±0.03	0.08	88.78
	24		0.27±0.03	0.19	85.2
	48		0.21±0.03	0.47	<b>91.5</b>
	72		20.72±0.03	2.41	74.3
	96		0.19±0.03	2.30	87,9

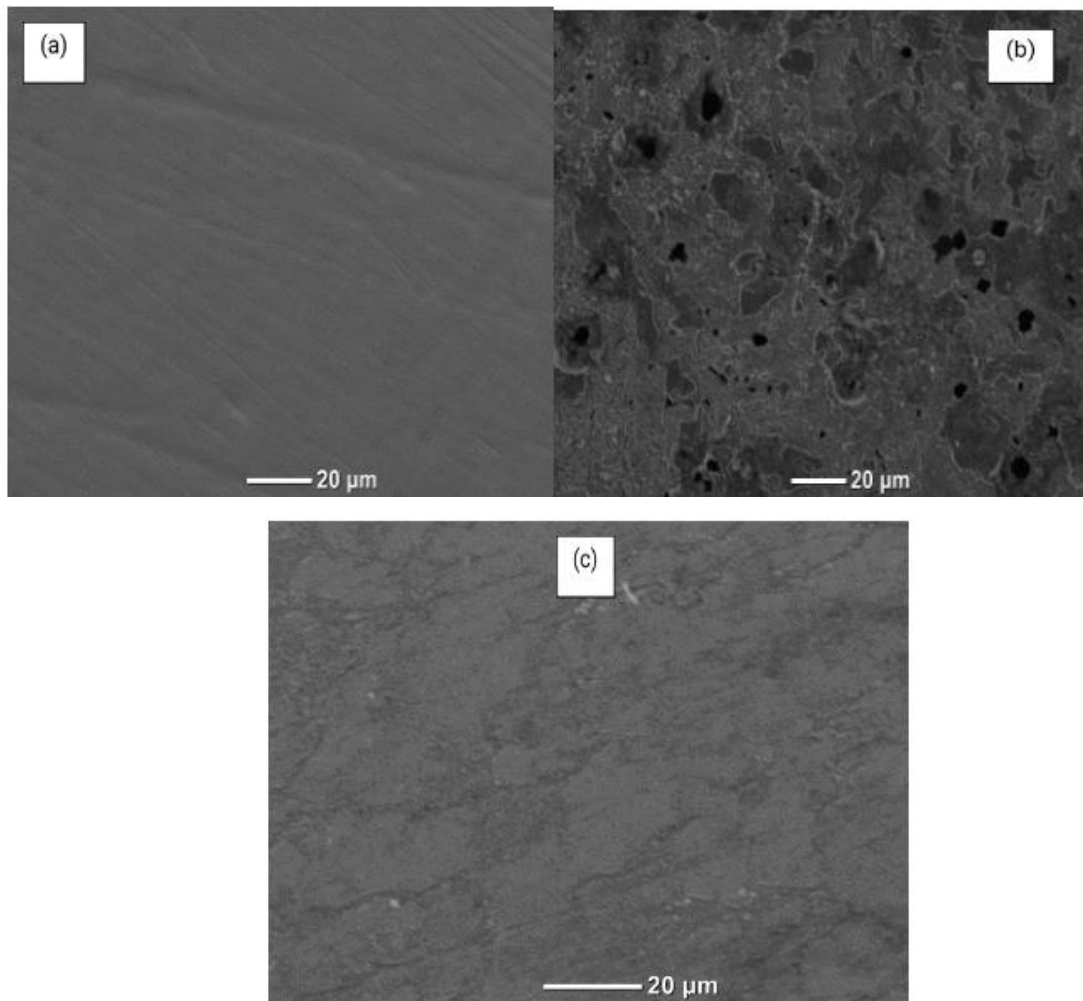
### Discussion

Nous pouvons remarquer que les pertes de poids ( $W$ ) et les vitesses de corrosion ( $v_{\text{corr}}$ ) diminuent pour les premiers périodes d'immersion et l'efficacité protectrice,  $E(\%)$  augmente et atteint une valeur maximale de 91.5% après 48h d'immersion (tableau V.5.). Ces résultats confirment l'effet bénéfique de l'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) à la concentration de 75 ppm sur l'amélioration de la tenue vis à vis de la corrosion de l'acier X38.

A des périodes plus longs nous remarquons que l'efficacité inhibitrice diminue cela due au caractère faible de la protection de la couche inhibitrice.

### IV.. Analyse de la surface microscope électronique à balayage (MEB)

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier XC38 avant et après immersion pendant 24 heures dans une solution 1M de HCl en absence et en présence de 75 ppm des L'inhibiteur, **L-methionine** (L-Met) sont représentées sur la figure IV.8.



**Figure IV.8 :** Images MEB de la surface d'acier XC38

(a) **Avant l'immersion**

(b) **Après l'immersion dans HCl 1M**

(c) **Après l'immersion dans HCl + (L-Met)** dans une solution 1M de HCl en présence de 75 ppm de l'inhibiteur, L-méthionine (L-Met) pendant 24 heures.

La morphologie de surface de l'acier au carbone XC38 est représentée sur les figures IV.8.a, 8.b et 8.c avant et après immersion dans une solution acide de HCL 1M en présence et en absence d'inhibiteur.

On remarque sur l'image (Figure IV.8a), que l'acier XC38 utilisé contient à l'origine des défauts et des rayures, ces derniers sont le résultat d'un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface.

Une attaque agressive est notée (Figure IV.8..b) dans les micrographies de surface en acier au carbone après immersion en l'absence d'inhibiteur (Solution de 1M HCL pendant 24h). Les fissures et les piqûres sur la surface métallique indiquent que l'attaque corrosive de la solution l'a considérablement endommagée. Pendant ce temps, l'ajout de 75 ppm de l'inhibiteur au système (Figure. IV.8..c) montre une surface lisse et plus compacte, avec très peu de fissures et de piqûres notables ; montrant que le métal était bien protégé de l'attaque corrosive. La différence pourrait facilement être interprétée comme la surface en acier de l'électrode de travail était protégée par les molécules de **L-methionine** (L-Met) adsorbées [7]. Cela démontre qu'une couche protectrice efficace de l'inhibiteur testé a été adsorbée sur la surface métallique et a joué un rôle utile dans la protection de l'acier de surface contre la corrosion.

### Conclusion

L'analyse électrochimique et la caractérisation par Microscopie électronique à balayage à (**MEB**) montre que le film protecteur formé par l'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) sur la surface augmente l'efficacité ce qui implique une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier.

## **Références bibliographiques**

### **Chapitre IV :**

[1] M.Bekhaouda , Avogadro Nuts Extract (ANE) : An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in hydrochloric Acid, J.Mater.Environ.Sci.4 (6) (2013).

[2] Wei-hua Li, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. J. Appl Electrochem (2008).

## Conclusion générale

Ce travail a été effectué pour étudier l'efficacité inhibitrice de L'inhibiteur organique **L-methionine** (L-Met) sur la tenue à la corrosion de l'alliage d'acier XC38 en milieu acide HCl 1M.

A cette fin, nous avons utilisé la technique de la perte de masse pour calculer le taux de l'efficacité de ce composé organique à la protection de l'acier à la concentration de 75 ppm et la température ambiante et pour une durée d'immersion de 48 h qui est égale à **91.5 %**,

Les résultats obtenus nous permettent de conclure :

- ❖ L'inhibiteur organique **L-methionine** (L-Met) agit bien comme un inhibiteur de corrosion parce que nous constatons une diminution de taux de corrosion en leur présence par rapport à leur absence.
- ❖ La concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif a un effet positif, ou l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant de la concentration, au contraire de la température puisque l'efficacité prend des valeurs faibles lorsque la température élève.

- Les courbes de polarisation montrent que

- ✚ La densité de courant diminue pour la concentration 75 ppm. Cette dernière atteint une valeur maximale de l'ordre **0,0231** (mA/cm<sup>2</sup>).
- ✚ La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'inhibiteur **L-methionine** (L-Met) possède une efficacité inhibitrice intéressante contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide HCl 1M à la concentration 75 ppm qui est de l'ordre de **87,94%**.
- ✚ Une attaque agressive de la surface de l'acier au carbone après immersion en l'absence d'inhibiteur (Solution de 1M HCl pendant 24h) avec l'apparition de fissures et de piqûres sur la surface métallique indique que l'attaque corrosive de la solution l'a considérablement endommagée.
- ✚ L'ajout de 75 ppm de l'inhibiteur au système montre une surface lisse et plus compacte et le métal est bien protégé par une couche protectrice efficace jouant un rôle utile dans la protection de l'acier de surface contre la corrosion.