



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 -SKIKDA
Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

**Inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par
l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique.**

Réalisé par:

- Telilani Ahmed
- Ben kina Oussema

Encadré par:

Dr. Kherraf Sihem

Année Universitaire 2022/2023

الملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة تأثير حمض Trimethoxybenzoic وحمض الساليسيليك على تآكل الفولاذ API 5L X52 في وسط كلوريد الصوديوم بنسبة 3%. أجريت الدراسة باستخدام طرق قياس الكتلة والطرق الكهروكيميائية في نطاق درجة حرارة من 25 إلى 35 درجة مئوية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن المثبطات التي تم اختبارها قادرة على حماية الفولاذ API 5L X52 من التآكل وأن حمض Trimethoxybenzoic هو المانع الأكثر فعالية ضد تآكل الفولاذ API 5L X52. تصل كفاءته التثبيطية إلى 89.97% بوجود 5.25 جم / لتر. تعتمد الكفاءات المثبطة للمثبطين على وقت الغمر وتركيز المانع ودرجة الحرارة. تُظهر قيمة المحتوى الحراري القياسي للامتصاص الذي تم الحصول عليه أن الجزيئات المثبطة لحمض Trimethoxybenzoic يتم امتصاصها على سطح المعدن عن طريق قوى التجاذب الكهروستاتيكية (الامتزاز الفيزيائي).

الكلمات المفتاحية: التآكل ، الفولاذ الكربوني ، درجة حرارة الامتزاز ، فقدان الكتلة ، مانع التآكل.

Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier l'effet de l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique sur la corrosion de l'acier API 5L X52 dans le milieu de chlorure de sodium 3%. L'étude a été réalisée par les méthodes gravimétrique et électrochimique dans un domaine de température de 25 à 35°C. Les résultats obtenus montrent que les inhibiteurs testés permettent de protéger l'acier API 5L X52 contre la corrosion et que l'acide Trimethoxybenzoïque est l'inhibiteur le plus efficace vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L X52. Son efficacité inhibitrice atteint 89.97% en présence de 5.25 g/L. L'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs dépendent du temps d'immersion, de la concentration de l'inhibiteur, et de la température. La valeur de l'enthalpie libre standard d'adsorption obtenue montre que les molécules inhibitrices de l'acide Trimethoxybenzoïque s'adsorbent sur la surface métallique par des interactions électrostatiques (adsorption physique).

Mots clés : corrosion, acier au carbone, isotherme d'adsorption, perte de masse, inhibiteur de corrosion.

Abstract

The present work aims to study the effect of Trimethoxybenzoic acid and salicylic acid on the corrosion of API 5L X52 steel in sodium chloride medium 3%. The study was carried out by gravimetric and electrochemical methods in a temperature range of 25 to 35°C. The results obtained show that the inhibitors tested make it possible to protect API 5L X52 steel against corrosion and that Trimethoxybenzoic acid is the most effective inhibitor against the corrosion of API 5L X52 steel. Its inhibitory efficiency reaches 89.97% in the presence of 5.25 g/L. The inhibitory efficiencies of the two inhibitors depend on immersion time, inhibitor concentration, and temperature. The value of the standard free enthalpy of adsorption obtained shows that the inhibiting molecules of Trimethoxybenzoic acid are adsorbed on the metal surface by electrostatic interactions (physical adsorption).

Keywords: corrosion, carbon steel, adsorption isotherm, mass loss, corrosion inhibitor.



Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre rapporteur Dr. **Kherraf Sihem** pour l'orientation, la confiance, la patience et ses bonnes explications qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

De même, nous remercions madame Ladaycia Sana, ingénieur au laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCES) et Madame Samia, ingénieur de laboratoire n°16 du Hall technologique pour leur aide.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments. Pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

À mes frères « Ayman et Aissame ».

À mon cher binôme « Ahmed »

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis merci.

Oussama



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments. Pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

À mes chères sœurs « Rania, fatima, safia et manel ».

À mon frère « abde » et mes amies.

À mon cher binôme « Oussama ».

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis merci.

Ahmed

Liste Des Figures

Figure I.1 : Corrosion généralisée (rouille) d'une pièce en acier.	10
Figure I.2 : corrosion par piqûre.	11
Figure I.3 : l'étape d'amorçage.	11
Figure I.4 : l'étape de propagation.	12
Figure I.5 : Corrosion caverneuse.	12
Figure I.6 : corrosion galvanique.	13
Figure I.7 : La corrosion inter granulaire.	14
Figure I.8 : La corrosion- érosion.	14
Figure I.9 : Corrosion par frottement.	15
Figure I.10 : Corrosion-cavitation.	15
Figure I.11 : Fragilisation par l'hydrogène des métaux.	16
FigureII.1 : Exemple de prévention par une forme géométrique adaptée des pièces.	21
Figure II.2 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).	22
Figure II.3 : exemple d'un revêtement anodique.	23
Figure II.4 : Métal au contact d'un milieu agressif.	26
Figure II.5 : Classement des inhibiteurs de corrosion.	28
Figure II.6 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.	29
Figure II.7 : protection par anode sacrificielle.	33
Figure II.8 : Principe de la protection cathodique.	34
Figure II.9 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$.	34
Figure II.10 : Exemple de la protection anodique.	35
Figure III.1 : schéma de suivi du potentiel de corrosion.	38
Figure III.2 : courbe de polarisation à échelle logarithmique.	39
Figure III.3 : préparation de la solution de chlorure de sodium 3%.	41
Figure III.4 : Polissage mécanique.	42

Figure III.5: échantillons métalliques après le polissage mécanique.	43
Figure III.6: Essais gravimétriques.	43
Figure III.7 : électrode de travail.	44
Figure. III.8: contre électrode.	45
Figure. III.9 : électrode au calomel saturée en KCl (ECS).	46
Figure. III.10 : Montage électrochimique utilisé.	46
Figure IV.1 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 en fonction de la concentration des inhibiteurs a) acide Trimethoxybenzoïque et b) acide salicylique et en fonction du temps d'immersion.	49
Figure IV.2 : Variation du taux d'inhibition de a) l'acide Trimethoxybenzoïque et b) l'acide salicylique et en fonction de la concentration des inhibiteurs et le temps d'immersion.	51
Figure IV.3 : courbe de polarisation de l'acier API 5L X52 en absence et en présence des inhibiteurs a) acide Trimethoxybenzoïque et b) acide salicylique.	52
Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X52 en absence et en présence des inhibiteurs a) acide Trimethoxybenzoïque et b) acide salicylique.	55
Figure. IV.5 : Circuit équivalent de l'interface métal/solution.	56
Figure IV.6 : isothermes d'adsorption de l'acide Trimethoxybenzoïque obtenues à 25°C.	59
Figure IV.7 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier l'acier API 5L X52 en présence de différentes concentrations de l'acide Trimethoxybenzoïque , et à différentes températures.	61

Liste Des Tableaux

Tableau II.1: différent type de revêtement	22
Tableau III.1: composition chimique de l'acier au carbone API 5L X52.	40
Tableau III.2 : structure chimique des inhibiteurs testés.	41
Tableau IV.1 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice déduits des courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 dans NaCl 3% avant et après addition des inhibiteurs à différentes concentrations à 25°C.	53
Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices déduits des diagrammes d'impédance de l'acier API 5L X52 dans NaCl 3% sans et avec addition des inhibiteurs.	57
Tableau IV. 3 : Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption.	59
Tableau IV.4 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'enthalpie d'adsorption calculées à partir de l'isotherme de Langmuir.	60

Liste des abréviations et des symboles

a : une constante d'interaction entre particules adsorbées sur la surface métallique.

b : coefficient d'adsorption.

C : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

CPE_{dl} : La capacité de la double couche.

EI pot : l'efficacité inhibitrice.

E_{pass} : potentiel de passivation.

E_{pit} : potentiel de de de piqûration.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

$\Delta G^{\circ ads}$: L'enthalpie libre standard d'adsorption.

Δm : perte de masse.

ΔS_{ads} : l'entropie standard d'adsorption.

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

m₁: masse initiale.

m₂ : masse finale.

n : une constante d'interaction entre particules adsorbées. **R** : Constante des gaz parfaits.

R² : coefficient de corrélation.

R_{tc}: la résistance de la solution corrosive.

R_{inh}: la résistance de l'inhibiteur.

S : la surface du métal exposée à la solution d'étude.

t : temps d'immersion.

T : température.

V_{corr} : vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

V_{inh} : vitesses de corrosion en présence d'inhibiteur.

θ : taux de recouvrement.

Sommaire

Sommaire	Page
Introduction Général	1
Chapitre 1 : Généralités la corrosion	
I.1 Introduction	5
I.2 Définition de la corrosion	5
I.3 Importance économique de la corrosion	5
I.4 Types de corrosion	6
I.4.1 Corrosion chimique (sèche)	6
I.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne)	6
I.4.3 Corrosion électrochimique (humide)	7
I.4.3.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique	7
I.5 Facteurs de corrosion	8
I.5.1 Facteurs liés au milieu (eau, air, sol)	8
I.5.2 Facteurs liés au métal	9
I.5.3 Facteurs liés au temps	9
I.5.4 Conditions d'emplois	9
I.6 Formes de la corrosion	9
I.6.1 La corrosion uniforme	9
I.6.2 La corrosion localisée	10
I.6.2.1 La corrosion par piqûres	10
I.6.2.2 Corrosion caverneuse	12

I.6.2.3 Corrosion galvanique	13
I.6.2. 4. Corrosion inter-granulaire	13
I.6.2. 5. Corrosion sélective	14
I.6.2.6. La corrosion-érosion	14
I.6.2.7. Corrosion par frottement	15
I.6.2.8. La corrosion- cavitation	15
I.6.2.9 Fragilisation par l'hydrogène	16
I.7 Conclusion	17
Chapitre II : Méthodes de protection contre la corrosion	
II.1 Introduction	19
II.2 Méthode de protection contre la corrosion	19
II.2.1 Prévention par une forme adaptée des pièces	19
II.2.2 Prévention par un choix judicieux des matériaux	21
II.2.3 Protection par revêtements	21
II.2.3.1 Revêtements métalliques	22
II.2.3.2 Revêtements non métalliques	22
II.2.3.2.1 Revêtements organiques	23
II.2.3.2.2 Revêtements inorganiques	24
II.2.4 Protection par inhibiteurs	25
II.2.4.1 Nature des inhibiteurs	26
II.2.4.2 Classification des inhibiteurs	27
II.2.4.2.1 Classification selon la réaction partielle	28

II.2.4.2.2 Classification selon le domaine d'application	29
II.2.4.2.3 Classification par mécanisme réactionnel	31
II.2.5 Protection électrochimique	32
II.2.5.1 Protection cathodique	32
<i>II.2.5.1.1 La protection par anode sacrificielle</i>	32
<i>II.2.5.1.2 La protection par courant imposé</i>	33
II.2.5.2 Protection anodique	34
II.3 Conclusion	36
Chapitre III : Conditions opératoires	
III.1 Introduction	38
III.2 Méthodes d'étude de la corrosion	38
III.2.1 Méthode de la perte de masse	38
III.2.2 Méthodes électrochimiques	38
III.2.2.1 évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps	38
III.2.2.2 Courbes de polarisation	39
III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	40
III.3 Conditions opératoires	40
III.3.1 Matériau métallique	40
III.3.2 Milieu corrosif	40
III.3.3 Inhibiteurs testés	41
III.3.4 Méthodes d'étude de la corrosion	42
III.3.4.1 Méthodes gravimétrique	42

III.3.4.1.1 préparation de la surface métallique	42
III.3.4.1.2 Essais de la masse perdue	43
III.3.4.2 Méthodes électrochimique	44
III.3.4.2.1 Préparation de l'électrode de travail	44
III.5.3. Montage expérimental	44
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 Introduction	48
IV.2 Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 dans le milieu de chlorure de sodium NaCl 3%	48
IV.2.1 Méthode gravimétrique	48
IV.2.1.1 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 en fonction du temps d'immersion et la concentration des inhibiteurs	48
IV.2.1.2 Effet de la concentration de l'inhibiteur et le temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice	50
IV.2.2 Courbes de polarisation	52
IV.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	54
IV.2.4 Isothermes d'adsorption	57
IV.2.5 Effet de la température	61
IV.3 Conclusion	62
Conclusion Général	63
Références bibliographiques	



Introduction Général

La corrosion est un phénomène naturel qui affecte les matériaux métalliques et qui a des répercussions significatives dans de nombreux domaines de notre société. De la simple barrière de clôture aux infrastructures complexes telles que les ponts et les pipelines, aucun secteur n'est épargné par les effets néfastes de la corrosion. [1]

La corrosion peut être définie comme une réaction chimique indésirable qui se produit entre un matériau métallique et son environnement, conduisant à sa détérioration progressive. Elle est souvent causée par des facteurs tels que l'humidité, l'oxygène, les acides, les bases ou les sels présents dans l'air, l'eau ou le sol. Ces réactions chimiques peuvent altérer les propriétés physiques et mécaniques des matériaux métalliques, réduisant ainsi leur durée de vie et leur fonctionnalité.[2]

Les conséquences de la corrosion sont multiples et se manifestent à la fois sur le plan économique et sur le plan de la sécurité. Sur le plan économique, la corrosion entraîne des coûts élevés liés à la réparation, au remplacement des équipements et à la perte de productivité. Elle peut également avoir un impact environnemental négatif, en particulier lorsque des substances corrosives se répandent dans le sol ou les eaux environnantes. Sur le plan de la sécurité, la corrosion peut affaiblir la structure des bâtiments, des ponts et des véhicules, entraînant des accidents graves voire des effondrements.

Face à ces défis, la prévention et la lutte contre la corrosion sont devenues des enjeux majeurs. De nombreuses techniques et stratégies ont été développées pour minimiser les effets de la corrosion. Cela inclut l'utilisation de revêtements protecteurs, la modification de la composition des alliages métalliques, la mise en place de mesures de protection cathodique, le contrôle de l'environnement ou encore l'utilisation de techniques de surveillance et d'entretien régulières.

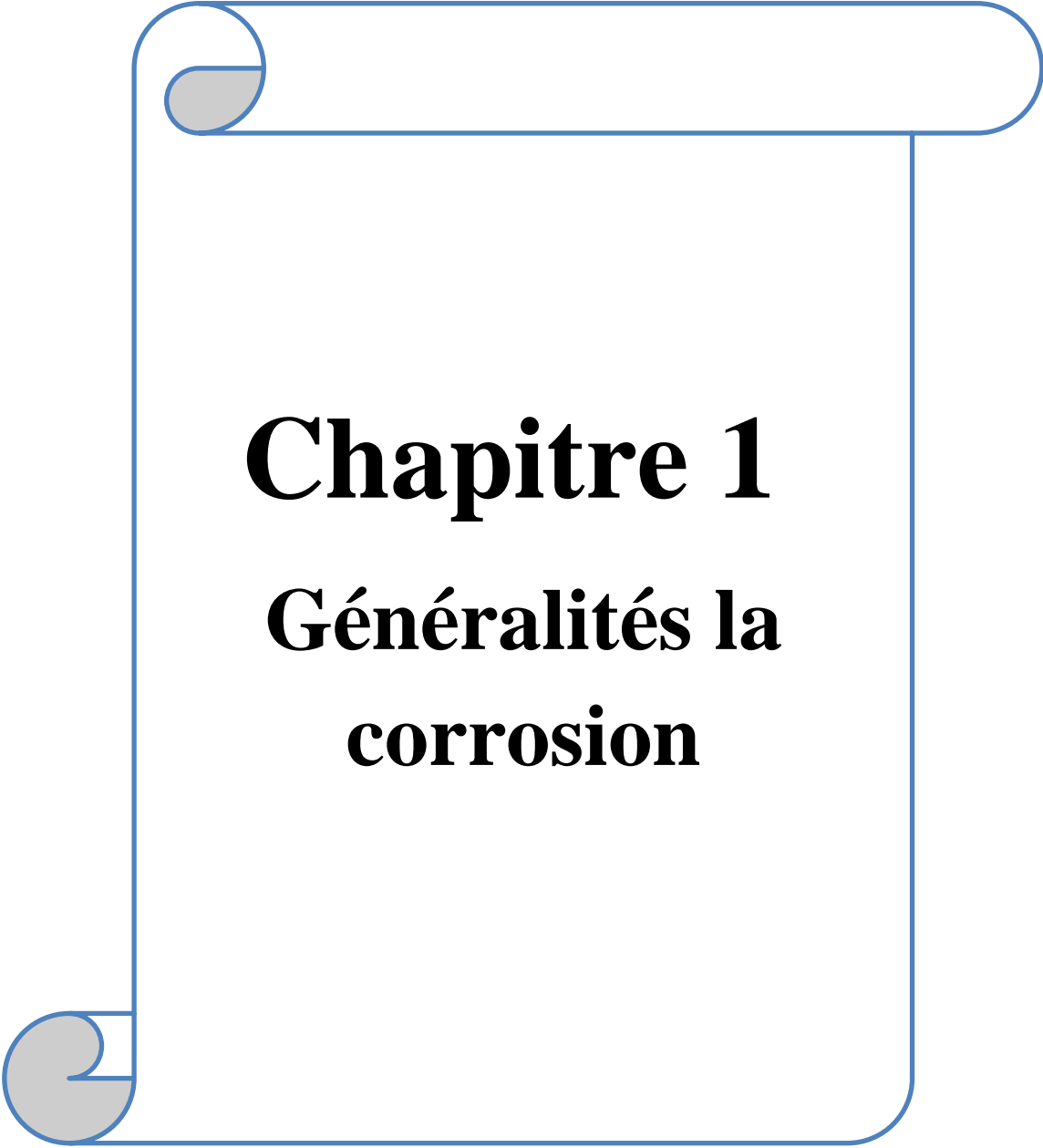
L'objectif de cette étude est d'approfondir notre compréhension de la corrosion, en examinant les mécanismes sous-jacents et les facteurs qui influencent sa survenue et sa progression. Nous explorerons également les différentes méthodes de prévention et de protection existantes, en évaluant leur efficacité et leurs limites.

Ce mémoire est structuré en quatre grands chapitres décrits comme suit :

- le premier chapitre présente des généralités sur la corrosion.

INTRODUCTION GENERALE

- le deuxième chapitre est consacré à la présentation des méthodes de protection contre la corrosion.
- le troisième chapitre est consacré à la description du matériau et de l'inhibiteur utilisé.
- le quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus et leurs interprétations.



Chapitre 1

Généralités la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés [1]. La corrosion des matériaux métalliques est en effet un problème majeur. Elle se traduit généralement par la nécessité de remplacer fréquemment les tuyauteries, les vannes, les purgeurs corrodés, ce qui entraîne de lourdes pertes financières, en matériel, d'une part, et en main-d'œuvre, d'autre part.

I.2 Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une « 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 ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique, on notera que ces zones peuvent parfois se superposer. Donc la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton, etc.) avec son environnement agressif, Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par : L'atmosphère, les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....), les gaz, les sels...etc. [2].

I.3 Importance économique de la corrosion

La corrosion représente environ 3,5% du PIB mondial par an. En se basant sur ce taux, c'est 84 milliards d'euros qui sont perdus chaque année en France. À l'échelle mondiale, le chiffre devient faramineux !

Outre ce coût exorbitant, des problèmes majeurs sont liés à la dégradation de métaux sous l'effet de l'environnement à l'exemple de la présence de rouille (fer): atteinte à la fiabilité des installations, menaces pour la sécurité industrielle, problèmes de santé matériaux, affaiblissement de la résistance d'un métal, d'un alliage, vieillissement, dégradation, rupture de structures métalliques utilisées dans des infrastructures routières, des pipelines transportant le pétrole, des conduites de gaz, des moyens de transport (automobiles, trains, avions), tout cela

résulte principalement de l'interaction des surfaces de métaux (fer, cuivre, argent, chrome...) avec leur environnement, du fait de la réaction chimique de la corrosion [3].

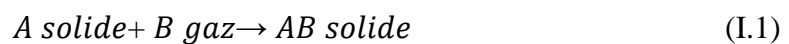
I.4 Types de corrosion

I.4.1 Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse.

Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique exclut le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc...) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 .

On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme suivante :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse [4].

I.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne)

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

- a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les

canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

- b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [4].

I.4.3 Corrosion électrochimique (humide)

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) [5].

I.4.3.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique

La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène de nature électrochimique dans lequel un métal se dissout en abandonnant des électrons.

- **Réaction anodique de dissolution du métal**



Cette équation indique qu'un métal M au contact d'un milieu humide se dissout à l'état d'ions M^{n+} en libérant n électrons. Les électrons abandonnés par les ions positifs du métal (cations) sont alors acceptés par un autre oxydant.

- **Réaction cathodique de réduction de l'oxydant**



Où Ox représente une espèce oxydée (un oxydant) existant en solution et Red est la forme réduite.

En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice. C'est-à-dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions tels que les oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouies donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est-à-dire constituant des couples électriques (piles) [5].

I.5 Facteurs de corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre des facteurs ; et ils peuvent être classés en :

I.5.1 Facteurs liés au milieu (eau, air, sol)

- Concentration du réactif oxydant.
- Teneur en oxygène et autre gaz dissous.
- Résistivité du milieu.
- Température, pression.
- Présence de bactéries.
- Vitesse d'écoulement [6].

I.5.2 Facteurs liés au métal

- Homogénéité du métal.
- Impureté dans le métal.

- Noblesse du métal.
- Tendance à la passivation.
- Contrainte résiduelle internes.
- Nature du produit de corrosion [6].

I.5.3 Facteurs liés au temps

- Fatigue.
- Modification des dépôts protecteurs.
- Dégradation des revêtements protecteurs [6].

I.5.4 Conditions d'emplois

- Etats de surfaces.
- Moyens de protection.
- Forme des pièces.
- Conditions [7].

Il n'est pas possible dans le cadre de ce chapitre de décrire de façon systématique et détaillée le rôle de tous les facteurs ayant une influence en corrosion. Nous nous limiterons aux plus significatifs, tout en les choisissant de façon à donner une portée plus générale à leur action [8].

I.6 Formes de la corrosion

I.6.1 La corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [9]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

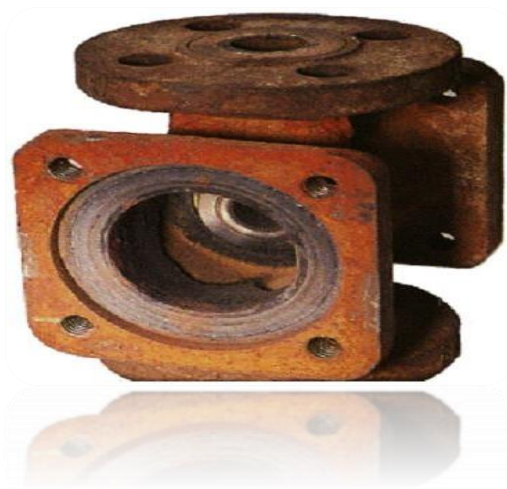


Figure I.1 : Corrosion généralisée (rouille) d'une pièce en acier [9].

I.6.2 La corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable [10].

I.6.2.1 La corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est la forme de corrosion localisée la plus souvent rencontrée. De l'industrie maritime et pétrolière (navire, pipeline,...) en passant par la construction et le transport (câbles de suspension, canalisations, citernes,...).

Cette forme de corrosion est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.) [11].

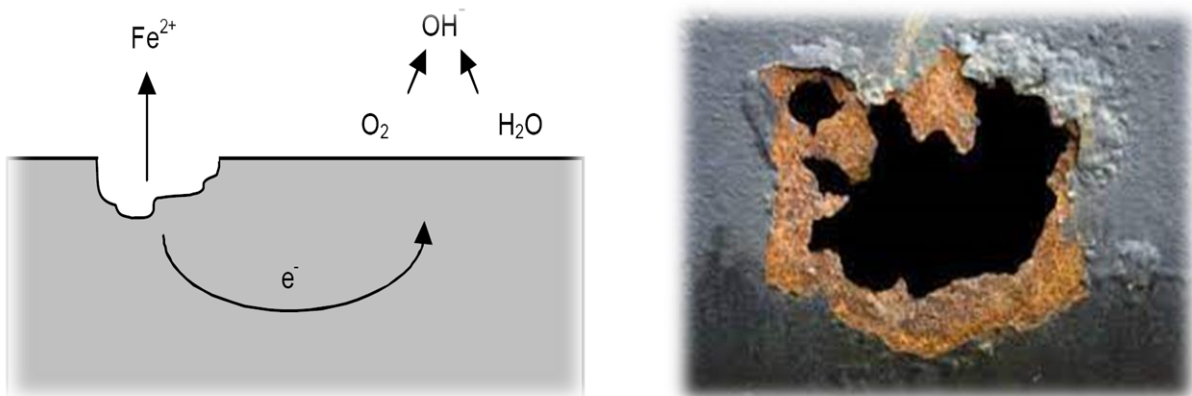


Figure I.2 : corrosion par piqûre [12].

Ce type de corrosion comprend au moins deux étapes :

- Une étape d'amorçage qui correspond à une rupture du film protecteur (film passif, dépôt formé par des inhibiteurs).

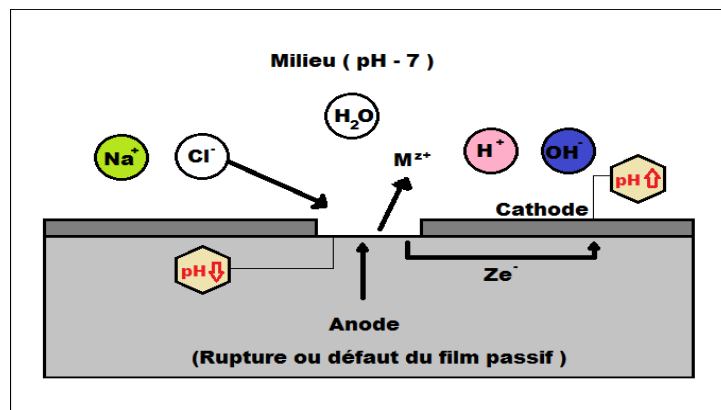


Figure I.3 : l'étape d'amorçage [12].

- Une étape de propagation correspondant à une croissance en largeur et en profondeur de la zone attaquée. L'hydrolyse des ions fer libérée conduit à une acidification de la solution au niveau de la piqûre [12].

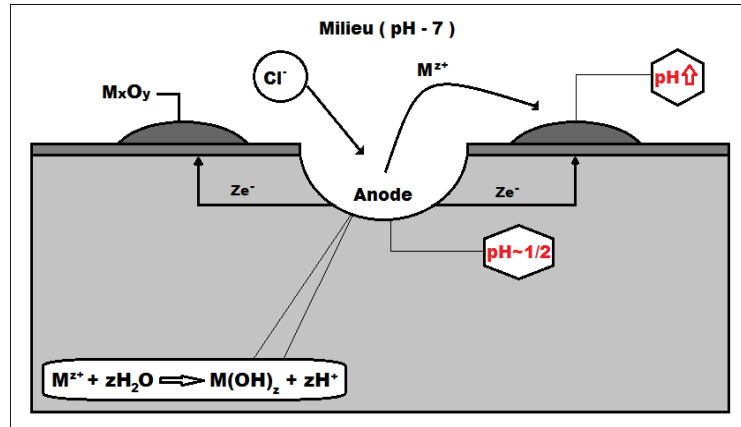


Figure I.4 : l'étape de propagation [12].

I.6.2.2 Corrosion caverneuse

Elle se manifeste entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites où l'échange d'oxygène est impossible, avec des solutions stagnantes. En premier lieu il y a une diminution du pH. Puis, la couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère [13].



Figure I.5 : Corrosion caverneuse [13].

I.6.2.3 Corrosion galvanique

C'est, en général, lorsque deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Mais elle se manifeste aussi lorsque les deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou à cause d'un âge différent [14].

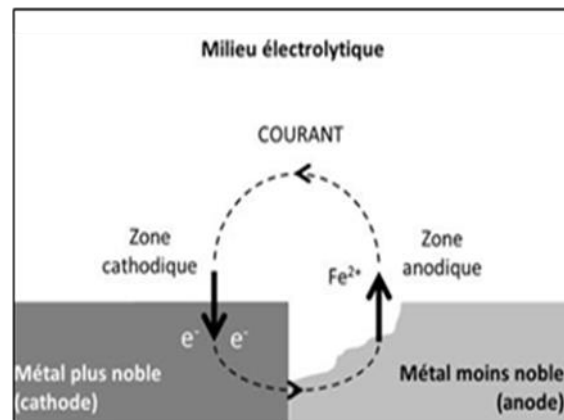


Figure I.6 : corrosion galvanique [14].

I.6.2.4. Corrosion inter-granulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Il peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint de grain, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants [12].



Figure I.7 : La corrosion inter granulaire.

I.6.2. 5. Corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [15].

I.6.2.6. La corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux, elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide [16].



Figure I.8 : La corrosion- érosion.

I.6.2.7. Corrosion par frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces [15].



Figure I.9 : Corrosion par frottement

I.6.2.8. La corrosion- cavitation

La cavitation est un processus mécanique de dégradation : en présence de turbulence, on peut localement créer une chute de pression au sein du liquide qui conduit à la formation de bulles de vapeur. L'implosion de ces bulles provoque des chocs mécaniques répétés sous ses pressions très élevées qui entraînent une fatigue du métal et sa dégradation. On conçoit, lorsque le métal est recouvert d'un film passif, que ce dernier soit rapidement détruit et que par suite de passivations-repassivations successives, on aboutisse à une attaque localisée [17].



Figure I.10 : Corrosion-cavitation

I.6.2.9 Fragilisation par l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène qui affecte les matériaux métalliques et les rend plus fragiles et susceptibles de se fissurer ou de se rompre sous contrainte. Ce phénomène se produit lorsque l'hydrogène pénètre dans la structure cristalline du matériau, ce qui affaiblit les liaisons atomiques et réduit la ténacité et la résistance du matériau.

Il existe plusieurs mécanismes de fragilisation par l'hydrogène, notamment :

- **Fragilisation par absorption** : l'hydrogène peut être absorbé par le matériau à partir de l'environnement, généralement sous forme de gaz d'hydrogène ou d'ions hydrogène présents dans des solutions corrosives. L'hydrogène absorbé se diffuse dans la structure cristalline et provoque une décohésion des atomes, ce qui peut entraîner des fissures et la rupture du matériau.
- **Fragilisation par hydrogène diffusible** : certains métaux, tels que l'acier, peuvent contenir des éléments d'alliage qui favorisent l'absorption de l'hydrogène. Lorsque ces métaux sont soumis à des contraintes mécaniques, l'hydrogène peut se libérer et se concentrer à des points de contrainte élevée, ce qui affaiblit le matériau et peut provoquer des fissures.
- **Fragilisation par hydrogène lié** : dans certains cas, l'hydrogène peut se combiner chimiquement avec des éléments dans le matériau pour former des composés d'hydrure. Ces composés peuvent être fragiles et provoquer une fissuration interne du matériau, en particulier lorsque le matériau est soumis à des contraintes.

La fragilisation par l'hydrogène peut être un problème grave dans certaines applications, notamment dans les industries pétrolière, gazière, chimique et nucléaire [18].



Figure I.11 : Fragilisation par l'hydrogène des métaux [18].

I.7 Conclusion

La corrosion est un processus naturel qui peut entraîner des dommages importants aux matériaux métalliques et causer des pertes économiques considérables. Elle peut se manifester sous plusieurs formes. La compréhension des mécanismes de la corrosion, des facteurs influençant le processus et des méthodes de protection est cruciale pour minimiser les dommages causés par la corrosion et prolonger la durée de vie des structures et des équipements métalliques.



Chapitre II
Méthodes de
protection contre la
corrosion

II.1 Introduction

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

- Prévention par une forme adaptée des pièces métalliques ;
- Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- Protection par revêtements ;
- Protection par inhibiteurs ;
- Protection électrochimique [19].

II.2 Méthode de protection contre la corrosion

II.2.1 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.

Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter [20].

- **Corrosion en zone humide**

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. De même, dans l'industrie chimique il faut assurer une vidange complète de récipients de toutes sortes pendant les phases de non – utilisation. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation, par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule vers l'extérieur. Des trous

d'aération judicieusement placés évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion [20].

- **Corrosion galvanique**

On peut éviter cette corrosion soit

- Par un choix adapté des matériaux ;
- En séparant les différents métaux par des pièces sacrificielles peu coûteuses et facilement remplaçables ;
- En noyant les métaux qui se touchent dans un polymère isolant (c'est la solution adoptée par les électroniciens).

- **Corrosion –érosion et corrosion – cavitation**

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement.

- **Corrosion sous contrainte**

Une intervention doit être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes [20].

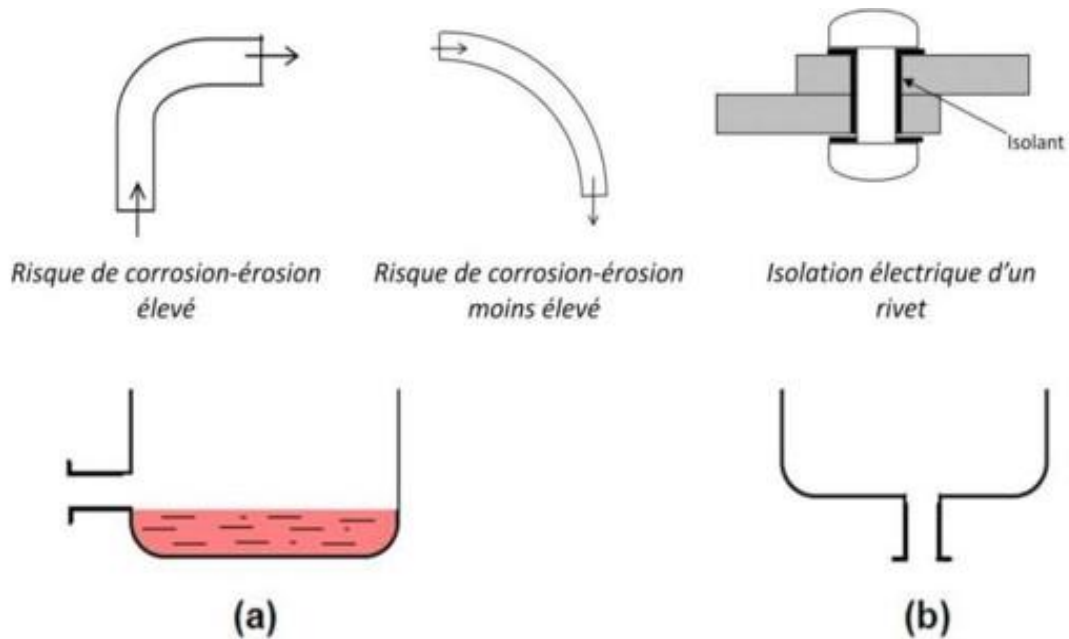


Figure II.1 : Exemple de prévention par une forme géométrique adaptée des pièces
(a) : mauvais (b) : correct [20].

II.2.2 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 [21] :

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

II.2.3 Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau II.1) [22].

Tableau II.1: différent type de revêtement

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
Chrome	Peintures	Couches de conversion
Aluminium	Vernis	
Plomb	Laques	
Etain	Résine	
Cadmium	Graisses	Couches étrangères au substrat
Cuivre	Cires	
Nickel		
Argent		

II.2.3.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative [22]. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

a) Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure I.7).

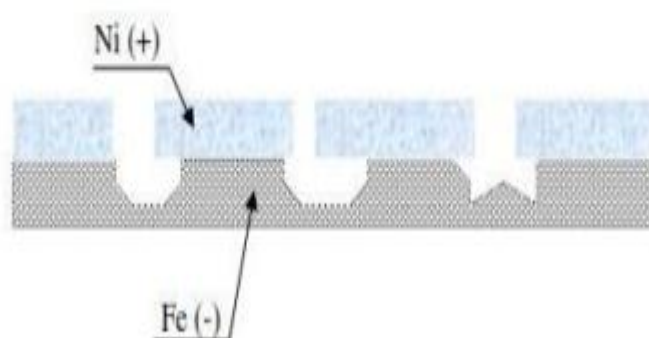


Figure II.2 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [22].

b) Revêtements anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente [20].

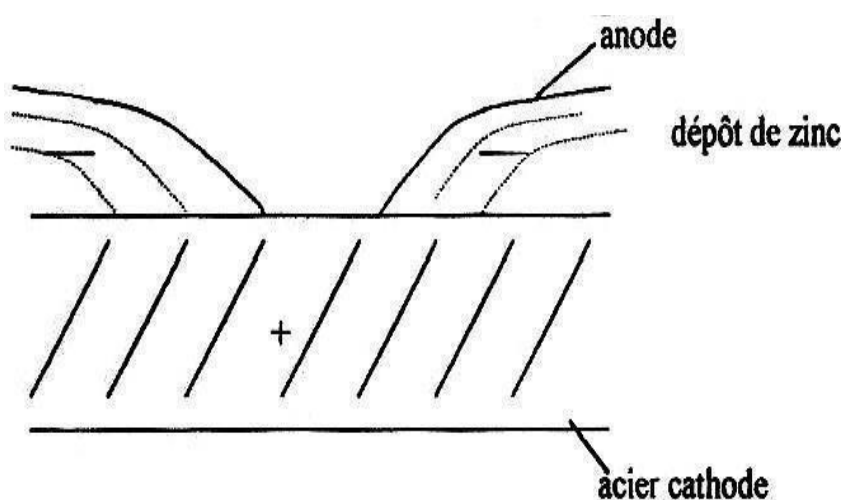


Figure II.3 : exemple d'un revêtement anodique [23].

II.2.3.2 Revêtements non métalliques**II.2.3.2.1 Revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [24] :

a) Les revêtements en bitume

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm).

b) Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- Les thermoplastes (PVC, propylène, etc.);

- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques) ;
- Les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas.

c) Les peintures et les vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide

- **Peintures primaires**

Elles sont le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 , l'huile de lin servant de liant. Ce procédé est utilisé depuis très longtemps mais on connaît encore assez mal de mode d'action du minium. On emploie également les peintures glécyro-phtaliques au chromate de zinc. Elles assurent une très bonne protection d'une part à cause de leur adhérence et de leur imperméabilité, d'autre part grâce à la l'action électrochimique du zinc qui exerce une protection cathodique.

- **Peintures de finition**

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable

II.2.3.2.2 Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques :

a) Les couches de conversion

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation ;
- La phosphatation ;
- La chromatisation.

b) Les couches étrangères aux substrats

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

- Les émaux ;
- Le ciment ;
- La céramique réfractaire [24].

II.2.4 Protection par inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont des espèces chimiques ajoutées au milieu agressif pour diminuer la vitesse de corrosion des métaux qui s'y trouvent. D'après la "National Association of Corrosion Engineers" (N.A.C.E), « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [25]. La diminution du taux de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions électrochimiques par un ralentissement des taux d'oxydation et/ou réduction, soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [26]. En plus des applications dans le nettoyage des métaux et dans le refroidissement des courants chauds, les inhibiteurs peuvent être intégrés dans la conception des apprêts appliqués avant la peinture des surfaces métalliques [27], ou même dans la conception du ciment pour protéger l'acier dans le béton armé.

Les applications les plus communes des inhibiteurs sont celles destinées aux systèmes de peu d'envergure ou bien des systèmes à circuit-ferme, comme les bains de nettoyage des métaux par un acide, ou les eaux de refroidissement à circuit fermé. Les bains de nettoyage des métaux par un acide servent à dissoudre chimiquement le tartre sur ces métaux, ce qui empêche l'attaque électrochimique. Les eaux de refroidissement à circuit-fermé utilisé pour la récupération de chaleur de combustion sont des solutions neutres ou basiques auxquelles sont ajoutées une espèce inhibitrice pour favoriser la formation d'un oxyde une fois rentrée en contact avec la surface métallique, ou pour servir comme une solution tampon [28]. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (par exemple pendant le stockage) [29].



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

Figure II.4: Métal au contact d'un milieu agressif.

II.2.4.1 Nature des inhibiteurs

a) Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Selon la nature de l'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes :

-Les composés azotés: Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc.). En plus de leurs rôles importants par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal.

-Les composés soufrés: Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de

décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers.

-**Les composés oxygénés:** Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment [19].

b) Inhibiteurs inorganiques(minéraux)

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivants (composés du type MeO ($x=1,2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (phosphates et poly phosphates, sels de zinc...etc.). Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu [19].

II.2.4.2 Classification des 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) [30].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon trois critères suivants :

- Selon la réaction partielle ;
- Selon le mécanisme réactionnel ;
- Selon le domaine d'application.

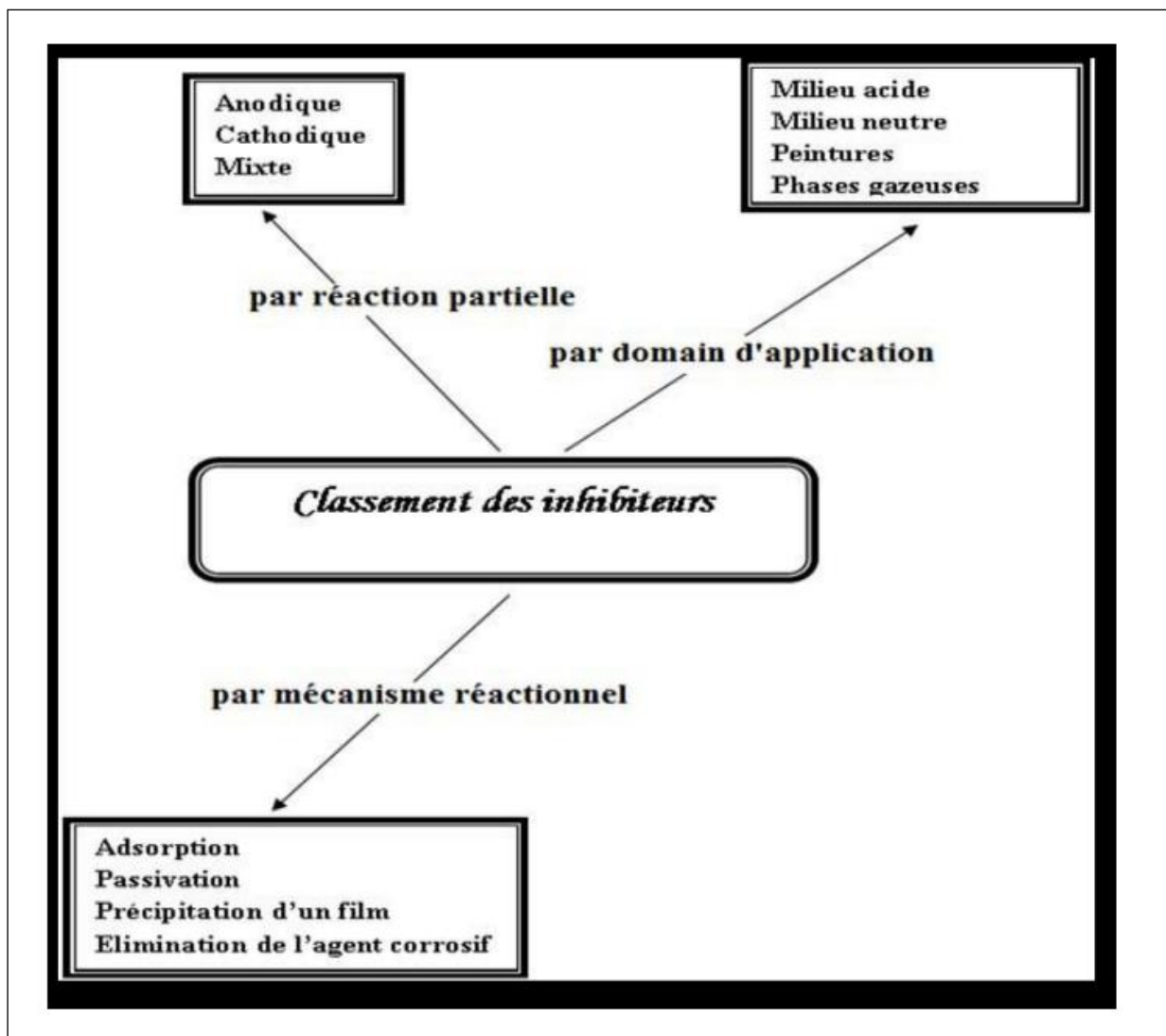


Figure II.5: Classement des inhibiteurs de corrosion. [30].

II.2.4.2.1 Classification selon la réaction partielle

a) Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation anodique ce qui déplace le potentiel de corrosion du matériau vers les valeurs les plus positives afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur du matériau [31].

b) Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxydant d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

C) Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques par suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [31].

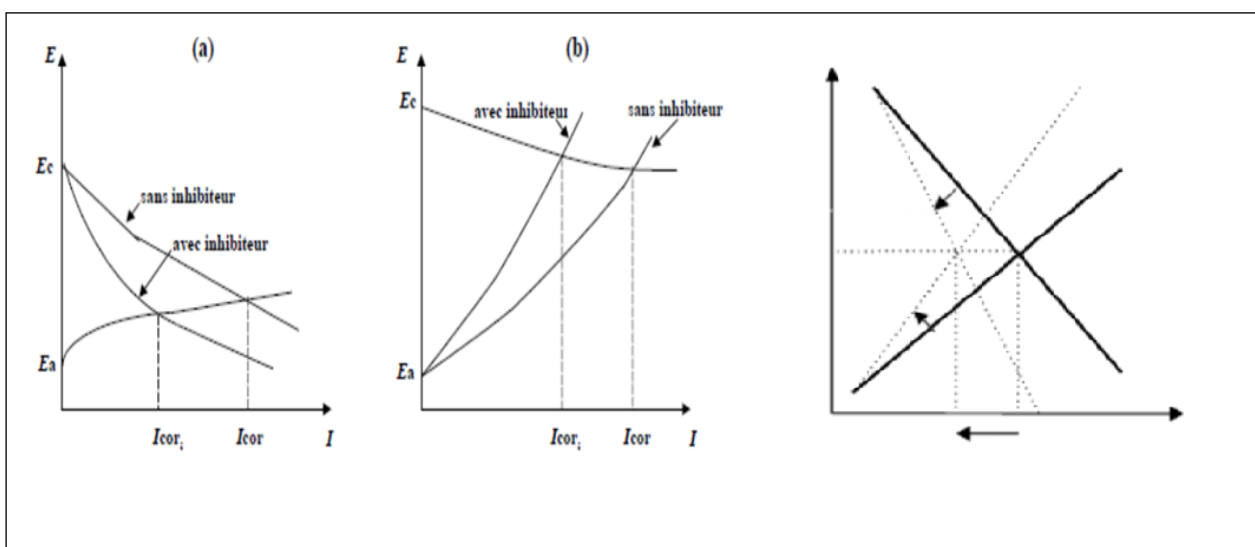


Figure II.6: a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

II.2.4.2.2 Classification selon le domaine d'application

a) 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'adsorber sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actifs.

Ils 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 [32]. Les autres inhibiteurs forment des complexes relativement insolubles avec les cations métalliques suite à la dissolution partielle du métal. Les complexes formés se précipitent ensuite sur la surface du métal, formant ainsi des couches protectrices superficielles.

b) 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 [32].

c) 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 des 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 [35].

d) 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. Les pigments les plus connus sont l'oxyde de plomb Pb_3O_4 et le chromate de zinc $ZnCrO_4$ [35].

II.2.4.2.3 Classification par mécanisme réactionnel

a) Inhibition par adsorption

Suite à l'adsorption d'une espèce inhibitrice à la surface du métal, la corrosion peut ralentir. En général, ce sont les inhibiteurs organiques qui agissent par adsorption. Cela empêche l'action du milieu agressif par la fixation de ces espèces sur la surface métallique. Cette fixation s'effectue principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; mais d'autres parties polaires peuvent aussi être adsorbées. Les inhibiteurs agissant par la chimisorption s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par la physisorption, car le partage des électrons renforce la liaison entre le substrat métallique et l'espèce inhibitrice. Pour la chimisorption, la molécule inhibitrice se comporte comme donneur d'électrons et le métal se comporte comme un récepteur de ces mêmes [33].

b) Inhibition par passivation

La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement ou au moyen d'une modification plus spécialisée de sa surface. Certains inhibiteurs oxydants agissent en provoquant une passivation spontanée du métal, ce qui diminue la vitesse de corrosion. La passivation peut être favorisée également par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [34]. Ce sont les inhibiteurs minéraux en général qui agissent par passivation. Ils provoquent la passivation spontanée du substrat métallique en renforçant la couche protectrice d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son usage est limité à cause de son caractère cancérigène et sa forte toxicité [33].

c) 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 [18].

e) 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 déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [36].

II.2.5 Protection électrochimique

II.2.5.1 Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plateformes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les conduites enterrées, Etc. [19].

II.2.5.1.1 La protection par anode sacrificielle

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit avoir un potentiel réversible inférieur à celui du métal à protéger. Pour protéger l'acier par exemple on utilise des anodes sacrificielles en Zn, Mg ou Al ainsi que leurs alliages [35].

a) Choix des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante ;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel ;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées ;
- Elles doivent en fin avoir un coût économiquement supportable [19].

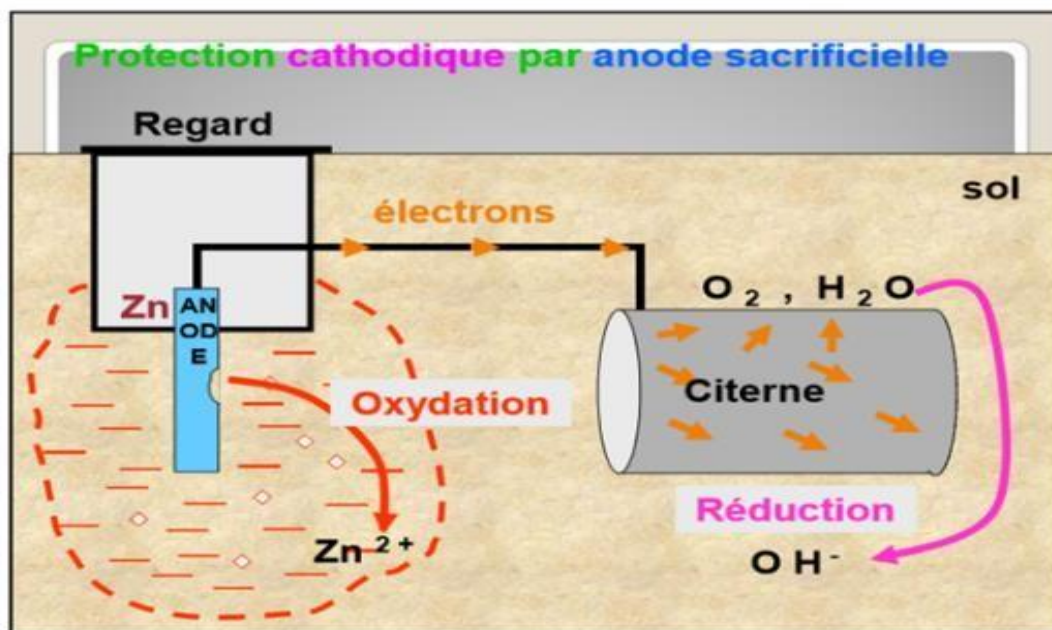


Figure II.7: protection par anode sacrificielle. [19].

II.2.5.1.2 La protection par courant imposé

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». La méthode est illustrée par la figure II.4.

Selon les cas, cette anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs).

La protection cathodique est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnelle par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur. Parmi les principaux domaines d'application on peut citer :

- Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.
- Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, plates-formes de forage offshore) [19].

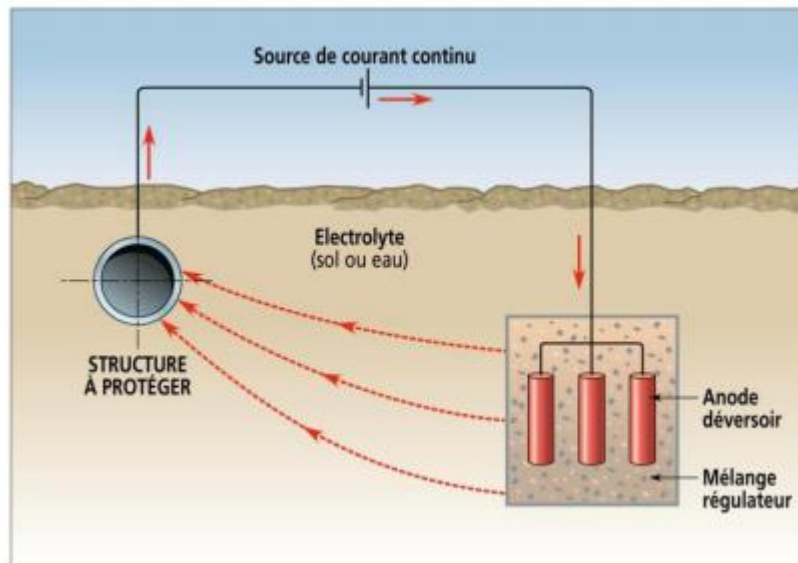
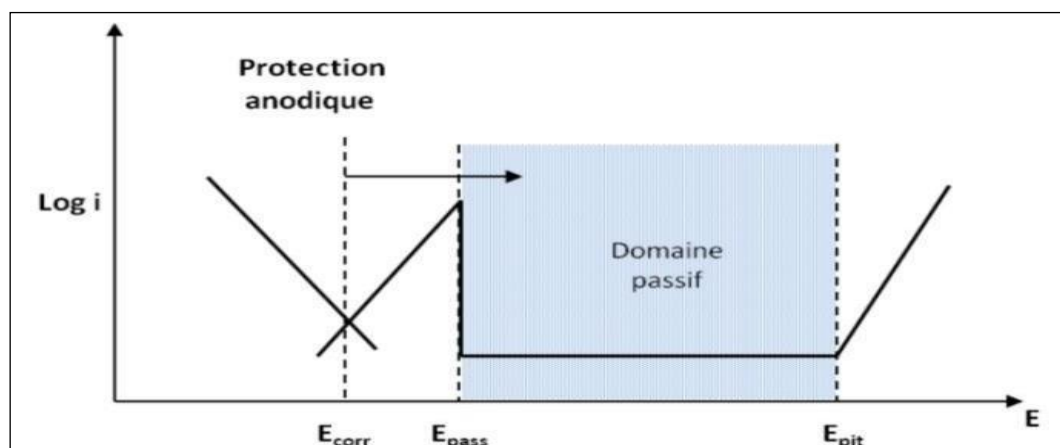


Figure II. 8 : Principe de la protection cathodique. [19].

II.2.5.2 Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant [19].



E_{pass} : potentiel de passivation ; E_{pit} : potentiel de de de piqûration, E_{corr} : potentiel de corrosion.

Figure II.9 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$. [19].

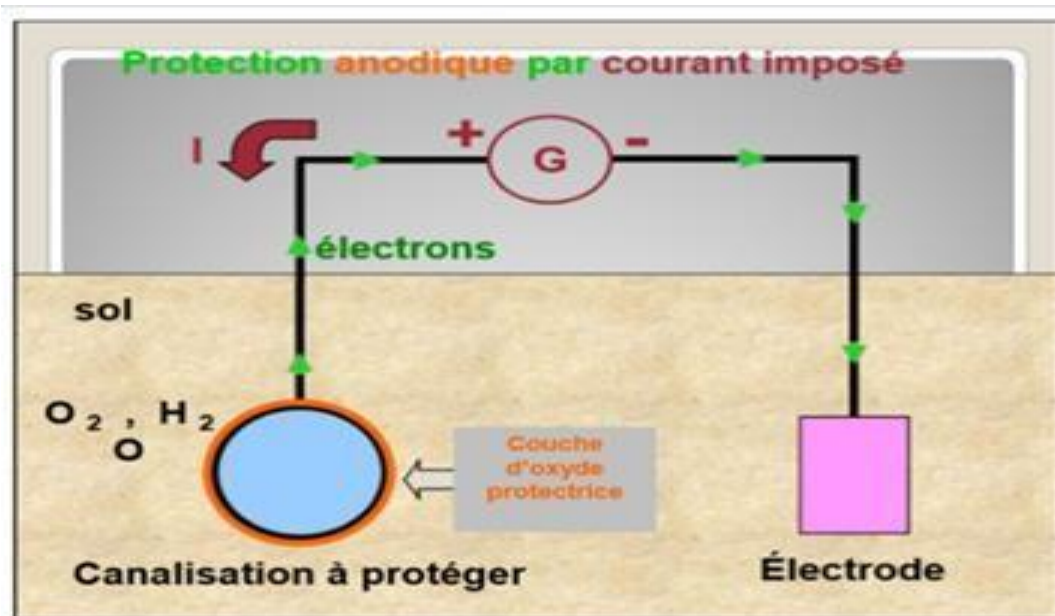


Figure II.10: Exemple de la protection anodique. [19].

II.3 Conclusion

Les méthodes de protection contre la corrosion offrent des solutions efficaces pour prévenir la détérioration des matériaux métalliques. Les revêtements de protection, tels que la peinture et le zinc, créent une barrière physique entre le métal et l'environnement corrosif. La protection cathodique utilise la polarisation cathodique pour empêcher la corrosion, tandis que l'inhibition chimique implique l'utilisation d'inhibiteurs pour former une couche protectrice ou interférer avec les réactions chimiques de corrosion. L'utilisation de matériaux résistants à la corrosion et le contrôle de l'environnement sont également des approches importantes. Chaque méthode présente ses propres avantages, limitations et coûts associés, et le choix de la méthode dépendra des caractéristiques spécifiques de l'application.



Chapitre III
Conditions
opérateurs

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire le matériau d'étude, l'électrolyte et de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude.

III.2 Méthodes d'étude de la corrosion

III.2.1 Méthode de la perte de masse

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution [31,32].

III.2.2 Méthodes électrochimiques

III.2.2.1 évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

En général, il est aussi connu comme potentiel en circuit ouvert, potentiel d'abandon ou de repos [35]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps permet l'identification de la nature des phénomènes se déroulant à l'interface métal/ solution [36], [37].

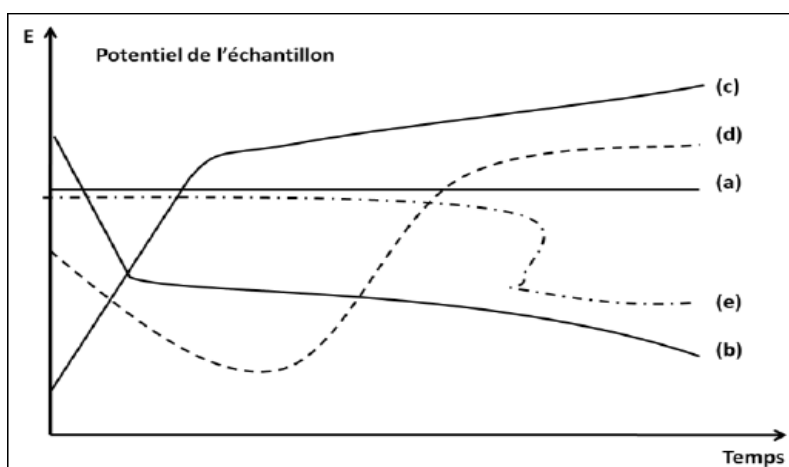


Figure III.1: schéma de suivi du potentiel de corrosion. [38]

- a) Le potentiel reste constant et l'interface ne se modifie pas avec le temps ;
- b) Le potentiel diminue et le matériau devient moins noble progressivement sous l'influence d'une attaque persistente ;
- c) Le matériau se passive et s'anoblit finalement suite à l'augmentation du potentiel ;
- d) La passivation est précédée d'une phase de corrosion accentuée ;
- e) Bien que l'interface métal-environnement reste stable pour un certain temps, il peut se modifier subitement.[39].

III.2.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation donnent la variation de l'intensité de 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.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques de corrosion, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [40]

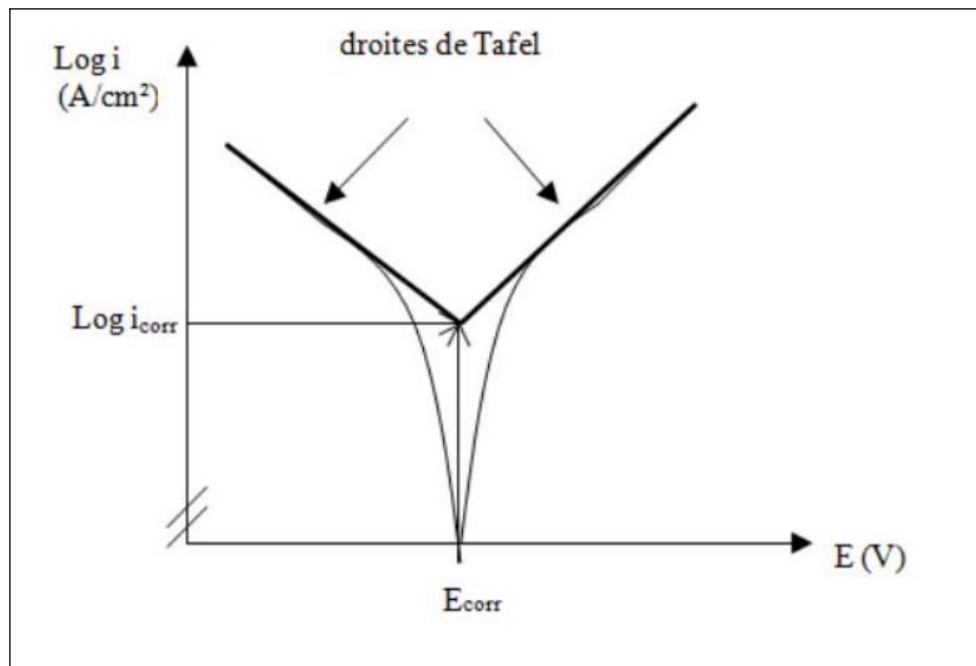


Figure III.2 : courbe de polarisation à échelle logarithmique.

III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse d'une électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence [41]. Elle permet l'analyse des résultats d'impédance du courant alternatif, ce qui est basé sur la modélisation de la corrosion par un circuit électrique. Autrement dit, c'est une simulation des propriétés fonctionnelles d'une cellule électrochimique au moyen d'un circuit électrique ayant la meilleure corrélation avec les spectres d'impédance de la cellule [42].

III.3 Conditions opératoires

III.3.1 Matériau métallique

Le matériau métallique testé dans cette étude est l'acier au carbone de nuance API 5L X52. Ce matériau est largement employé dans la transmission de gaz, l'eau et l'huile dans les industries de pétrole et de gaz naturel. La composition chimique de l'alliage API 5L X52 est représenté dans le tableau III.1 :

Tableau III.1: composition chimique de l'acier au carbone API 5L X52.

Éléments	C	Mn	P	S	Si	V	N-b	Ti
(%)	0.24	1.40	0.025	0.015	0.45	0.10	0.05	0.04
Massique								

III.3.2 Milieu corrosif

La solution corrosive est une solution de chlorure de sodium (Na Cl 3%) obtenue par dissolution du sel de chlorure de sodium avec de l'eau distillée.



Figure III.3 : préparation de la solution de chlorure de sodium 3%.

III.3.3 Inhibiteurs testés

Les inhibiteurs testés sont mentionnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : structure chimique des inhibiteurs testés.

Inhibiteurs	Structures chimique
Acide Triméthoxybenzoïque	
Acide salicylique	

➤ Acide Triméthoxybenzoïque $C_{10}H_{12}O_5$

L'acide 3,4,5-triméthoxybenzoïque est un dérivé de l'acide benzoïque portant des substituants 3-, 4- et 5-méthoxy. Il a un rôle de métabolite végétal, de métabolite

xénobiotique humain et de métabolite urinaire humain [MEDICAL SUBJECT HEADINGS (mesh)].

➤ **Acid Salicylique** $C_7H_6O_3$

L'acide salicylique ou l'acide 2-hydroxybenzoïque est un composé organique aromatique, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule blanc (d'où il tire son nom) et la fausse-spirée (d'où le nom désuet acidspirique), utilisé comme médicament et comme précurseur de l'acide acétylsalicylique (l'aspirine) [hazardous substances data bank].

III.3.4 Méthodes d'étude de la corrosion

III.3.4.1 Méthodes gravimétrique

III.3.4.1.1 préparation de la surface métallique

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend fortement de la composition et des propriétés de la surface métallique. Avant l'immersion dans la solution corrosive, les échantillons métalliques subissent les étapes suivantes :

- polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (240, 400, 600 et 1200). C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion).
- rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- rinçage à l'éthanol : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables.
- rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol.
- séchage à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion



Figure III.4: Polissage mécanique.



Figure III.5: échantillons métalliques après le polissage mécanique.

III.3.4.1.2 Essais de la masse perdue

Après préparation de la surface des pièces métalliques, les échantillons sont pesés et immergés dans des béchers contenant 100 ml de la solution corrosive et les différentes concentrations d'inhibiteurs. À la fin de l'expérience, les échantillons sont rincés à l'eau, séchés et sont à nouveau pesés. La variation de la température du milieu corrosif est réalisée à l'aide d'un bain marie. La figure suivante montre le montage expérimental utilisé pour les mesures gravimétriques.



Figure III.6: Essais gravimétriques.

III.3.4.2 Méthodes électrochimique

III.3.4.2.1 Préparation de l'électrode de travail

La préparation de l'électrode de travail est réalisée suivant le protocole expérimental suivant : les échantillons métalliques sont découpés en petits morceaux de dimension (1cm.1cm. 0.2 cm). Les substrats obtenus sont soudés à un fil électrique et enrobés dans une résine inerte chimiquement qui permet de délimiter la surface d'étude à 1cm² et qui évite toute infiltration d'électrolyte.

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est polie mécaniquement à l'aide du papier émeri, rincée à l'eau distillée puis séchée.



Figure III.7 : électrode de travail.

III.5.3. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est constitué :

D'un voltalab de type PGP201 potentiostat/galvanostat piloté par un micro-ordinateur qui assure l'acquisition des données grâce à un logiciel d'application « Volta Master 4 ».

- Une cellule électrochimique en verre contenant l'électrolyte et les trois électrodes : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence. L'étude électrochimique est réalisée à différentes températures et dans un milieu aéré.

Electrode de travail

Elle est constituée de l'acier au carbone API 5L X52 de 1 cm².

Contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire

La contre électrode est constitué d'un fil de platine. Son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte.



Figure. III.8: contre électrode.

Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS).

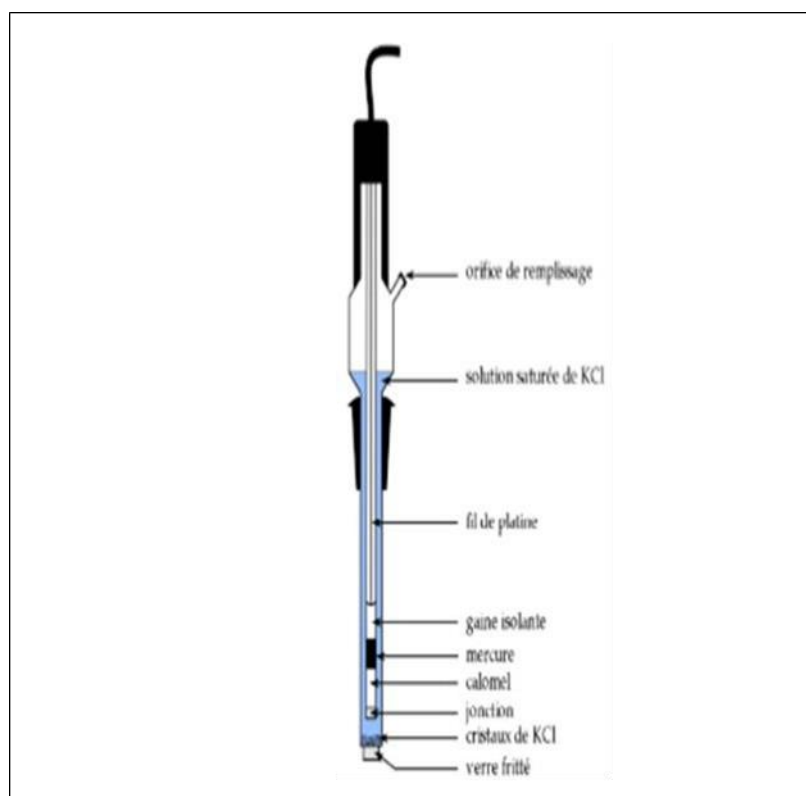


Figure. III.9 : électrode au calomel saturée en KCl (ECS).



Figure. III.10 : Montage électrochimique utilisé.



Chapitre IV
Résultats et
discussion

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique sur la corrosion l'acier API 5L X52 dans la solution de chlorure de sodium (3%). L'étude a été réalisée par les méthodes gravimétrique et électrochimiques (courbe de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). La détermination du mode d'action des inhibiteurs testés sur la surface métallique est réalisée par le calcul de l'enthalpie libre à partir des isothermes d'adsorption. L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des inhibiteurs testés a été également étudié.

IV.2 Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 dans le milieu de chlorure de sodium NaCl 3%

IV.2.1 Méthode gravimétrique

La méthode de perte de masse est souvent prise comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique.

La vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 dans la solution corrosive en absence et en présence de l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique est donnée par les relations suivantes (IV.1 et IV.2) :

$$v_{\text{corr}} = \Delta m / (S \cdot t) \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{IV.2})$$

v_{corr} : vitesse de corrosion (g/cm².h)

S : surface du métal (cm²)

t : temps (h)

Δm : perte de masse (g).

IV.2.1.1 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 en fonction du temps d'immersion et la concentration des inhibiteurs

La figure IV.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 obtenues à différents temps d'immersion, en absence et en présence de différentes concentrations de

l'acide Triméthoxybenzoïque et l'acide salicylique dans le milieu NaCl 3%. L'analyse de cette figure montre clairement que la vitesse de corrosion de l'alliage testé diminue avec l'augmentation du temps d'immersion et la concentration des inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce résultat indique que les deux inhibiteurs testés possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion et permettent de protéger l'acier API 5L X52 contre la corrosion. La diminution de la vitesse de corrosion en présence des inhibiteurs peut être interprétée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique et la formation d'une couche protectrice.

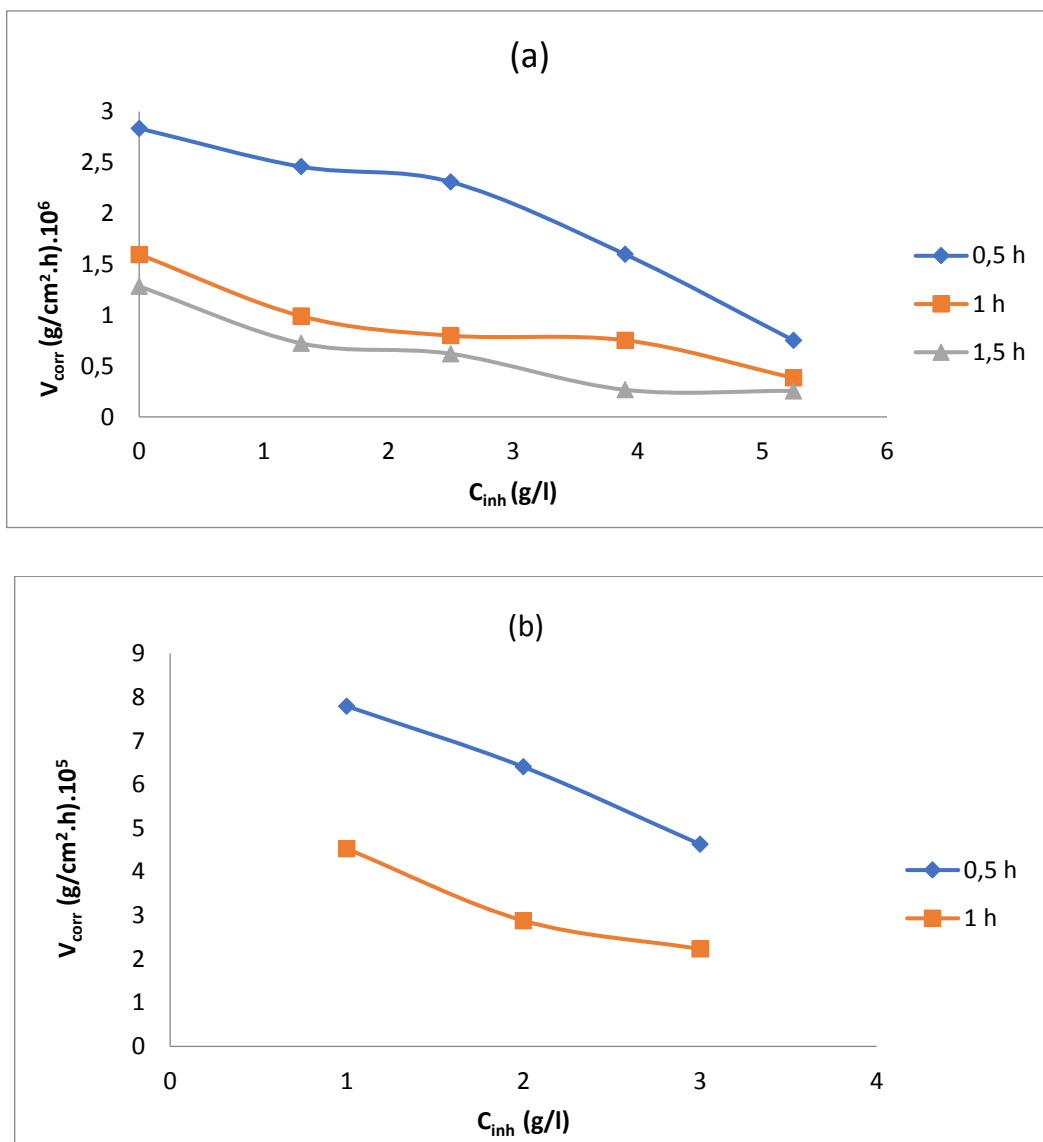


Figure IV.1 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 en fonction de la concentration des inhibiteurs a) acide Triméthoxybenzoïque et b) acide salicylique et en fonction du temps d'immersion.

IV.2.1.2 Effet de la concentration de l'inhibiteur et le temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur testé est donnée par la relation suivante (IV.3) :

$$E_{\text{gra}} \% = \left[(v_{\text{corr}} - v_{\text{corr}}^{\text{inh}}) / v_{\text{corr}} \right] \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Où v_{corr} et v_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon métallique dans le milieu corrosif en absence et en présence des inhibiteurs, respectivement.

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues en absence et en présence de différentes concentrations de l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique dans la solution corrosive sont représentées dans les figures (IV.2). Nous observons d'après cette figure que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs testés. Ce comportement peut être attribué à la formation d'un film inhibiteur sur la surface métallique. Nous remarquons aussi que l'acide Trimethoxybenzoïque est plus efficace que l'acide salicylique, son efficacité inhibitrice maximale (80,05%) est obtenue en présence de 5,25 g/l d'inhibiteur et après 1,5 heure d'immersion de l'acier API 5L X52 dans le milieu corrosif.

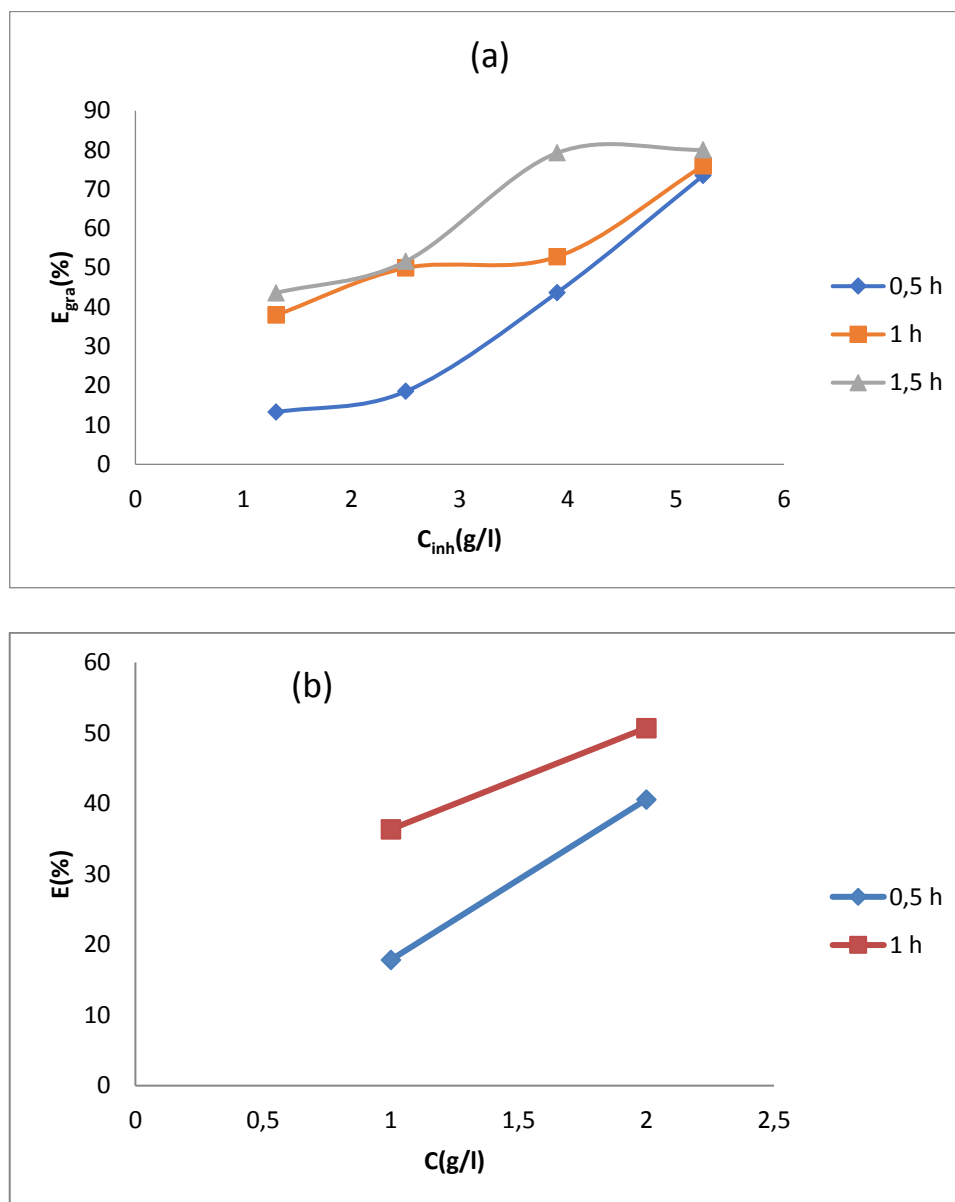


Figure IV.2 : Variation du taux d'inhibition de a) l'acide Trimethoxybenzoïque et b) l'acide salicylique et en fonction de la concentration des inhibiteurs et le temps d'immersion.

IV.2.2 Courbes de polarisation

La figure IV.3 représente les courbes de polarisation l'acier API 5L X52 dans le milieu NaCl 3% sans et avec addition des différentes concentrations des inhibiteurs testés.

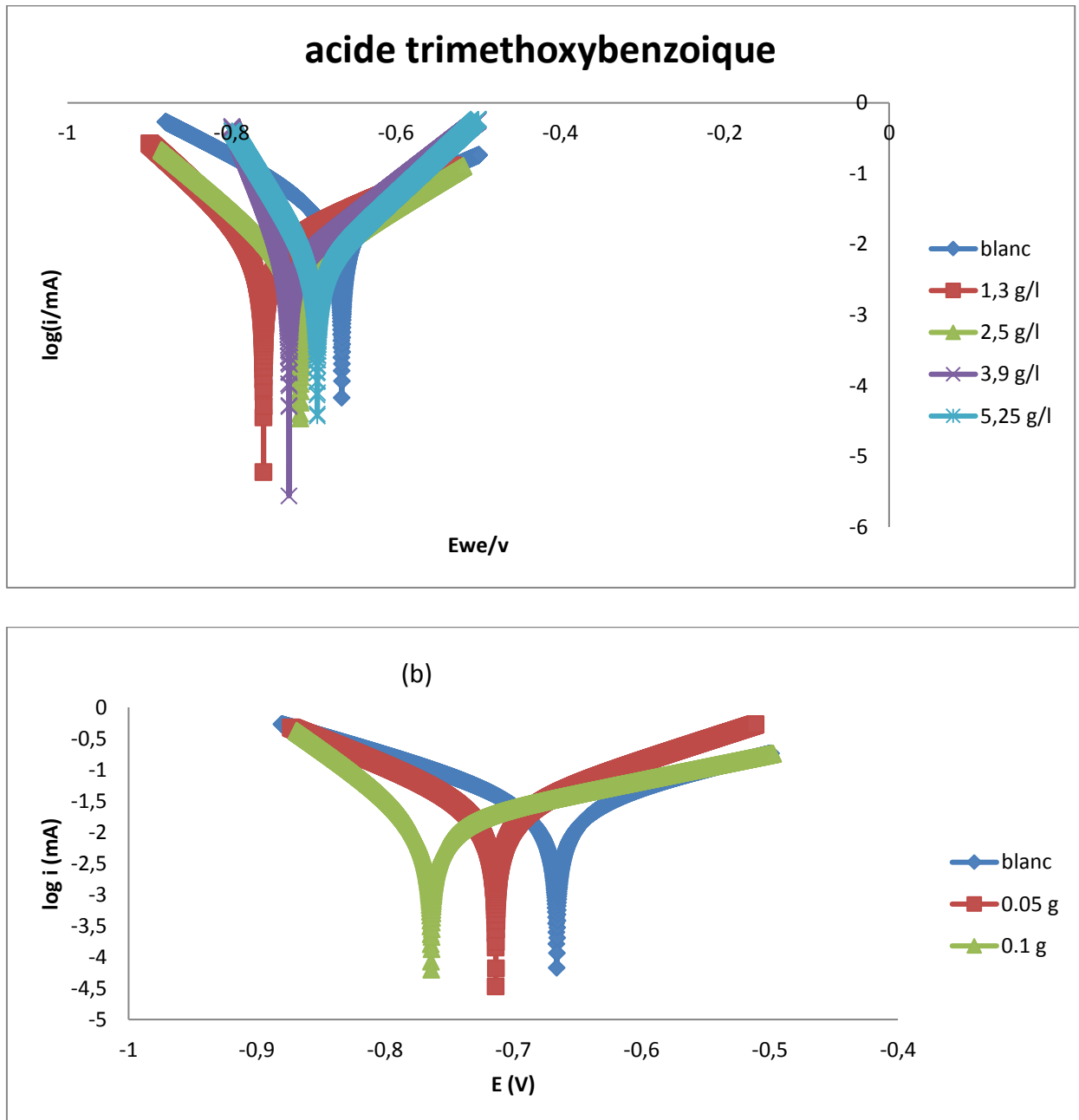


Figure IV.3 : courbe de polarisation de l'acier API 5L X52 en absence et en présence des inhibiteurs a) acide Triméthoxybenzoïque et b) acide salicylique.

De manière générale, nous avons remarqué que l'allure globale de la courbe de polarisation du milieu témoin est presque identique à celles obtenues en présence de différentes concentrations des inhibiteurs. Les branches anodiques et cathodiques de l'ensemble des courbes se présentent sous forme de droites de Tafel.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_a et b_c), l'efficacité inhibitrice $IE_{pol}\%$ pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu NaCl 3% à 25°C sont rassemblées dans le tableau IV.1. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit

$$EI \text{ pot}(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad (IV.4)$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier API 5L X52 déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion en milieu corrosif respectivement, sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

Tableau IV.1 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice déduits des courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 dans NaCl 3% avant et après addition des inhibiteurs à différentes concentrations à 25°C.

C_{inh} (g/L)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A)	b_a (mV)	b_c (mV)	IE_{pol} (%)
L'acide Trimethoxybenzoïque					
Blanc	-666,028	29,881	210,4	170,7	
1,3	-761,267	9,857	206,1	96,6	67,01
2,5	-716,546	5,055	141,8	103,8	83,08
3,9	-730,243	4,744	111,1	35,1	84,12
5,25	-695,879	4,485	92,8	53,1	84,99
L'acide salicylique					
Blanc	-666,028	29,881	210,4	170,7	
0.05	-713,579	24,638	151,7	124,2	17,54
0.1	-763,977	13,996	239,5	70,8	53,16

D'après les résultats obtenus dans le tableau (IV.1), nous pouvons conclure que :

- L'augmentation de la concentration de chacun des inhibiteurs dans NaCl 3% est accompagnée d'une diminution de la densité du courant de corrosion et par suite une augmentation de l'efficacité inhibitrice. La réduction des densités de corrosion peut être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique.
- En présence des inhibiteurs dans le milieu corrosif, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives. Ce résultat indique que les inhibiteurs testés sont des inhibiteurs cathodiques.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, elle atteint une valeur de 84,99% en présence de 5,25 g/L de l'acide Trimethoxybenzoïque et 53,16% en présence de 0.1 g/L de l'acide salicylique dans le milieu corrosif

IV.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist (Figures IV.4).

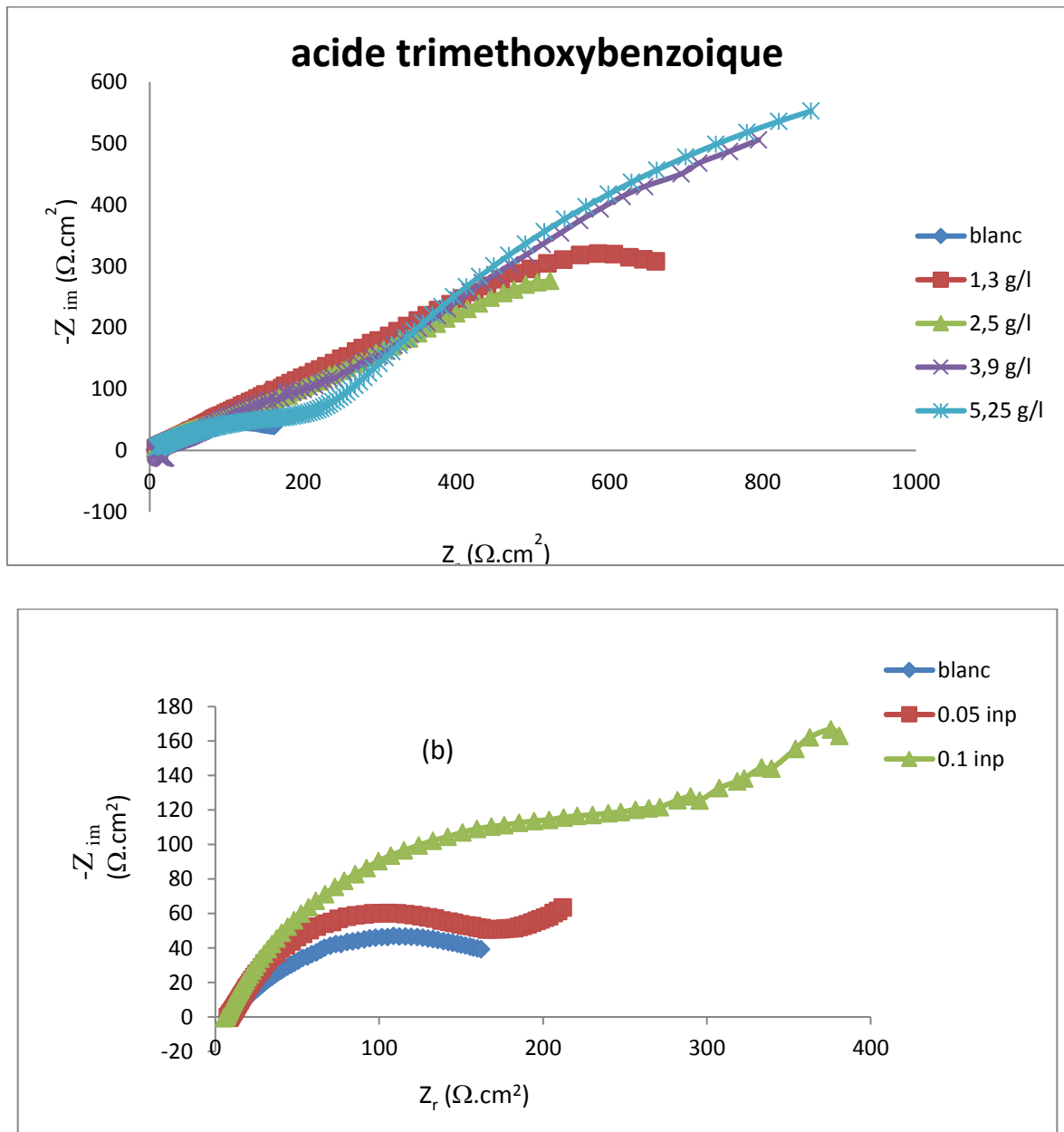


Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X52 en absence et en présence des inhibiteurs a) acide Trimethoxybenzoïque et b) acide salicylique.

Les diagrammes d'impédance obtenus en absence et en présence des inhibiteurs dans le milieu corrosif sont constitués de demi-cercles déprimés. La dépression des boucles est attribuée à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches d'oxydes.

Pour décrire l'ensemble des phénomènes mis en jeu à l'interface métal/solution, nous avons utilisé les circuits électriques présentés dans la figure IV.5. Le circuits (a) est utilisé pour

simuler l'interface métal/solution de la solution à blanc en présence de l'acide T et les solutions inhibées par l'acide salicylique Le circuit (b) est employé pour simuler l'interface métal/solution de la solution inhibée par L'acide Trimethoxybenzoïque , respectivement. Dans ces circuits R_s représente la résistance de la solution corrosive. Les éléments à phase constante (CPEfilm) et CPEdl, caractérisent la couche protectrice formée à la surface métallique. (R_{film}) et R_{dl} représentent les résistances du film et de la double couche. L'élément à phase constante (CPE) a été introduit à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour expliquer la dépression de le demi-cercle.

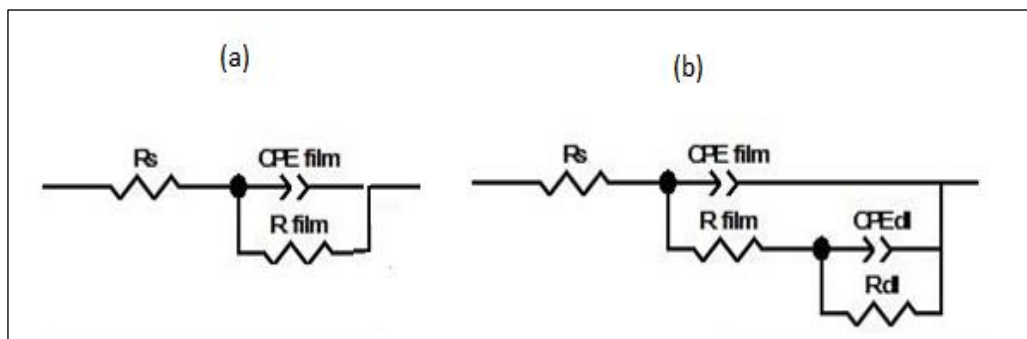


Figure. IV.5 : Circuit équivalent de l'interface métal/solution.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation suivante :

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \quad (III.5)$$

Où R_{tc} et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier API 5L X52 après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour la corrosion en milieu NaCl 3% en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs sont données dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices déduits des diagrammes d'impédance de l'acier API 5L X52 dans NaCl 3% sans et avec addition des inhibiteurs.

C_{inh} (g/L)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{film} (F/cm ²)	a_1	R_{film} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} (F/cm ²)	a_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	IE_{SIE} (%)
L'acide Trimethoxybenzoïque								
Blanc	6,983				0.003925	0,61	214,9	
1,3	6,89	0.00644	0,705	201	0.002894	0,65	771,9	72,15
2,5	7,25	0.003573	0,78	323,5	0.001912	0,719	1797	88,04
3,9	6,55	0.002326	0,80	405	0.00099	0,745	1980	89,14
5,25	6,88	0.001548	0,87	513	0.000925	0,789	2143	89,97
L'acide salicylique								
0,05	8,4				0.001125	0,6666	254,5	15,55
0.1	6,1				0.0009253	0,6912	472,9	54,55

L'analyse des résultats obtenus (figure IV.4 et tableau IV.2) montre que l'addition des inhibiteurs testés au milieu corrosif (NaCl 3%) a pour but d'augmenter les valeurs des résistances de transfert de charge et du film et de diminuer les valeurs des CPE_{film} et CPE_{dl} . Ce comportement peut être due à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique et la formation d'une couche protectrice qui peut diminuer le transfert d'électrons entre la surface métallique et le milieu corrosif.

L'examen des résultats obtenus indique aussi que l'acide Trimethoxybenzoïque est l'inhibiteur le plus efficace vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L X52. Son efficacité inhibitrice atteint 89.97% en présence de 5.25 g/L.

IV.2.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de corrosion sont des courbes qui décrivent la relation entre la quantité adsorbée de certaines espèces chimiques sur la surface d'un matériau et la concentration de ces espèces dans la solution électrolytique.

Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant : Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus convenable. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\text{Isotherme de Langmuir : } C_{inh}/\theta = 1/K + C_{inh} \quad (IV.6)$$

$$\text{Isotherme de Temkin : } \theta = 1/n \ln KC_{inh} \quad (IV.7)$$

$$\text{Isotherme de Freundlich : } \ln\theta = \ln K + n \ln C_{\text{inh}} \quad (\text{IV.8})$$

n : est une constante d'interaction entre particules adsorbées ;

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans la solution ;

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Pour tracer une isotherme d'adsorption, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement déterminé. Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations d'inhibiteur est déterminé par l'équation suivante (IV.8) :

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad (\text{IV.9})$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.6 et le tableau IV.

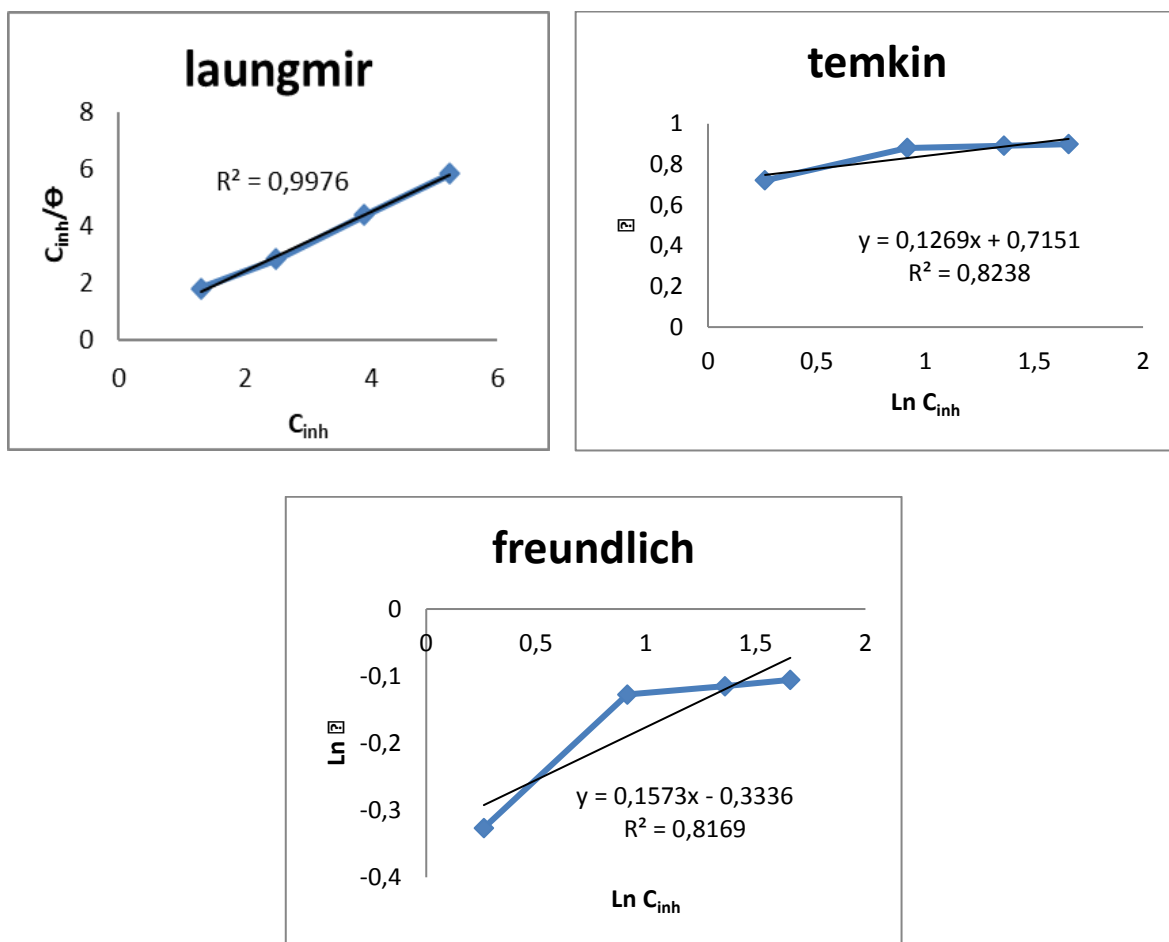


Figure IV.6 : isothermes d'adsorption de l'acide Trimethoxybenzoïque obtenues à 25°C.

Tableau IV. 3 : Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption.

Inhibiteurs	Type d'isotherme d'adsorption	R^2
acide Trimethoxybenzoïque	Langmuir	0,997
	Temkin	0,823
	Freundlich	0,816

Les résultats du tableau IV.3 montrent que l'adsorption de l'acide Trimethoxybenzoïque à la surface métallique se fait selon le modèle de Langmuir avec le coefficient de corrélation le

plus élevé ($R^2=0.997$). Ce résultat indique que l'inhibiteur s'adsorbe à la surface métallique et forme une couche monomoléculaire [42]

Les grandeurs thermodynamiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir sont regroupées dans le tableau (IV.4). La valeur de la constante d'adsorption K_{ads} est calculée à partir de la valeur de l'intersection de la courbe $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ avec l'axe des ordonnées. La valeur de l'enthalpie d'adsorption ΔG_{ads} est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55,5 K_{ads}) \quad (IV.10)$$

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température ;

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole/ l).

Tableau IV.4 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'enthalpie d'adsorption calculées à partir de l'isotherme de Langmuir.

Inhibiteurs	K (g/l) ⁻¹	ΔG_{ads} (Kj/mol)
acide Trimethoxybenzoïque	2,666	-12,374

La valeur de ΔG_{ads}° renseigne sur la spontanéité et le type d'adsorption (physique, chimique, et mixte). Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption. En général, les valeurs de ΔG_{ads}° proches de -20 kJ.mol^{-1} ou inférieures sont associées à des interactions électrostatiques (physisorption) entre les molécules chargées et les métaux chargés, tandis que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou supérieures signifient qu'il y a un transfert de charge entre les molécules organiques et surfaces métalliques (chimisorption), si la valeur est comprise entre -20 et -40 kJ.mol^{-1} , l'adsorption peut se faire par adsorption mixte [43]

D'après le tableau IV.4, nous remarquons que la valeur de l'enthalpie libre d'adsorption de l'inhibiteur est moins négative que -20 kJ / mol . Cette valeur indique que les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physiques.

IV.2.5 Effet de la température

La température du milieu corrosif est un facteur pouvant modifier l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur. Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué des tests de perte de masse de l'acier API 5L X52 dans la solution corrosive (NaCl 3%) en absence et en présence de l'acide Trimethoxybenzoïque à différentes concentrations, à des températures allant de 25°C- 35 °C et après 0.5h d'immersion. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure (IV.7).

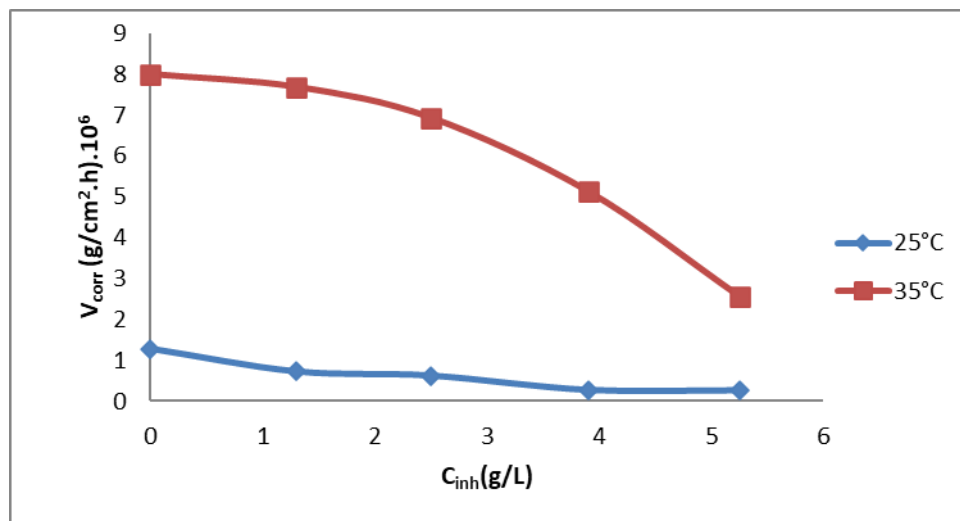


Figure IV.7 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier l'acier API 5L X52 en présence de différentes concentrations de l'acide Trimethoxybenzoïque , et à différentes températures.

Les résultats obtenus (figure IV.7) montrent clairement que l'augmentation de la température du milieu provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion. Ce comportement peut être attribué à la désorption des molécules inhibitrices de la surface métallique.

IV.3 Conclusion

L'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique dans le milieu NaCl 3% a été étudié. Les résultats obtenus montrent que :

Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les inhibiteurs testés présentent un caractère cathodique à la température ambiante.
- L'acide Trimethoxybenzoïque possède des bonnes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L X52 dans les solutions de NaCl 3%.
- L'adsorption de l'inhibiteur testé sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption indique que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode de travail est de nature physique.
- L'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice.

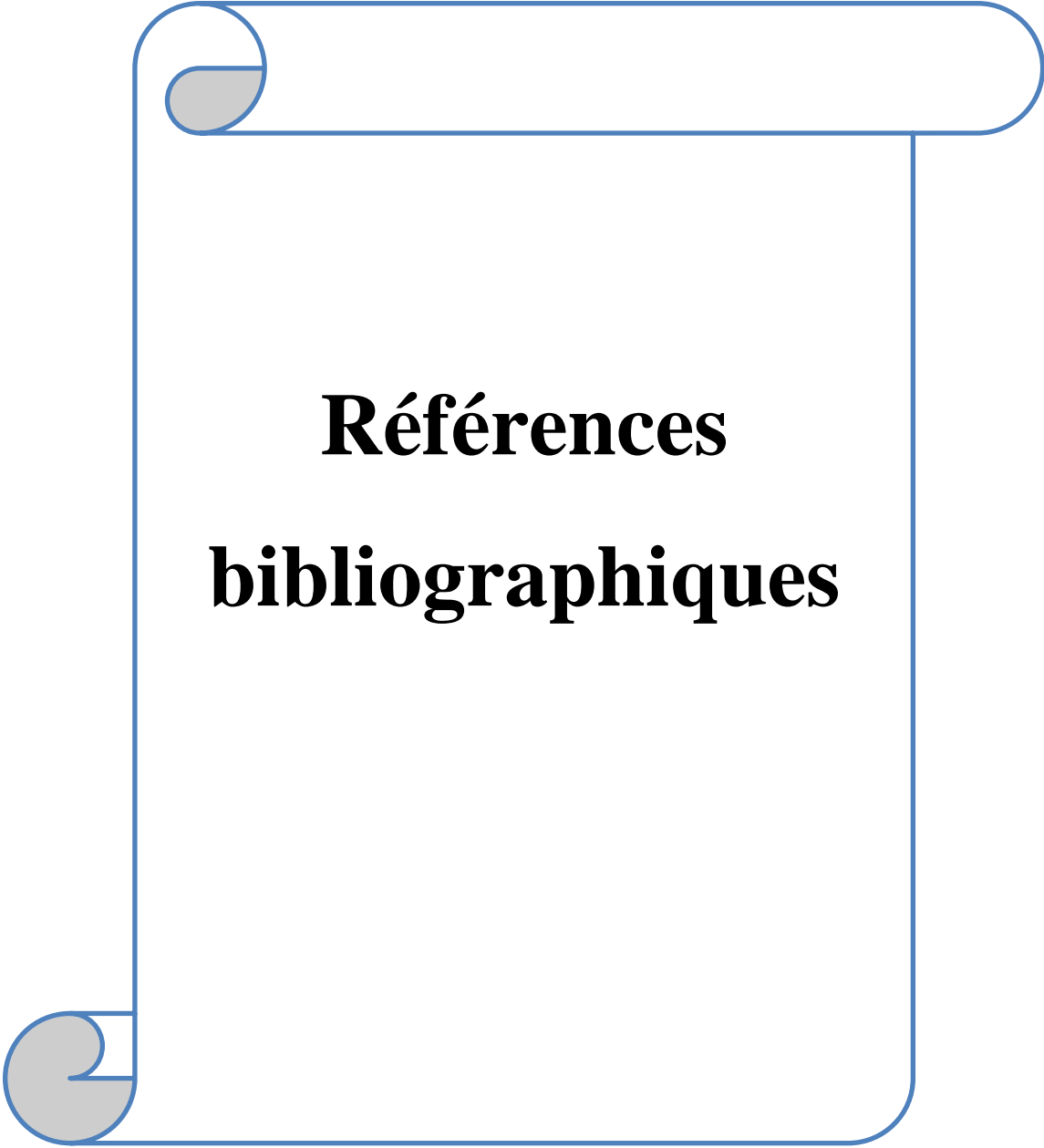


Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 dans le milieu de chlorure de sodium (3% NaCl) par l'acide Trimethoxybenzoïque et l'acide salicylique. L'évaluation des propriétés inhibitrices des inhibiteurs a été effectuée par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les résultats obtenus permettent de conclure que :

- L'augmentation de la concentration des inhibiteurs dans la solution corrosive conduit à la diminution de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X52 et à un accroissement de l'efficacité inhibitrice.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif. Elle atteint 89,97% en présence de 5,25 g/L de l'acide Trimethoxybenzoïque et 54,55 % en présence de 0,1 g/L de l'acide salicylique, respectivement.
- Les inhibiteurs testés sont des inhibiteurs cathodiques.
- La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption indique que le processus d'adsorption est spontané. Elle montre aussi que l'adsorption des molécules des inhibiteurs sur la surface de l'acier API 5L X52 est effectuée selon le processus de physisorption.
- L'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température.



**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] Rezki Youcef. Ouaggad Youcef. (2019). Etude de la corrosion par CO₂ au niveau du champs (Rhourd Nouss). Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [2] ALLAOUI OUSSAMA.MOULAY SMAIL. (2016). L'effet inhibitrice de methoxy méthyl triphenyl phosphonium contre la corrosion dans un milieu H₂SO₄0.5M. kasdi merbah ourgla
- [3] <https://www.olikrom.com/fr/blog/oeil-de-lexpert/comment-lutter-contre-la-corrosion>.
- [5] : Jacques LECONTE, Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A, page 830
- [4] berdjough nawel.degachi meriem.(2014).étude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide
- [6] B.Normand, N.Pébére, C.Richard et M.Wery. Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique. PPUR. 2006.
- [7] H.Marmi « Elaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-Co par voie électrolytique . Mémoire magister. Université Mohammed Khidher. Biskra.2007.
- [8] Lilia.Ihaddadene.(2018).étude de la corrosion et la production des pipelines de réseau de collecte d'huile de la région TFT-section NORD.A.M.oulhadj-bouira
- [9] Siham KHERRAF, mémoire de magister "comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs", (2008). Université de Skikda.
- [10] Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4^{ième} partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".
- [11] M.Aliouat. M. Rouissat. « Etude de la corrosion bactérienne des aciers API – 5L grade B pour pipelines Utilisés dans le transport d'eau ». Mémoire en Science et Génie des Matériaux. Ecole national supérieure des mines et métallurgie Annaba. 2015.

Références bibliographiques

- [12] Chambre Syndicale de la recherche et de la production de pétrole et du gaz naturel. Sous-commission on production « corrosion et inhibition des puits et collectes ». Edition Technique 1981
- [13] N.Redon. Resistance à la corrosion des fils copper Ni-Ti 35 et des fils acier inoxydable multi brins D-Rect en milieu acide. Mémoire pour l'obtention du certificat d'études cliniques spéciales mention orthodontie. Université Lorraine. 2012.
- [14] 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.
- [15] DJEGHOUBBI Boubakeur. HARBOUCHE Yahya.2019. Technique d'évaluation des inhibiteurs de corrosion par CO2 dans le champ Hamra . Université Kasdi Merbah Ouargla
- [16]. DIDI Adnane. HAMADI Farouq. 2018. Etude de corrosion bactérienne champs hassi Messaoud. Kasdi Merbah Ouargla
- [17]. HAMADI Latifa.2014. Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable. UNIVERSITE HADJ LAKHDAR-BATNA
- [18]. M. LOÏC OGER.2017. Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg): identification des paramètres microstructuraux critiques pilotant l'endommagement à l'échelle locale. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
- [19] Clarisse KANGNIVI, Moyens de lutte contre la corrosion. URL https://www.academia.edu/10047360/moyens_de_lutte_contre_la_corrosion
- [20] H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970)
- [21] J.Benard,A .Mchel,J.Philibert,Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991
- [22] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix, CAST LYON, 1977
- [23] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, 2000
- [24] L. Antropov, Electrochemie Théorique, Moscou, 1965

Références bibliographiques

- [25] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, C.C. Nathan,
- [26] Houston, Ed. NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection. 4 (1965).
- [27] Dr Hakim BENSABRA – Cours Corrosion Et Protection Des Métaux Département de Génie des Procédés- université de Jijel
- [28] H.Mamache. « Etude du problème de corrosion au niveau des installations de surface ». Mémoire de fin de période de mise en situation professionnel Ingénieur Exploitation. IAP. 2017.
- [29] Houston, Ed. Nace, National Association of Corrosion Engineers, USA., (1973)
- [30] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ Ferrara, Italy, (15-19 sept 1980) 453.
- [31] O.K.Abiol , N.C.Oforok , E.E.Ebens , N.M.Nwinuka, (2007). Anti – Corrosion
- [32] A.J. Coleman , H.N. McMurra , G. Williams , A. Afseth , G. Seamans, (2006).
- [33] N.Hackerman, A.C. Makrides , J. Ind. Eng. Chem., 46 (1954) 523.
B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J., 5(1970).
- [34] AUDISIO S., MAZILLE, H., SINICKI, C. (1984). Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue),
- [35] MENDIBIDE, C. (2003). Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 179pp, N° 05 ISAL 0039
- [36] BOMMERSBACH, P., ALEMANY-DUMONT C., MILLET J.P., NORMAND B.(2005). Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochimica Acta, 51, 6, 1076-1084
- [37] R.Vera, R.Schrebler, P.Cury, R.DelRio and H.Rometrom.(2007). *JApplElectronchem*, 37, 519–525
- [38] KEDDAM, M., MILLET, J.P. (2002). Caractérisation électrochimique de la corrosion

Références bibliographiques

- [39] Clémence, Hoyet, (2005). Le miel : de la source à la thérapeutique, thèse de doctorat, université Henri Poincaré- Nancy 1 .
- [40] AIT ALI YAHIA SORAYA, "Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO₂", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51
- [41] Perez, N (2004). *The Electrochemistry of Corrosion Science*. (2e Ed). Boston:KluwerAcademicpublishers
- [42] Kaya, F., Solmaz, R., & Geçibesler, İ. H. (2023). The use of methanol extract of Rheum ribes (Işgın) flower as a natural and promising corrosion inhibitor for mild steel protection in 1 M HCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 122, 102-117.
- [43] Golafshani, M. G., Tavakoli, H., Hosseini, S. A., & Akbari, M. (2023). MD and DFT computational simulations of Caffeoylquinic derivatives as a bio-corrosion inhibitor from quince extract with experimental investigation of corrosion protection on mild steel in 1M H₂SO₄. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134701.