

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
- BORDJ BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé

Application d'un chélatant comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide : analyse gravimétrique.

Présenté Par :

Benabbas Hadda & Ammari Abir

Le : 26 /06/2022

Jury de soutenance :

Président	: Chikouche Imene	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj
Encadreur	: Tennah Farid	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
Examineur	: Mahri Mouna	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj

Année universitaire 2021/2022

Remerciement

Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail. Au terme duquel, on tient à exprimer nos remerciements à M. TENNAH Farid MCB à l'université de Bordj Bou Arreridj notre encadreur que nous avoir honorée en acceptant de diriger ce travail, et qui nous a accordé le soutien et l'aide durant les différentes étapes, ainsi que pour ces précieuses orientations.

Nos sincères remerciements vont également aux membres de jury : M^{me} Chikouche Imene MCA à l'université de Bordj Bou Arreridj, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, M^{me} Mahri Mouna, MCB à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, qui nous a fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier vivement M.KHELLADI pour les images d'AFM. Nous les remercions également pour leurs disponibilités et la qualité de leurs conseils.

Nous voulons également remercier M.SLIMAN ingénieur de laboratoire CHIMIE ANALYTIQUE à l'université de bordj bou arreridj

Pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec ses critiques minutieuses et ses précieuses orientations.

On tient également à remercier vivement Mme. HABICHE.F Ingénieur de laboratoire CHIMIE ENVIRONNEMENT dans bloc T à l'université de bordj bou arreridj pour avoir consacré leurs temps précieux et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

On tient également à associer à ce travail tous nos collègues de promotion nos Enseignants qu'on a le plaisir de côtoyer pendant cette période de formation à l'Université de bordj bou arreridj

Enfin nos remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et nos amies qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous Supporter tout au long des années.

Merci à tous, que dieu vous protège.

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère, qui mérite d'être la meilleure mère du monde qui m'ont toujours encouragé-elles qui s'est sacrifiée pour moi, et que je ne l'ai jamais vue, ne ménage aucun effort pour me plaire toujours et à jamais, à toi seule, ma mère bien-aimée.

A mon chère père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'accordé.

A mes chères sœurs et la femme de mon frère.

A mes chers frères Mohamed, Abdou, Anis.

*A mes amis Sarah, Khadîdja, Hanifa, Chaima, Rania, Chapi, Imene,
a tout personne que occupé une place dans ma vie.*

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour

A mon binôme Abir et sa famille.

Dédicace

Je tiens c'est avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

A ma chère mère, qui mérite d'être la meilleure mère du monde qui m'ont toujours encouragé elles qui s'est sacrifiée pour moi, et que je ne l'ai jamais vue, ne ménage aucun effort pour me plaire toujours et à jamais, à toi seule, ma mère bien-aimée.

A mon chère père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'accordé.

A tous mes chers frères et ma sœur Abd el Samie, Imad, Afaf.

*A tous mes amis Sarah, Khadidja, Nesrine, Chaima, Hanifa,
Rania, Chapi, Ines, Imene.*

A tout personne que occupé une place dans ma vie.

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour

A mon binôme Hadda et sa famille.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
<i>CHAPITRE I : Etude bibliographique</i>	
I.1.Introduction	4
I.2.Généralités sur la corrosion	4
I.2.1.Définition de la corrosion	5
I.2.2.Les modes de corrosion	5
I.2.2.1.Origines des différents modes de corrosion	5
I.2.2.2.Les types de corrosion	6
a. La corrosion uniforme ou généralisée	6
b. La corrosion localisée	7
b.1.Corrosion galvanique ou bimétallique	9
b.2.Corrosion par piqûres	9
b.3.Corrosion caverneuse	10
b.4.Corrosion intergranulaire	11
b.5.Corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage)	11
b.6.Corrosion sous contrainte	12
b.7.La corrosion érosion	13
I.2.3.Les différents processus de corrosion	14
a. Corrosion chimique	14
b. Corrosion électrochimique	15
c. Corrosion bactérienne	15
I.3/La protection contre la corrosion	16
I.3.1. Mesures préventives	16
a. Prévention par un choix judicieux des matériaux	16
b. Prévention par une forme adaptée des pièces	17
I.3.2. Les moyens de protection contre la corrosion	17
I.3.2.1.Protection par revêtements	18
a. Protection par revêtements métallique	18
a.1.Revêtements nobles ou cathodiques	18

a.2.Revêtements anodiques ou sacrificiels	19
b. Revêtements inorganiques non métalliques	19
b.1.Les couches de conversion	19
b.2.Les couches étrangères au substrat	20
c. Protection par revêtements organiques	20
I.3.2.2.Protection par modification de l'état électrique du système	20
a. Protection par les inhibiteurs	20
b. Protection électrochimique	21
b.1.Protection cathodique	21
b.2.Protection anodique	21
b.3.Protection par anode sacrificielle	21
I.4/ Inhibiteurs de corrosion	22
I.4.1. Définition	22
I.4.2.Propriétés des inhibiteurs de corrosion	22
I.4.3. Utilisations industrielles courantes	23
I.4.4.Les classes d'inhibiteurs	23
I.4.4.1.la nature des molécules de l'inhibiteur	24
a. Les inhibiteurs organiques	24
b. Les inhibiteurs minéraux	24
I.4.4.2. Classement selon le mécanisme d'action	25
a. Mécanismes d'action électrochimique	26
a.1.Inhibiteurs anodiques	26
a.2.Inhibiteurs cathodiques	26
a.3.Inhibiteurs mixtes	27
b. Mécanismes d'action interfaciale	27
I.4.4 .3 .Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	29
I.4.4.4.Inhibition en milieu neutre	30
a- Inhibition par passivation	30
b-Inhibition par précipitation	30
I.4/ Conclusion	30
Références bibliographiques	31
<i>Chapitre II : Méthodes expérimentales</i>	
II.1.Introduction	35
II.2. Matériau et inhibiteur utilisé	35

II.2.1.L'acier XC48	35
II.2.2. L'inhibiteur EDTA	36
II.3.Méthode gravimétrique	36
II.4. Préparation des solutions	37
II.4.1. Préparation de la solution de HCl 1 M	37
II.4.2.Préparation de la solution mère d'inhibiteur (10^{-3} M)	37
II.5.Les matériels et les étapes utilisées pour l'étude de la perte de masse	37
II.6. La technique de masse perdue	42
II.7.Types d'adsorption	42
a. Adsorption chimique (chimisorption)	43
b. Adsorption physique (physisorption)	43
c. Isothermes d'adsorption	43
c.1. Isotherme de Langmuir	43
c.2. Isotherme de Temkin	44
c.3. Isotherme de Frumkin	45
II.8. Microscope à force atomique (AFM)	45
II.8. 1. Principe de base	46
II.8. 2. Appareillage	47
a. Le levier et la pointe	48
b. Les tubes piézoélectriques	48
c. Le détecteur photodiode	48
II.9. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	49
II.9.1. Principe	50
Références bibliographiques	52

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction	54
III.2. Etude de la corrosion du XC48 en absence de l'inhibiteur (acide HCl seul)	54
III.2.1. L'effet du temps d'immersion	54
III.2.2. L'effet de la concentration de l'acide	55
III.2.3. L'effet de la température	57
III.3. Etude de la corrosion du XC48 en présence de l'inhibiteur (acide HCl+EDTA)	58
III.3.1. L'effet de la concentration d'inhibiteur EDTA	58
III.3.2. Efficacité inhibitrice d'EDTA	60
III.3.3. Isothermes d'adsorption de l'EDTA	61
III .3.3.1.Isotherme d'adsorption de Langmuir	62

III.3.3.2.Isotherme d'adsorption de Frumkin	63
III.3.3.3.Isotherme d'adsorption de Temkin	64
III.3.3.4.Paramètres thermodynamiques de l'adsorption	65
III.4.Méthodes d'analyse de surface	66
III.4.1. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)	66
III.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
CONCLUSION GENERALE	69
RESUME	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

N°	Titre	Pages
I.1	Images sur le phénomène de la corrosion	4
I.2	La corrosion uniforme et la corrosion localisée.	6
I.3	Corrosion uniforme ou généralisée	7
I.4	Corrosion localisée	7
I.5	Les différents types de la corrosion localisée	8
I.6	La corrosion galvanique.	9
I.7	La corrosion par piqûres	10
I.8	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.	11
I.9	Corrosion intergranulaire	11
I.10	Corrosion sélective	12
I.11	Corrosion sous contrainte	13
I.12	Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion: (a)érosion du film, (b)corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c)formation d'une figure d'attaque.	13
I.13	Corrosion érosion	14
I.14	Les réactions chimiques de la corrosion des carrosseries en acier	14
I.15	Corrosion électrochimique	15
I.16	Effet de bactéries sur la corrosion d'un acier	16
I.17	Les moyens de protection contre la corrosion	17
I.18	Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles(a) et moins nobles (b) que le substrat.	18
I.19	Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	19
I.20	Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	19
I.21	Classement des inhibiteurs de corrosion	24
I.22	Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide	25
I.23	Mécanisme d'action électrochimique a) blocage des sites cathodiques b) blocage des sites anodiques	26
I.24	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	27

I.25	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	28
-------------	---	-----------

Chapitre II :

II.1	Structure chimique de l'inhibiteur EDTA	36
II.2	Polisseuse mécanique	38
II.3	Papiers polisseuse mécanique	38
II.4	Echantillon d'acier XC48 avant et après le polissage	38
II.5	Séchage l'échantillon	39
II.6	Les 9 pièces immergées dans les béciers contenant la solution d'acide chlorhydrique et l'inhibiteur	39
II.7	Echantillons immergés couverts avec film en plastique	40
II.8	Bain thermostaté utilisé pour l'étude gravimétrique.	40
II.9	Retrait des échantillons	41
II.10	Balance analytique utilisée pour l'étude gravimétrique	41
II.11	Microscope à force atomique (AFM)	46
II.12	Les principaux éléments d'un microscope à force atomique	46
II.13	Pointe fonctionnalisée par du monoxyde de carbone CO	47
II.14	Pointe en Silicium	48
II.15	Vue éclatée d'un tube piézoélectrique	49
II.16	Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F	50
II.17	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	51

Chapitre III :

N°	Titre	Page
III.1	Effet du temps d'immersion sur la perte de masse de l'acier XC48 dans HCl 1M (25°C).	55
III.2	Effet de la concentration de HCl sur la perte de masse de l'acier XC48	56

	(après immersion de 3h et à 25 °C).	
III.3	Effet de la température sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1 M (après 3 h d'immersion).	57
III.4	Effet de la concentration d'inhibiteur de EDTA sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M (après immersion de 3h et à 25 °C)	59
III.5	EI% d'EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M en fonction de la concentration d'EDTA (après immersion de 3h à 25 °C).	61
III.6	Isotherme d'adsorption de Langmuir de EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C).	63
III.7	Isotherme d'adsorption de Frumkin de EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C).	64
III.8	Isotherme d'adsorption de Temkin de EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)	65
III.9	Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a) et 1M HCl+EDTA10 ⁻⁵ M (b)	66
III.10	Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl+EDTA10 ⁻³ M	67
III.11	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.	68

Liste des tableaux

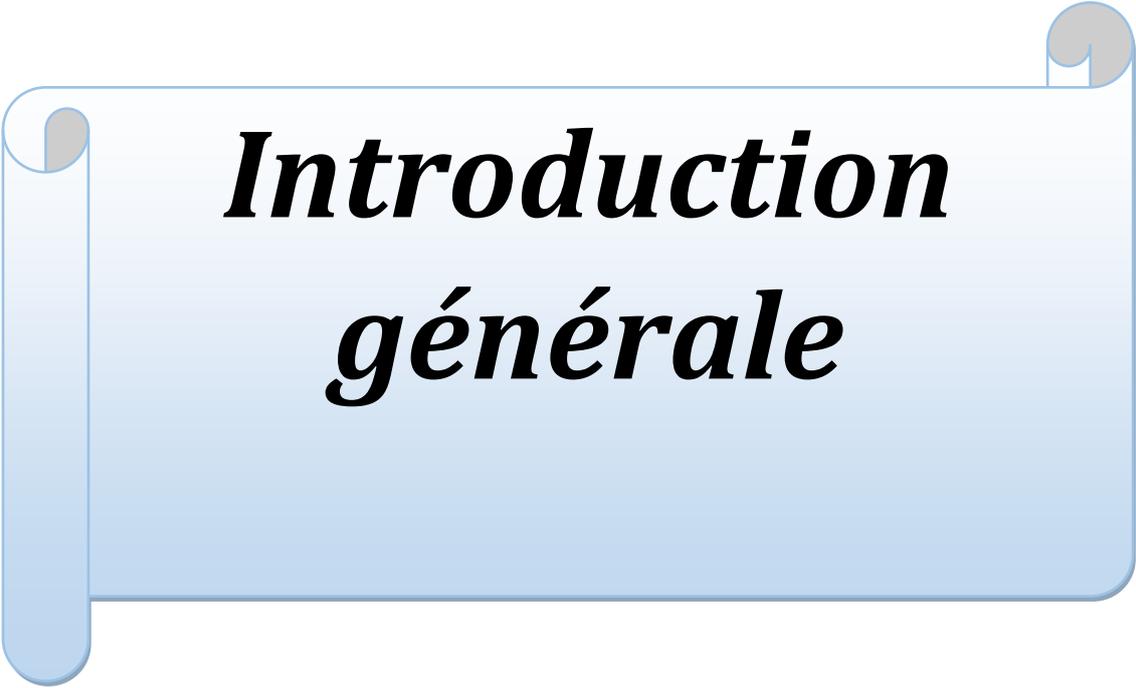
LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
01	Valeurs moyennes de la perte de masse moy (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1M à 25°C pour différents temps d'immersion.	54
02	Valeurs de la perte de masse moy (mg) de l'acier XC48 à différentes concentrations de HCl (après immersion de 3h et à 25 °C)	56
03	Valeurs de la perte de masse Δm (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1 M à différentes températures (après 3 h d'immersion)	57
04	Valeurs de la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction de la concentration d'EDTA après immersion de 3h à température 25°C.	58
05	Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M de l'EDTA à différentes concentrations après immersion de 3h et à 25 °C.	60
06	Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Langmuir	62
07	Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Frumkin	63
08	Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Temkin.	64
09	Paramètres de la régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir	65

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
EDTA	disodium éthylène diamine tétra acétate dihydrate
Δm	perte poids (différence entre M1 et M2)
M_1	masse initiale
M_2	masse finale
C_{inh}	concentration de l'inhibiteur
V_{corr}	vitesse de corrosion
S	surface du métal
T	temps d'immersion
EI%	efficacité inhibitrice
Θ	Taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion
K_{ads}	constante d'équilibre de la réaction d'adsorption
a	constante d'interaction entre particules adsorbées
ΔG°_{ads}	isotherme d'adsorption
RMS	rugosité de surface d'un matériau solide



***Introduction
générale***

Introduction générale

Comme tous les matériaux de construction, l'acier a tendance à subir une dégradation de surface lorsqu'il est exposé à des milieux corrosifs tels que le sol, l'air et les environnements marins. La corrosion est la dégradation d'un matériau par des interactions physico-chimiques avec l'environnement, entraînant une modification des propriétés d'un métal, souvent accompagnée d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (modification de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.) conduisant à différentes formes de corrosion.

Le processus de corrosion dans ces environnements dépend d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses propriétés chimiques, la température, etc..) qui n'interfèrent pas seuls. Il s'agit d'un phénomène naturel qui tend à faire revenir les métaux et alliages à leur état d'origine d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant [1].

En matière de protection contre la corrosion, elle peut agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, limitations selon l'application, etc.), sur la surface du matériau (revêtements, peintures, surfaces traitées de tout type, ...) ou sur l'environnement qui entre en contact avec le matériau (inhibiteur de corrosion).

L'ajout des inhibiteurs de corrosion pour réduire l'agressivité du milieu a une large gamme d'applications industrielles, notamment dans l'industrie du décapage et du décalaminage des puits de pétrole et des circuits fermés. Il s'agit d'un procédé facile à mettre en œuvre et généralement acceptable en termes de prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent le moyen original de lutte contre la corrosion des métaux. L'ingéniosité vient du fait que le traitement anticorrosion n'est pas effectué sur le métal lui-même, mais avec un milieu corrosif [2].

Le but de ce travail a été d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur EDTA (di sodium éthylène diamine tétra-acétate di hydrate) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est divisé en trois chapitres et se termine par une conclusion générale.

Le chapitre 1 : est consacré à des généralités sur la corrosion, la protection contre la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre 2 : présente le matériel utilisé et les techniques de l'étude gravimétrique ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

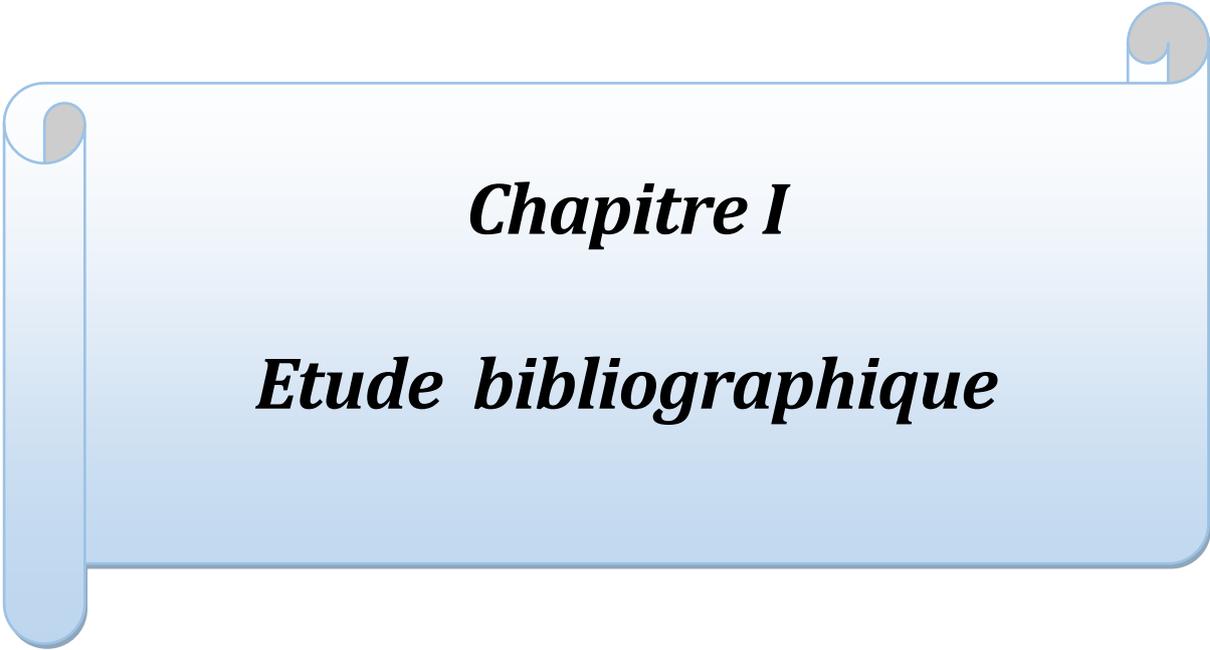
Le chapitre 3 : montre les résultats expérimentaux obtenus, leurs interprétations et les discussions.

La conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

[1] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie générale », Masson Editeurs (1969).

[2] Milcard Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de doctorat. Université des Antilles et de la Guyane(2008).



Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Introduction

La corrosion peut être simplement définie comme la dégradation chimique d'un matériau et la modification de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence de son environnement. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer, elle affecte de nombreuses structures, notamment celles en matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, notamment l'acier qui constitue le matériau de base de nombreuses structures, sont extrêmement sensibles à la corrosion lorsqu'ils entrent en contact avec des atmosphères humides et sont immergés dans de l'eau douce ou salée...[1].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [2].

L'utilisation d'inhibiteurs pour protéger les métaux et alliages de la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques montrent un effet inhibiteur significatif. Cependant, leur utilisation est limitée en raison de leurs effets polluants, de leur coût et parce qu'ils ne sont pas biodégradables, et ces préoccupations ont orienté la recherche vers l'utilisation de composés naturels comme conservateurs écologiques et inoffensifs [3].

I.2/Généralités sur la corrosion



Figure I.1 : Images sur le phénomène de la corrosion.

I.2.1.Définition de la corrosion

La corrosion est le phénomène d'interaction entre un métal ou un alliage métallique et son environnement qui conduit à la détérioration des propriétés utiles du métal, ramenant ainsi les sulfures, les oxydes à leur état stable avant les opérations de raffinage et d'extraction[4].

I.2.2.Les modes de corrosion

I.2.2.1.Origines des différents modes de corrosion

Le comportement à la corrosion des matériaux en service dépend de nombreux facteurs et peut être divisé en quatre groupes [5] :

Groupe 1 : Caractéristiques environnementales

- Teneur en oxygène;
- pH;
- Température;
- Pression;
- Addition des inhibiteurs ;
- Concentration des réactifs.

Groupe 2 : Composition chimique et microstructure des matériaux

- Composition de l'alliage ;
- Processus de production;
- Impuretés et inclusions ;
- Traitement thermique;
- Manutention mécanique.

Groupe 3 : Facteurs dépendant des instructions d'utilisation

- Etat de surface;
- Forme de la pièce ;
- Sollicitations mécanique;

- Processus d'assemblage.

Groupe 4 : Facteurs dépendent du temps

- Vieillessement;
- Tension mécanique (contrainte, etc.) ;
- Modification des revêtements de protection.

Par conséquent, la résistance à la corrosion n'est pas une propriété inhérente au métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal-solution [6].

Ainsi, selon la nature de l'attaque, la corrosion peut prendre des aspects très différents et se répartir en deux grandes Catégories [7] :

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

I.2.2.2. Les types de corrosion

La corrosion affecte les métaux de différentes manières, en fonction de leurs propriétés et conditions environnementales. Il existe différentes formes de classification de corrosion, dont deux formes principales ont été identifiées [8].

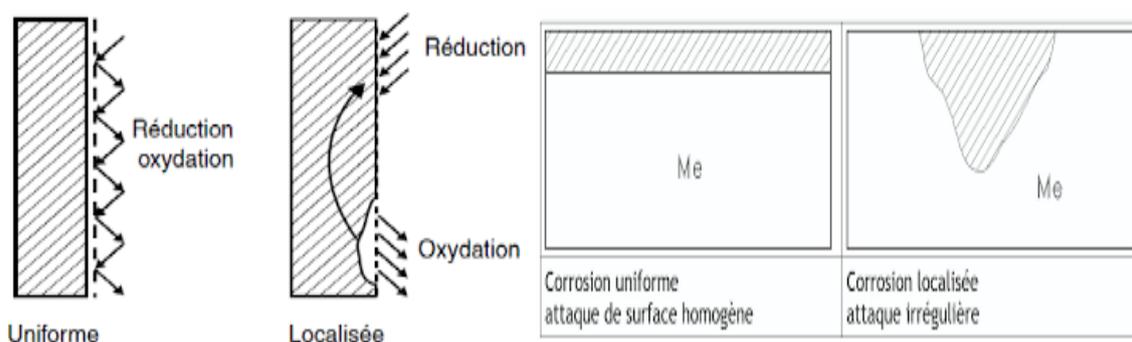


Figure I.2 : La corrosion uniforme et la corrosion localisée.

a. La corrosion uniforme ou généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par une réduction d'épaisseur par unité de temps ou une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [9]. Le débit, le pH et la température du milieu ont un effet significatif sur la vitesse de corrosion uniforme [10]. Il est relativement aisé de quantifier la corrosion uniforme en mesurant la perte de masse ou d'épaisseur, et son évolution dans les ouvrages en service peut être suivie par des inspections périodiques [4].



Figure I.3: corrosion uniforme ou généralisée.

b. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle se produit sur la partie du métal qui représente un site anodique spécifique, bien distingué, dont la surface est très petite par rapport au reste de la structure métallique qui compose la région cathodique. En effet, pour une perte de poids minimale, ce type de corrosion peut être catastrophique [7].

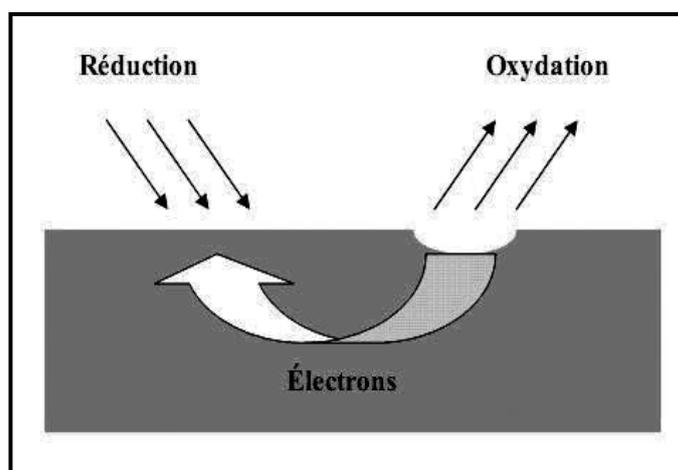


Figure I.4 : Corrosion localisée [7].

Elle est liée à l'hétérogénéité du métal ou de son environnement : par exemple, des différences locales de structure métallurgique (joints de grains) ou causées par des traitements thermiques

(soudure) ou mécaniques (contraintes) ; mais aussi des discontinuités de surface, telles que des couches d'oxyde ou de fissuration locale du revêtement ou présence de dépôts de corrosion ou de poussière [11].

Nous distinguons les différents types mentionnés ci-dessous.

- Corrosion galvanique ou bimétallique.
- Corrosion par piqûres.
- Corrosion caverneuse.
- Corrosion intergranulaire.
- Corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage).
- Corrosion sous contrainte
- Corrosion érosion.

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la figure I.5 :

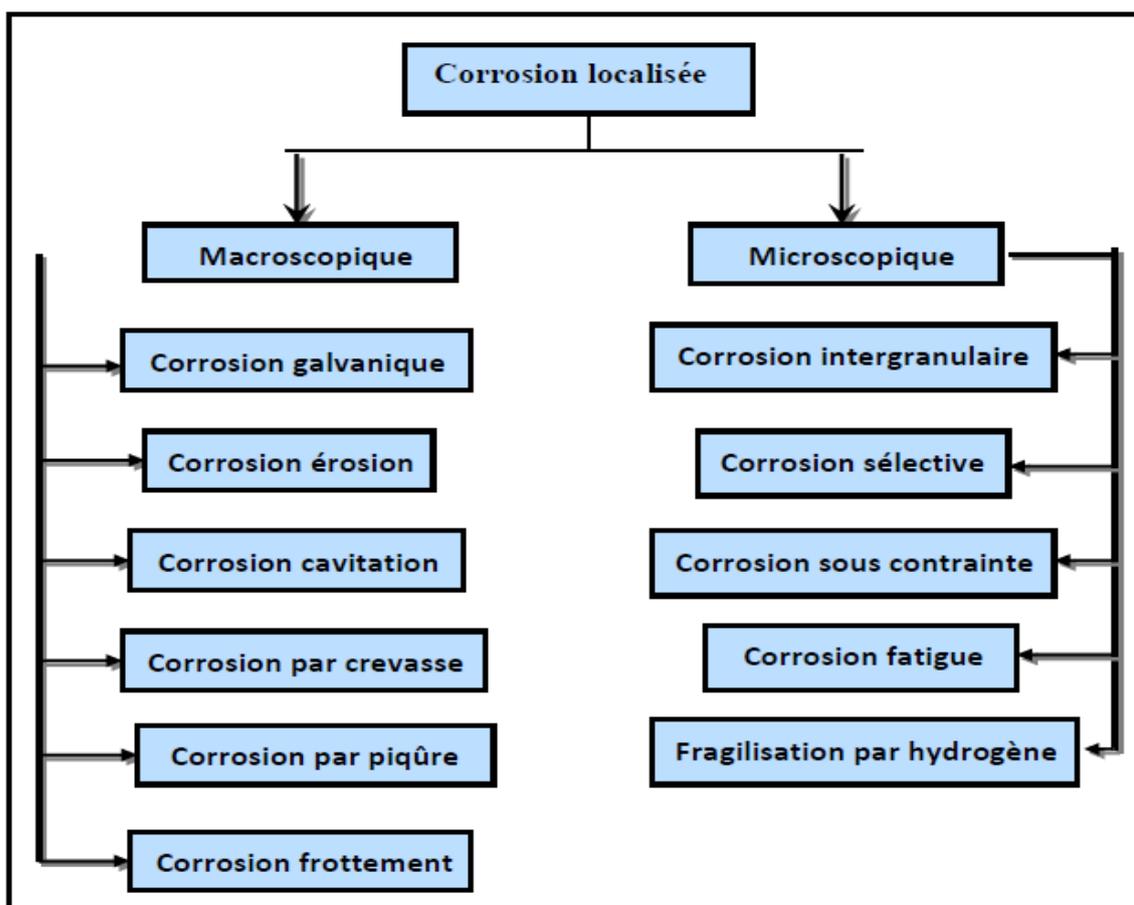


Figure I.5 : Les différents types de la corrosion localisée [7].

b.1. Corrosion galvanique ou bimétallique

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques entrent en contact dans un environnement qui fournit un milieu électrolytique pour former une cellule qui accélère la corrosion de l'un des deux métaux, lors de la réaction de corrosion, le métal ou l'alliage le moins précieux agira comme l'anode [12].

On observe généralement une augmentation de la corrosion pour les alliages les moins nobles et une diminution ou une disparition pour les alliages les plus nobles [7].

Conditions de cette corrosion :

- Métaux de propriétés différentes (potentiel différent).
- Présence d'électrolytes.
- Continuité électrique entre deux métaux [4].

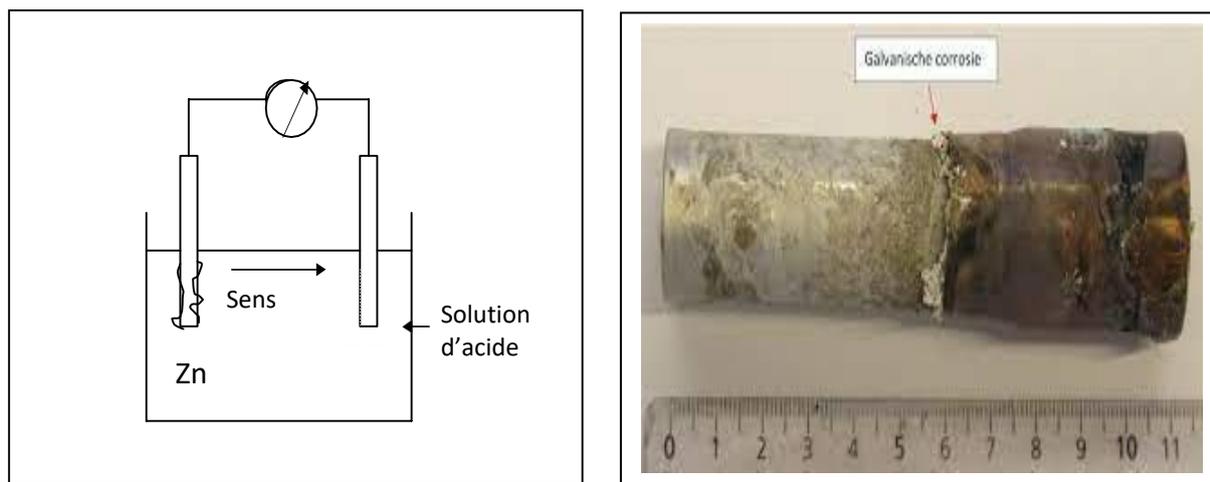


Figure I.6 : La corrosion galvanique.

b.2. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, est très localisée et peut aller très vite en profondeur, laissant indemne le reste de la surface. Les solutions les plus corrosives contiennent des chlorures, des bromures et des hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins réactifs. Certains anions (en particulier les chlorures) provoquent une corrosion par piqûres sur les métaux protégés par des films minces d'oxyde [7].

Cela se produit lorsque le métal est protégé par un mince film d'oxyde comme l'aluminium et ses alliages et aciers inoxydables en contact avec des milieux aqueux (par pH proche de la neutralité) contient des halogénures, en particulier des chlorures Cl.

Le processus de piqûre est divisé en deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [13-14].

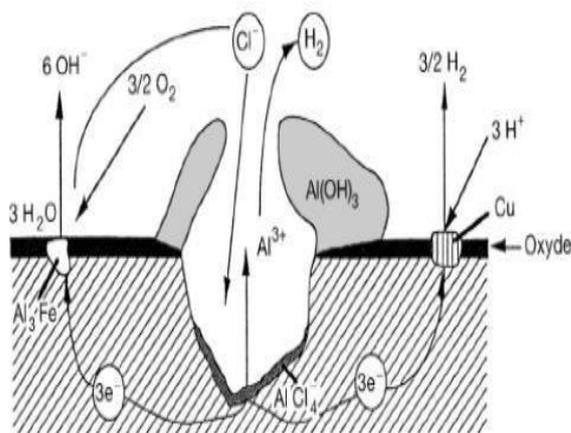


Figure I.7 : La corrosion par piqûres.

b.3. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un type de corrosion qui se produit dans des matériaux de même nature, divers dépôts, zones en retrait ou vides entre des matériaux métalliques qui sont en contact local avec un milieu corrosif limité [4].

Comment s'est-il formé ?

Comme la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse commence par la destruction de la couche d'oxyde inerte qui protège le métal. Cette dégradation se traduit par la formation de petites cavités. La cavité augmente en largeur et en profondeur, recouvrant finalement complètement l'espace. À certains endroits, cela peut conduire à un tube perforé. La corrosion caverneuse se produit à des températures beaucoup plus basses que la corrosion par piqûres [15]. Cette érosion sélective des métaux est observée dans les fissures et autres endroits difficilement accessibles à l'oxygène [6].

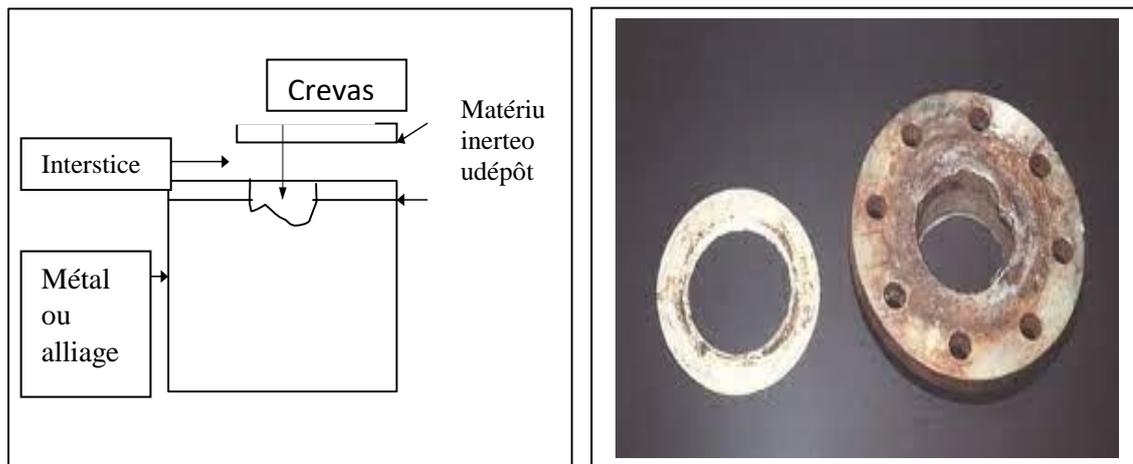


Figure I.8 : Corrosion cavernuse d'un acier allié sous un joint.

b.4. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste par une érosion localisée aux joints de grains du matériau. L'exemple le plus connu est l'appauvrissement en chrome aux joints de grains des aciers inoxydables austénitiques, qui deviennent des anodes par rapport aux grains riches en chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des joints de grains [10].

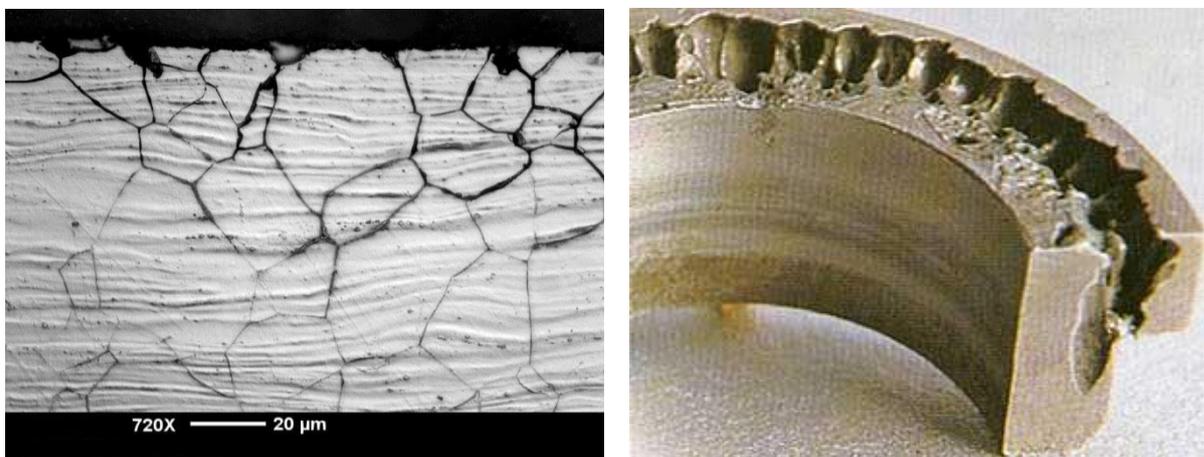


Figure I.9 : Corrosion intergranulaire.

b.5. Corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage)

Ici, l'un des métaux constituant l'alliage (métal d'anode) est sélectivement corrodé. Ce phénomène est observé dans le cas de la dézincification du laiton (alliage Cu-Zn) ou de la corrosion du graphite dans la fonte grise [11]. Différents cas de corrosion sélective sont classés selon les propriétés de l'alliage considéré :

- Dézincification du laiton : Corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage suivie d'une déposition du cuivre). Le laiton prend la couleur rouge du cuivre.
- Graphitisation de la fonte : Corrosion du fer, le graphite n'est pas attaqué. Pour les fontes à graphite stratifié, l'attaque se déroule en profondeur sans dégradation visible [4].



Figure I.10 : Corrosion sélective.

b.6. Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration du métal causée par l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique ; La corrosion sous contrainte est caractérisée par une période d'incubation. Plus la pression est élevée, plus le temps d'incubation est court. Ensuite, les fissures commencent et se propagent ensuite assez rapidement.

Les fissures sont causées par des défauts de surface, qui peuvent être intergranulaire ou transgranulaires, simples ou ramifiés selon l'environnement et la structure métallique. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. La corrosion sous contrainte est affectée par certains facteurs métallurgiques [4]:

- Composition du métal
- Orientation des grains
- Composition et répartition des sédiments
- Dislocations, traitement thermique

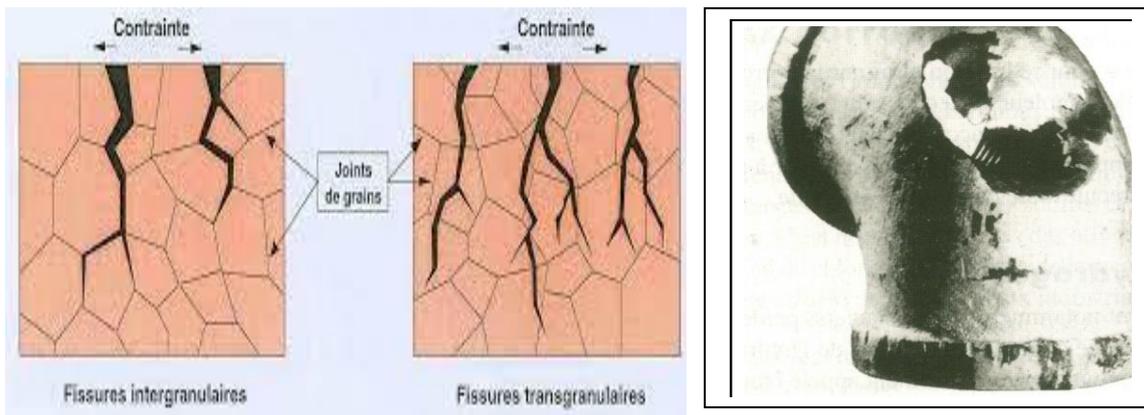


Figure I.11 : Corrosion sous contrainte.

b.7.La corrosion érosion

Elle est due à l'action combinée de la réaction électrochimique et de l'élimination mécanique des substances. Il se produit souvent sur des métaux exposés à un écoulement rapide de fluide. (Figure I.12) [16].

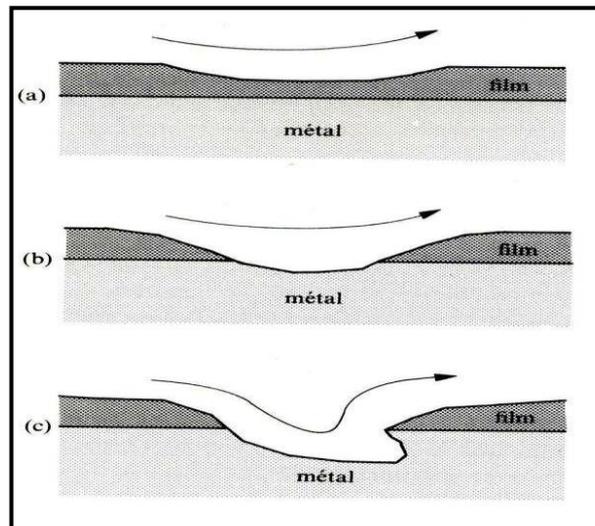


Figure I.12 : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion: (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [6].

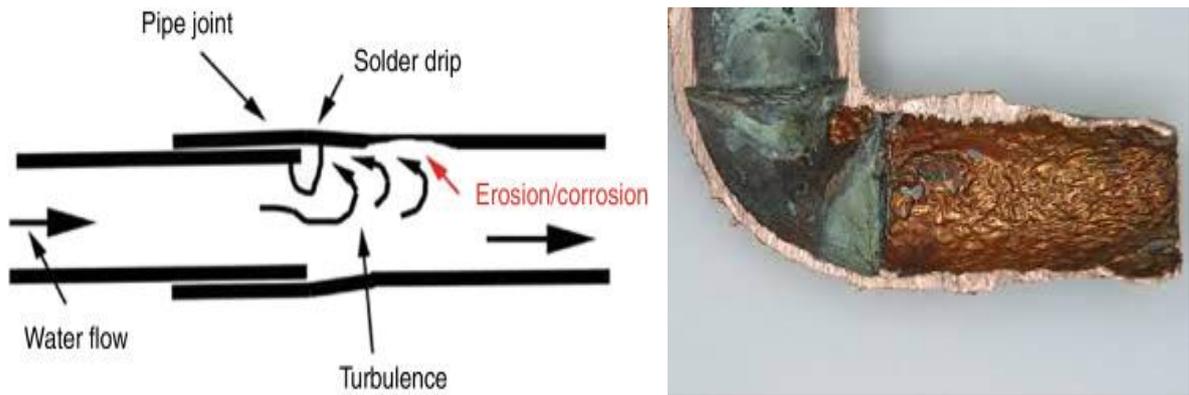


Figure I.13 :Corrosion érosion.

I.2.3. Les différents processus de corrosion

On distingue trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

a. Corrosion chimique

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à des températures supérieures à 500°C.

Il existe deux types de dégradation :

- Corrosion sèche causée par l'oxydation des métaux par les gaz (O_2 , SO_2 , H_2O) à haute température.
- Corrosion thermique causée par la dissolution des oxydes par des sels ou des métaux en fusion tels que Na_2SO_4 [17].

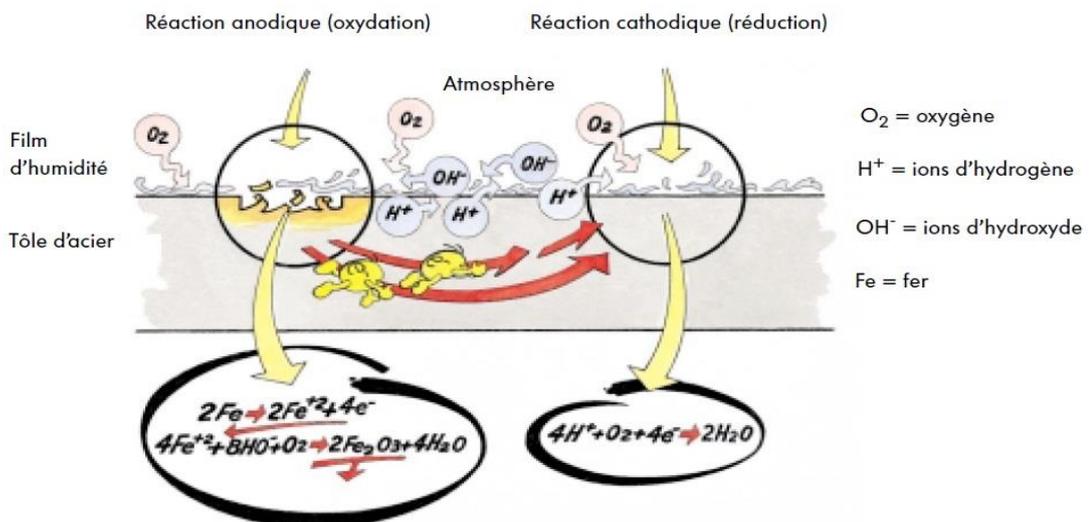


Figure I.14 : Les réactions chimiques de la corrosion des carrosseries en acier [18].

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est la plus courante, mais aussi la plus dangereuse pour les métaux [19]. Cela se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans les métaux ou les réactifs, conduisant à la formation de cellules électrochimiques. La tendance des métaux à se corroder dans les électrolytes conducteurs implique deux réactions distinctes :

- Le métal se dissout, au cours duquel les atomes du réseau métallique passent en solution pour libérer des charges négatives [20].

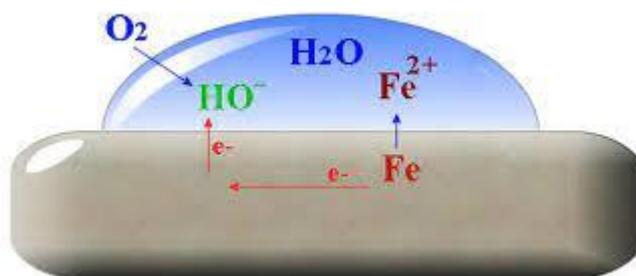
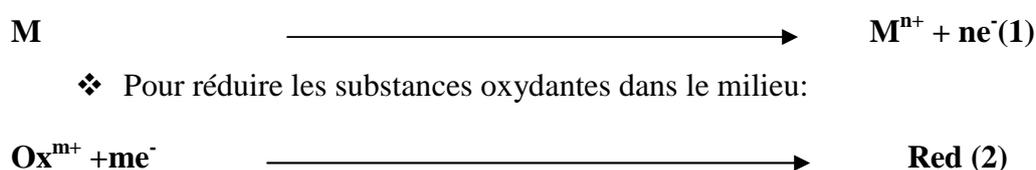


Figure I.15: Corrosion électrochimique.

c. Corrosion bactérienne

Dans ce type d'attaque, les micro-organismes peuvent interférer avec la corrosion d'une ou plusieurs manières [10] :

- Effet direct sur la vitesse de réaction anodique ou cathodique.
- Modifier la résistance des films métalliques par le métabolisme ou leurs produits.
- Création de milieux corrosifs.
- Croissance et multiplication des micro-organismes avec création des cellules électrochimiques à la surface des métaux.



Figure I.16 : Effet de bactéries sur la corrosion d'un acier.

I.3/La protection contre la corrosion

De la conception des équipements à l'entretien courant, la lutte contre la corrosion doit toujours être une priorité. Bien que la méthode à utiliser varie et dépend en grande partie du cas d'utilisation spécifique, les objectifs recherchés sont les mêmes : empêcher la dégradation du dispositif en empêchant l'apparition de réactions électrochimiques qui conduisent à la dissolution pour prolonger sa durée de vie et l'attaque du métal c'est-à-dire réduire voire annuler le flux d'électrons de l'anode vers la cathode [21].

I.3 .1.Mesures préventives

La protection contre la corrosion doit commencer dès la phase de planification. De nombreux problèmes de corrosion peuvent être évités sans frais supplémentaires en prenant des mesures préventives au bon moment [6].

a. Prévention par un choix judicieux des matériaux

En agissant sur un choix judicieux des matériaux, il sera possible de lutter contre les risques de corrosion. Le choix des matériaux doit tenir compte des facteurs suivants :

- zone appliquée ;
- Nature et le niveau des contraintes mécaniques et thermiques ;
- méthode de traitement choisie ;
- Prix et disponibilité des matériaux [5].

b. Prévention par uniforme adaptée dépièces

En donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, les risques de corrosion peuvent être réduits, ce qui peut affecter notablement leur durée de vie [22].

I. 3.2. Les moyens de protection contre la corrosion

La corrosion étant provoquée par l'action de deux partenaires, un métal ou alliage d'une part et une solution d'autre part, ces effets peuvent être contrôlés par :

- Revêtement de protection ;
- Protection électrochimique ;
- Protection avec des inhibiteurs de corrosion [5].
- Protection par modification de l'état électrique du système

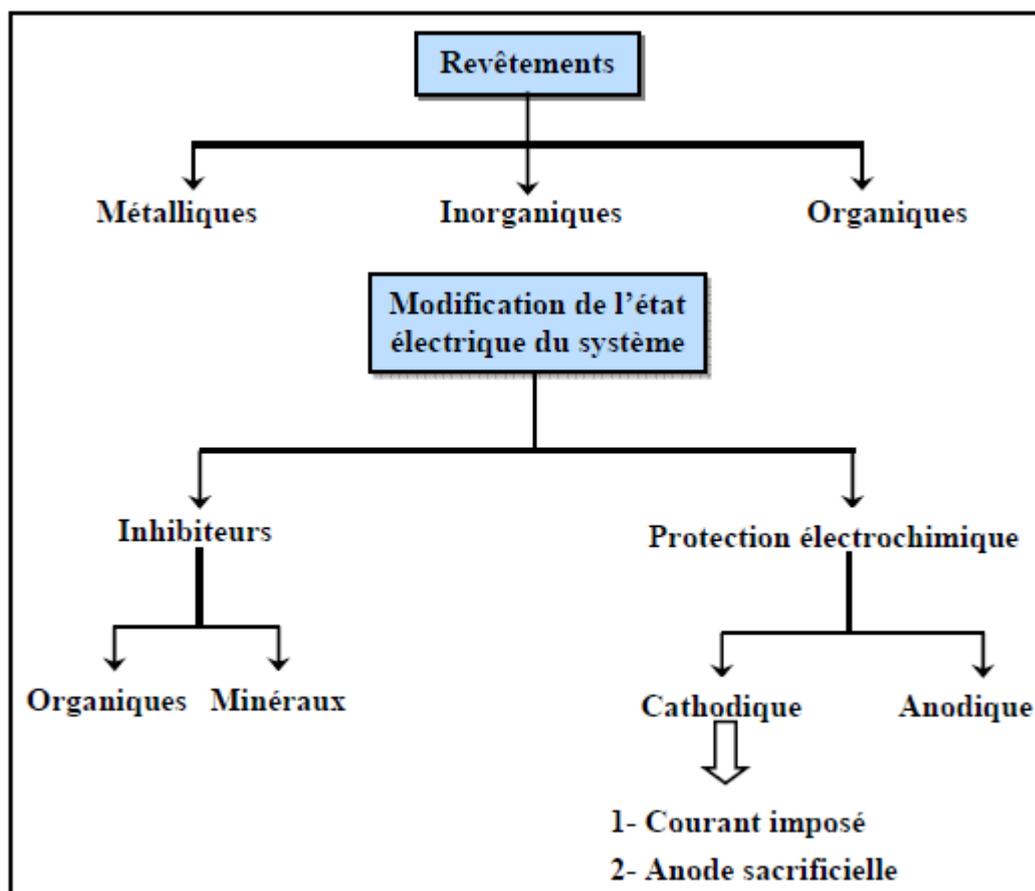


Figure I.17 : Les moyens de protection contre la corrosion [3].

I.3.2.1. Protection par revêtements

Afin d'éviter les réactions anodiques et cathodiques, un revêtement est utilisé pour isoler le métal du milieu corrosif, qui peut être :

- Des revêtements métalliques (anodiques ou cathodiques)
- Des revêtements inorganique non métalliques (peintures, matières plastiques,...)
- Des revêtements organiques [23].

a. Protection par revêtement métallique

Les revêtements métalliques sont souvent utilisés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, et ils peuvent également être appliqués sur d'autres substrats. Comme le cuivre et/ou le laiton, en plus de leurs propriétés anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome.

Il existe deux types de revêtements métalliques en fonction de leur comportement :

-Revêtements nobles ou cathodiques ;

-Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels [5].

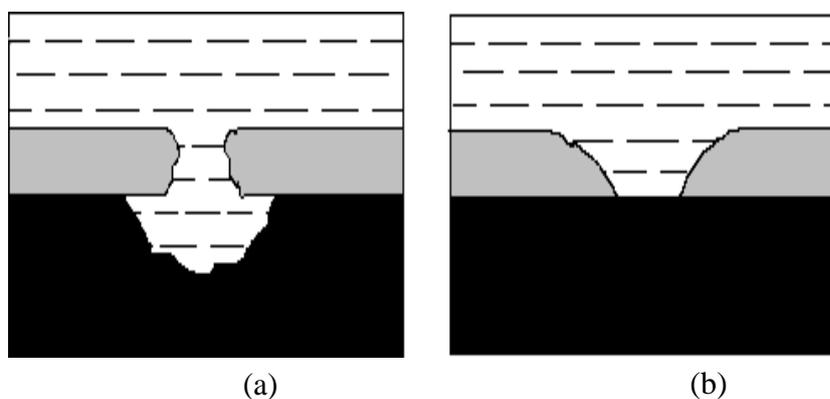


Figure I.18 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a) et moins nobles (b) que le substrat [1].

a.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal protégé n'a pas la même valeur que le revêtement. Par exemple, c'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier (Figure I.19). En cas de défauts de revêtement, les piles formées peuvent provoquer une perforation rapide du métal de base, qui

peut se corroder de manière locale et agir comme une anode. Les revêtements qui sont plus chers que le substrat ne doivent pas donc contenir aucun défaut (figure I.19) [5].

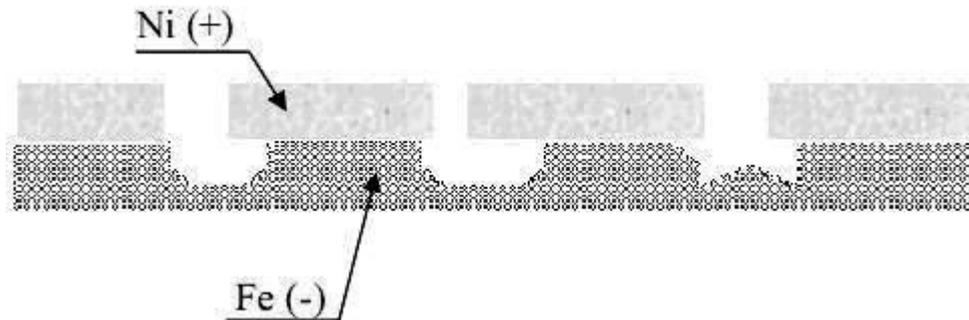


Figure I.19: Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [5].

a.2.Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, comme c'est le cas avec le processus de galvanisation (revêtement de zinc) (Figure I.20). Au lieu de cela, le dépôt agit comme une anode et se détériore, tandis que la matrice cathodique reste protégée. Dans ces circonstances, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur, ce qui implique généralement d'augmenter l'épaisseur du revêtement [5].

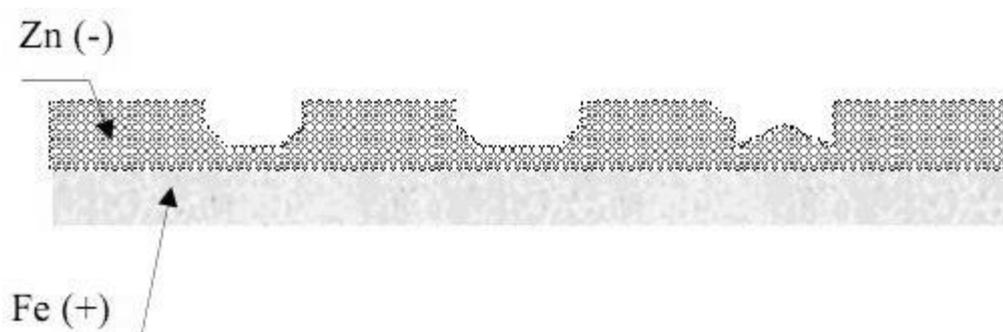


Figure I.20:Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [5].

b. Revêtements inorganiques non métalliques

Il existe deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

b.1.Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par la réaction du métal avec le milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches de conversion se différencient selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- Anodisation,
- Phosphatation,
- Sulfuration,
- Chromatation.

b.2.Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques indépendants du substrat [1].

c. Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le support, et ils se répartissent en trois catégories [24] :

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymères,
- Peintures et vernis.

I.3.2.2. Protection par modification de l'état électrique du système

a. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. En général, les inhibiteurs doivent :

- Réduit la vitesse de corrosion des métaux sans affecter leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur résistance mécanique.
- Stable en présence des autres composants du milieu, notamment des agents oxydants.
- Stable à température de fonctionnement.
- Efficace à faible concentration.

- Conforme aux normes non toxiques.
- Bonne qualité et petit prix.

Les inhibiteurs peuvent être classés de la manière suivante :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel [25].

b. Protection par électrochimique

Afin de protéger électrochimiquement un métal, son potentiel doit être changé pour une utilisation dans les zones immunitaires ou passives (diagramme de Pourbaix) : C'est ce qu'on appelle la protection cathodique ou anodique.

b.1. Protection cathodique

La protection cathodique est peut-être la plus importante de toutes. La corrosion est contrôlée en appliquant un courant électrique. La corrosion peut être réduite à presque zéro et la surface métallique peut rester dans le milieu corrosif indéfiniment sans détérioration.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger des métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium qui ne se corroderont pas dans tous les sols et dans presque tous les milieux aqueux.

b.2. Protection anodique

Certains métaux comme le fer et les aciers inoxydables peuvent également être protégés efficacement en les utilisant comme anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif. La protection anodique a été appliquée dans la protection des réservoirs de stockage qui contiennent notamment de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides.

b.3. Protection par anode sacrificielle

Elle correspond à l'intégration de métaux plus corrosifs (Al, Mg, Zn, etc.) dans la structure de contact avec métal à protéger. Le courant de protection I_{protec} est fixé par l'intersection des lignes cathode de métal et anode d'anode. Les anodes sont régulièrement consommées et remplacées (coques de bateaux, chauffe-eau, etc.) [26].

I.4/ Inhibiteurs de corrosion

I.4.1.Définition

La National Society of Corrosion Engineers (NACE) définit un inhibiteur de corrosion comme suit : "Un inhibiteur de corrosion est un produit chimique qui, lorsqu'il est ajouté à l'environnement à de faibles concentrations, est efficace pour examiner, réduire ou empêcher l'interaction des métaux avec l'environnement. Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée à faible concentration à un environnement corrosif, ralentit ou arrête le processus de corrosion des métaux en contact avec cet environnement » [27].

Cependant, cette définition évite de traiter comme inhibiteurs les additifs qui satisfont la deuxième condition (réduction de la vitesse de corrosion) mais pas la première (par exemple, ajustement du pH par ajout d'une base ou d'un acide ne constitue pas un moyen). A l'inverse, certains composés qui devraient être strictement exclus de la définition peuvent être considérés comme des inhibiteurs (additifs appauvrissant en oxygène piègeurs) [28].

Enfin, le sens donné au terme inhibiteur par la définition interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée par trop de sémantique comme un ralentissement quelconque du processus de corrosion d'un métal corrosion d'un métal (exemple de l'ajout d'un élément dans le métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition de l'inox) [39].

I.4.2.Propriétés des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion doivent réduire la vitesse de corrosion des métaux tout en conservant les propriétés physico-chimiques de ces derniers. Non seulement il doit rester stable en présence d'autres composants du milieu, mais il ne doit pas affecter la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Si l'inhibiteur est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, alors il faut le considérer comme tel. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance de base des équipements) ou plus communément une protection temporaire, pendant les périodes où les pièces sont particulièrement sensibles à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.), et même lorsque les pièces sont corrodées et soumises à des sollicitations très sévères [30].

I.4.3. Utilisations industrielles courantes

S'il est théoriquement envisageable de les utiliser dans la plupart des situations corrosives (la principale limitation est que le volume du milieu corrosif est trop important ou que des additifs ne peuvent pas y être incorporés), il existe plusieurs domaines d'application traditionnels des inhibiteurs.

- Traitement des eaux (eau sanitaire, eau de procès industriel, eau de chaudière, etc.) ;
- Industrie pétrolière : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est indispensable pour protéger les installations à tous les stades de l'industrie ;
- Protection temporaire des métaux, soit lors du décapage, des installations de nettoyage ou lors du stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation dans les huiles et graisses pour la protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- Industrie des revêtements métalliques utilisant des inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs dans l'industrie du revêtement métallique sont des additifs qui assurent la protection contre la corrosion des métaux [31].

I.4.4. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classification des inhibiteurs qui se distinguent des uns des autres de diverses manières :

- Formulation du produit (inhibiteur organique ou minéral).
- Mécanisme d'action électrochimique (inhibiteur cathodique ; anodique ou hybride). Mécanisme interraciaux et principes d'action (adsorption et/ou film) [32].

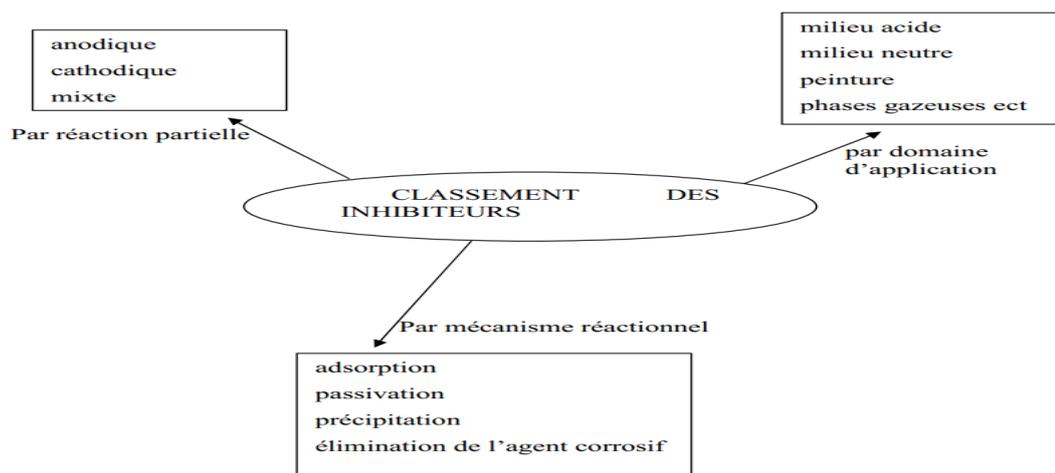


Figure I.21 : Classement des inhibiteurs de corrosion [8].

I.4.4.1. La nature des molécules de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée aux inhibiteurs inorganiques principalement pour des raisons d'écotoxicité. Ces inhibiteurs organiques sont souvent constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [33]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [34] :

- ◇ Amino (-NH₂),
- ◇ Thiol (-SH),
- ◇ Radical hydroxyle (-OH),
- ◇ Carboxyle (-COOH).

b) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont le plus souvent utilisés à proximité du pH neutre, même en milieu alcalin, rarement observé en milieu acide. Les produits se dissocient en solution, ce sont leurs produits de dissociation qui assurent le phénomène d'inhibition (anionique ou cationique).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{4-n} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates. Les cations sont principalement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [34].

I.4.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires données dans la figure I.22. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas [26].

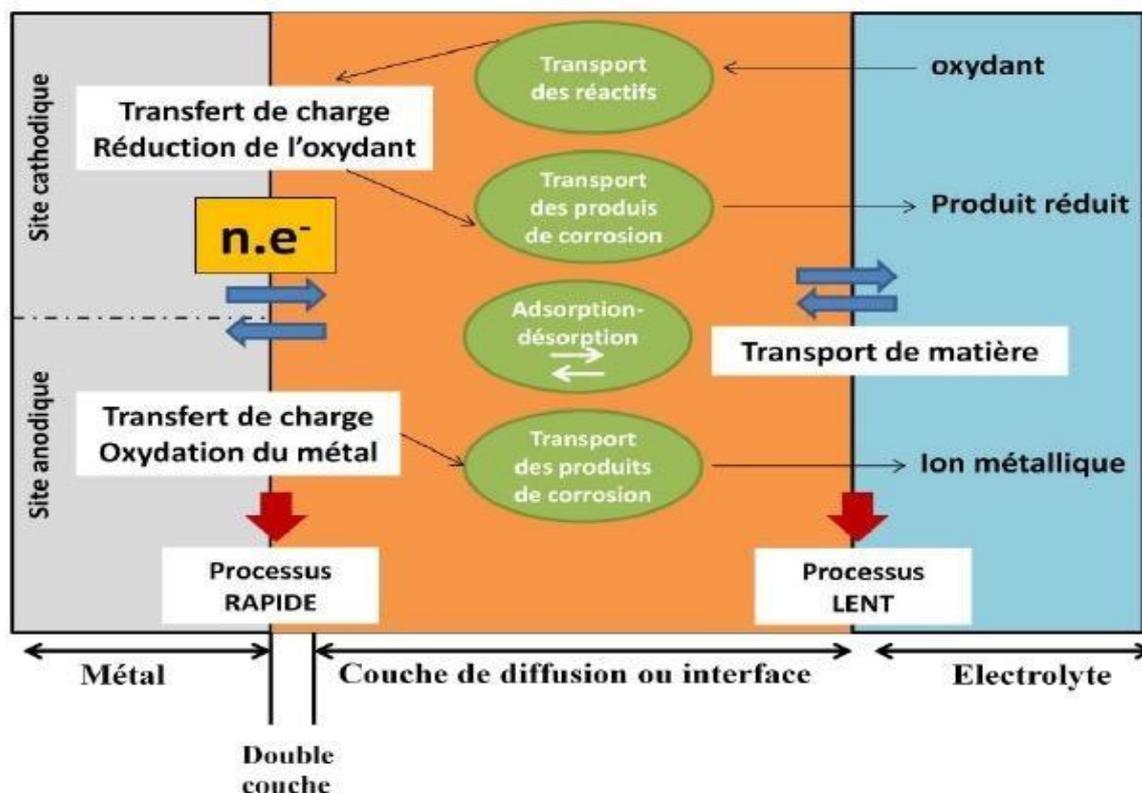


Figure I.22 : Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide [26].

a. Mécanismes d'action électrochimique

Parmi les classifications liées au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant l'un ou l'autre des sites anodique (site d'oxydation du métal) ou site cathodique (site du métal [32]).

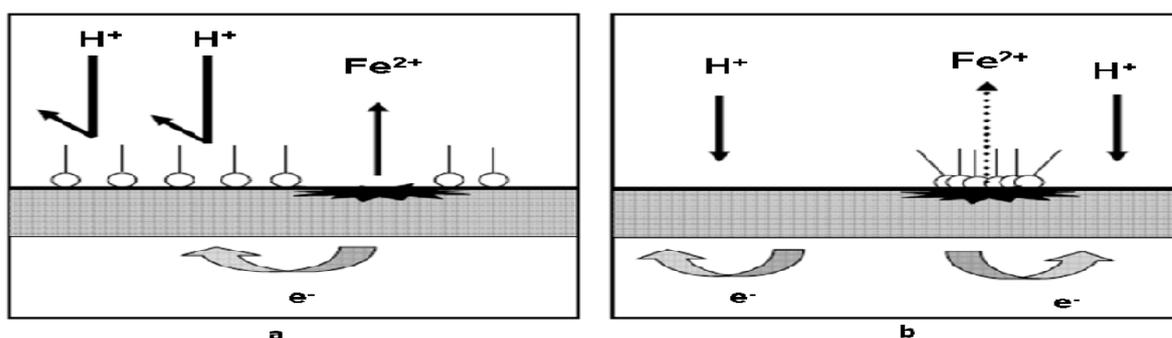


Figure I.23 : Mécanisme d'action électrochimique a) blocage des sites cathodiques
b) blocage des sites anodiques [32].

a.1. Inhibiteurs anodiques

Ils agissent sur les sites anodiques microscopiques en réduisant la densité du flux partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par grattage ou dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film protecteur, les parties exposées se corroderont dans des piqûres profondes. Par conséquent, ils sont classés comme inhibiteurs dangereux tels que : les orthophosphates, les nitrites et les silicates [35].

a.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques induisent une augmentation de la surtension cathodique, provoquant ainsi une diminution du potentiel de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas de risque de corrosion localisée. Ces inhibiteurs conduisent souvent à la précipitation des sels et des hydroxydes du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les surfaces cathodiques [36].

a.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les sites anodiques et cathodiques. Ils peuvent

diminuer le taux de corrosion sans modifier le potentiel de corrosion. Généralement ils agissent sur les surfaces en contact avec l'acier par adsorption externe de l'inhibiteur, formant ainsi une fine couche protectrice. Les groupes hydrophobes avec des groupes polaires tels que N, S, OH sont efficaces. Ils sont composés de polymères organiques tels que les amines et les alcools aminés [37].

Les trois types d'inhibiteur (cathodique, anodique, mixte) selon le déplacement de potentiels sont montrés dans la figure I.24 [30].

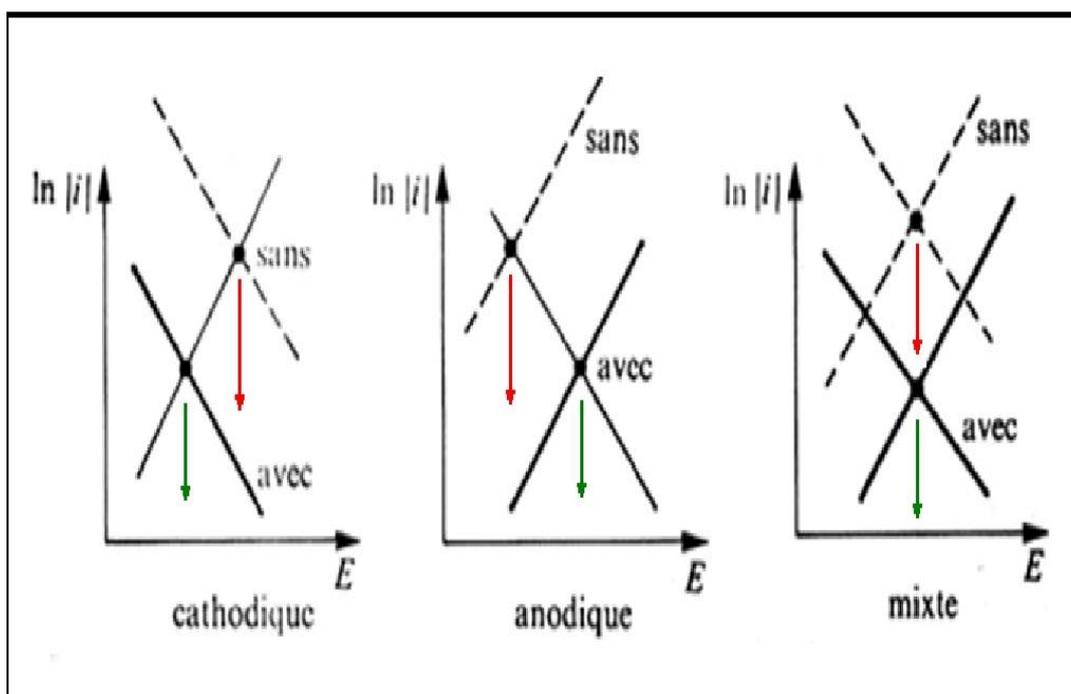


Figure I.24 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [30].

b. Mécanismes d'action interfaciale

Cette autre façon de classer les inhibiteurs les distingue en fonction de la façon dont ils se fixent à la surface métallique. Inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" dits "d'interface". Le premier s'observe dans les milieux acides et agit par adsorption sur les surfaces métalliques pour former des films unidimensionnels ou 2D de molécules, tandis que le second est spécifique aux milieux neutres ou basiques, formant des solutés intégrés substrat de film tridimensionnel [38].

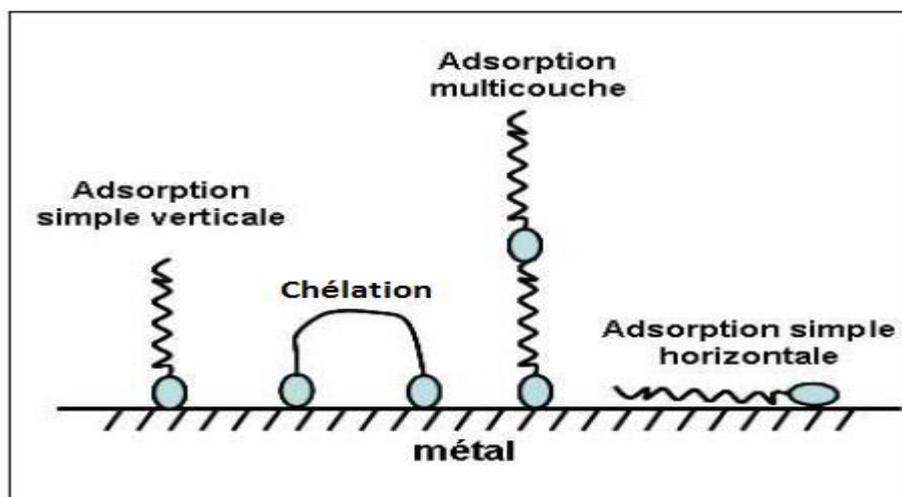


Figure I.25 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [38].

➤ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est composée d'atomes qui ne satisfont pas toutes les liaisons chimiques. Cette zone aura alors tendance à combler cette lacune en piégeant atomes et molécules près. On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée physisorption, préserve l'identité des molécules adsorbantes ; on distingue alors trois types de forces :

- Les forces décentralisées (Vander Waals, Londres),
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène formées par des groupements hydroxyle ou amine.

En revanche, la chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, créant une forme des liaisons chimiques plus stables car elles sont basées sur l'énergie de liaison plus importante. La grande majorité des électrons proviennent du dédoublement des paires de molécules inhibitrices telles que O, N, S, P, ... (tous ces atomes peuvent se distinguer des autres de par leur grande électronégativité).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique

d'autre part. Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [39-40].

➤ **Formation d'un film tridimensionnel**

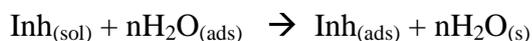
Cette forme d'inhibition, connue sous le nom d'inhibition d'interphase, traduit la formation d'un film mince tridimensionnel entre le substrat de corrosion et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase s'adsorbent non seulement à l'interface (métal/oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais intègre également une barrière (formant un complexe). Les molécules d'inhibiteur d'interphase forment un réseau homogène et dense avec une bonne stabilité et une faible porosité [41].

I.4.4 .3 .Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules organiques. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption sur la surface métallique, avant même d'intervenir dans le processus de réaction de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau sont adsorbées sur les surfaces métalliques en raison de leur polarité. Par conséquent, les inhibiteurs organiques doivent déplacer les molécules d'eau adsorbées avant l'adsorption (Fig. 16) [42] [43].

L'adsorption des composés organiques inhibiteurs sur les surfaces métalliques peut être décrite par les réactions suivantes :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées de la surface par molécule organique adsorbée. Le nombre (n) est indépendant du revêtement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à l'eau.

L'adsorption des molécules organiques se produit en raison des forces d'interaction entre les surfaces métalliques, qui sont plus fortes que les interactions entre le métal et les molécules d'eau [6].

I.4.4.4. Inhibition en milieu neutre

La corrosion neutre est généralement causée par l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique).

En variante, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction [44].

a. Inhibition par passivation

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

b. Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3) et les organophosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [44].

I.4/ Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion sont la méthode la plus récente de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. L'originalité de cette méthode est que le traitement anticorrosion n'est pas réalisé sur le métal lui-même, mais sur le milieu corrosif [36]. Les molécules inhibitrices peuvent agir selon différents mécanismes leur conférant des propriétés inhibitrices selon le milieu étudié [34].

Références bibliographiques

- [1] Belloufi, Abderrahim. « Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à différents pH, en Présence de $ZnCl_2$ ». Thèse de doctorat. Université de Batna 2, (2010).
- [2] Hamani, H. Synthèse, «caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff». Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. (2015).
- [3] Nihed, Benothmane Aicha, and Fetatnia Amira. "Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extrait de feuilles de fenouil (EFF)", Thèse de doctorat. Université de Guelma (2020).
- [4] B. Normad, B. Balland . «Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique » presses polytechniques, (2004).
- [5] Ghilani, Laala. «Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier XC45». Thèse de doctorat. Université de Batna 2, (2008).
- [6] Landolt, Dieter. « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Vol. 12. PPUR presses polytechniques, (2003).
- [7] O. Belahssen, « Comportement à la corrosion électrochimique de l'acier 32CrMoV13 nitruré par procédé plasma » mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [8] Ahmed, Rahal. "Utilisation d'un inhibiteur de corrosion à base de plante pour l'acier au carbone en milieu acide." Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- [9] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", Edit. McGraw-hill book, New York, (1986).
- [10] J.J. Lamoureux, «Précis de corrosion», Editions MASSON, (1994).
- [11] «Corrosion et protections», Université du Sud Toulon-Var - Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var, (2020).
- [12] F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas, « La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites», Edit. Paris, (2001).
- [13] Bakouri, H.E., «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique». Thèse de doctorat, Université Mohammed1, Oujda (2000).

- [14] Khireche, Soraya. «Elaboration et étude de la corrosion des alliages AL-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3% en poids de NaCl» Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).
- [15] <https://www.swagelok.com/fr/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types#crevice>.
- [16] Béranger, Gérard, and Jean-Louis Crolet. « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages ». Ed. Techniques Ingénieur, (1998).
- [17] Boucherit, Lamia. «Effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de Schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M». Thèse de doctorat. Université de Setif1, (2018).
- [18] <https://techautoalgerie.wordpress.com/2012/07/04/quelles-sont-les-reactions-chimiques-de-la-corrosion-des-carrosseries-en-acier>.
- [19] Flick, Ernest W. "Industrial Surfactants: An Industrial Guide". William Andrew, (1993).
- [20] Trabanelli, Giordano, and Vittorio Carassiti. "Mechanism and phenomenology of organic inhibitors." *Advances in corrosion science and technology*. Springer, Boston, MA, (1970). 147-228.
- [21] J.P. Baïlon, J. M. Dorlot, "Des matériaux", 3^{ème} édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002).
- [22] Nebbar, Mohamed Chaouki. «Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion». Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2010).
- [23] Recueil Normes, A. Cefracor, « Protection contre la corrosion, tome 2, revêtement métallique et traitement de surface », 7 Edit, (1999).
- [24] E. W. Skerray, L. L. Shreir, "Corrosion", Newnes Butterworth , London, (1976).
- [25] Lebrini, Mounim. «Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide». Thèse de doctorat. Lille 1, (2005).
- [26] Larabi, O. "Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif." Thèse de doctorat. Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, (2017).
- [27] Norman, E. H. "NACE glossaires of corrosion terms." *Matériels Protection* 4.1 (1965): 79.

- [28] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [29] Faustin, Milcard. «Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)». Thèse de doctorat. Antilles-Guyane, (2013).
- [30] Bommersbach, Pascale. "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques." PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne (2005).
- [31] Ismail, Boukrioua, and Benslim. Naoui. «Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5 M». Thèse de doctorat. Université de Djelfa (2014).
- [32] Ladouani, Brahim. "Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène.", Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [33] Béranger, H. Mazille, « Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux », Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [34] Fiala, Abdelali. "Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leurs effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition. Application à la protection du cuivre en milieux acides" Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [35] Dob Karima, «Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux», Thèse de doctorat. Université 20 Août 1955 Skikda, (2018).
- [36] Chakri, Sara. «Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique». Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2015).
- [37] Saadoune, Souhila. «Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction». Thèse de doctorat. Université de Setif, (2018).
- [38] Faustin, Milcard. «Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)». Thèse de doctorat. Antilles-Guyane, (2013).
- [40] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, «Electrochimie Synthèse et

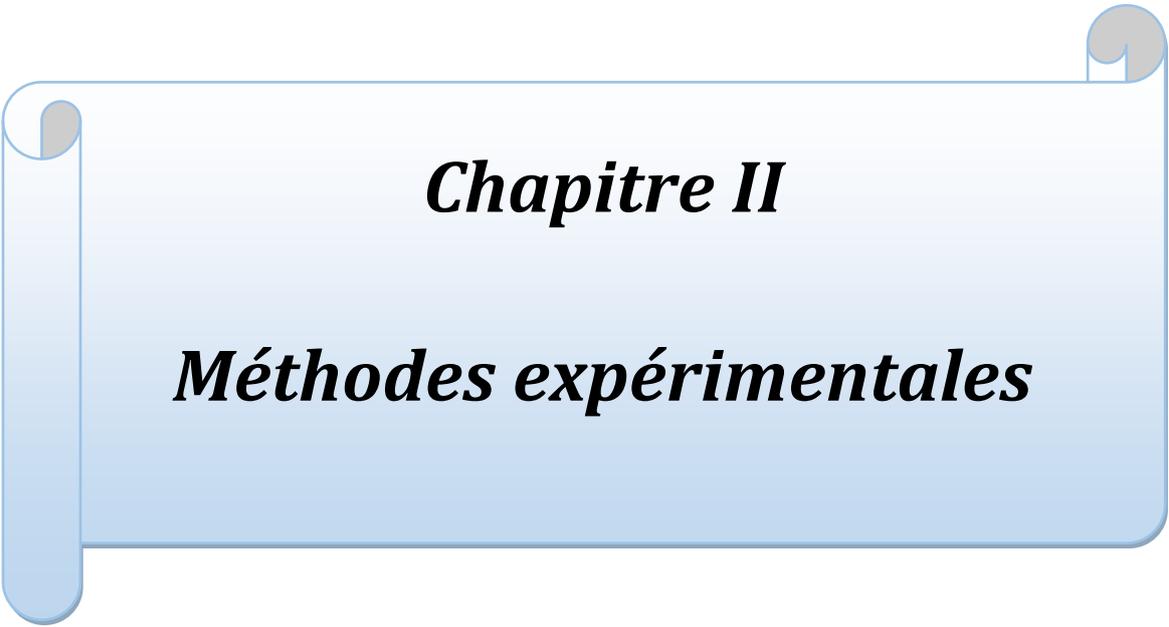
caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides». Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (1998).

[41] Bénard, J., et al. « Métallurgie Générale », Masson et Cie. Editeurs, Paris VI (1969): 49-52.

[42] JO'M, Bockris, E. Gileadi, and K. Müller. "A molecular theory of the charge dependence of competitive adsorption." *Electrochimica Acta* 12.9 (1967): 1301-1321

[43] Li, Xianghong, et al. "Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution." *Corrosion Science* 51.3 (2009): 620-634.

[44] Manaa, Sara, and Khaoula Settou. «La synergie des sels phosphonim contre la corrosion». Thèse de doctorat. Ghardaïa, (2019).



Chapitre II

Méthodes expérimentales

II.1.Introduction

Plusieurs études ont été menées sur le pouvoir inhibiteur de corrosion des composés organiques contenant de l'azote et/ou du soufre sur l'acier en milieu acide [1-2].

Dans notre étude, les techniques de perte de masse par corrosion ont été utilisées pour déterminer l'effet du temps d'immersion, de l'acidité de la solution corrosive, de la température ainsi que la concentration de l'inhibiteur EDTA.

Pour comprendre le mécanisme d'inhibition et le mode d'action de l'inhibiteur testé, l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique a été examinée par microscopie AFM (Atomique Force Microscopy) et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Matériau et l'inhibiteur utilisé

II.2.1.L'acier XC48

L'acier XC48 est un acier au carbone (0,5-0,52% de carbone, 0,5-0,8% de Manganèse). Acier de bonne usinabilité, soudabilité médiocre, possédant de bonnes caractéristiques mécanique (Remax 660MPa, Remin 375MPa), une bonne résistance aux chocs et une bonne aptitude aux traitements thermiques [3].

-Composition chimique en %

Elément	%
C	0,52 - 0,50
S	≤ 0,035
Mn	0,50 - 0,80
P	≤ 0,035
Si	0,40 maxi

-Propriétés

Acier carbone à teneur plus élevée que pour les aciers C35 et C40, utilisé en mécanique générale de par sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques. Apte aux traitements thermiques : ex. à l'huile 820 - 860°C [4].

-Domaines d'application

L'acier XC48 est utilisé en mécanique générale : bonne usinabilité et excellentes caractéristiques mécaniques, idéal pour les pièces soumises aux chocs et nécessitant une bonne résistance (axes, engrenages, vis sans fin, paliers, pignons, boulonnerie, forge).

Application : Plaque et carcasses de moules matières plastiques à faible niveau de résistance mécanique [5].

II.2.2.L'inhibiteur EDTA

Le sel disodique dihydraté (Disodium éthylène diamine tétra acétate dihydrate) EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8, 2H_2O$) est utilisé dans plusieurs procédés industriels et entre dans la formulation de nombreux produits. Sa structure chimique est présentée dans la Figure II.1. C'est un agent complexant type poly-carboxylates (-COO-R-COO-), il peut se fixer à la surface métallique à l'aide de l'anion (-COO-) [6].

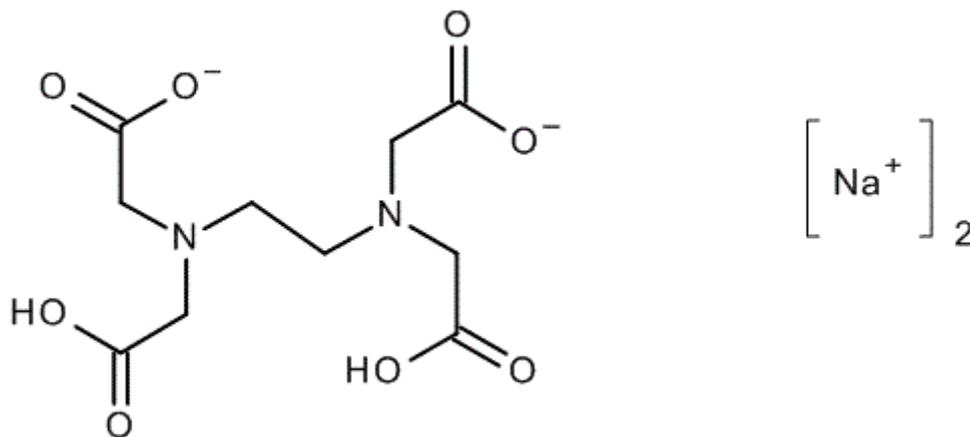


Figure II.1 : Structure chimique de l'inhibiteur EDTA.

II.3.Méthode gravimétrique

C'est une des plus anciennes techniques d'étude de la corrosion. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle est basée sur l'immersion d'un coupon métallique dans le milieu d'essai. Après une période de temps prédéterminée, il est retiré, rincé, séché et enfin pesé [7].

Dans le présent travail les échantillons d'acier, préalablement préparés et pesés ont été immergés dans le milieu HCl en absence et en présence de l'inhibiteur EDTA. Après un

temps d'immersion choisi, les pièces d'acier sont retirées, lavées avec l'eau distillée, séchées et pesées à nouveau. La température est maintenue grâce à un bain thermostaté.

La méthode gravimétrique est utilisée pour étudier l'effet de la concentration d'inhibiteur, de la température et du temps d'immersion :

- Effet du temps d'immersion
- Effet du pH
- Effet de la température
- Effets de la concentration de l'inhibiteur

II.4. Préparation des solutions

II.4.1. Préparation de la solution de HCl 1 M

La solution d'acide chlorhydrique HCl 1 M a été préparée en prélevant 82 ml de HCl concentré 37 % de densité 1,2 et en complétant le volume à 1000 ml avec de l'eau distillée, en stockant la solution obtenue dans une fiole jaugée. Cette solution est utilisée comme solvant de notre inhibiteur.

II.4.2. Préparation de la solution mère d'inhibiteur (10^{-3} M)

La solution mère d'inhibiteur EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8, 2H_2O$) (10^{-3} M) a été préparée en dissolvant 0.037 g de EDTA dans une fiole de 100 ml et en complétant avec d'acide chlorhydrique HCl 1M. A partir de cette solution mère, nous avons préparé les solutions filles suivantes par dilution :

$$10^{-5} M ; 5 * 10^{-5} M ; 10^{-4} M ; 2.5 * 10^{-4} M ; 5 * 10^{-4} M ; 7.5 * 10^{-4} M ; 10^{-3} M.$$

II.5. Le matériel et les étapes utilisées pour l'étude de la perte de masse

Les étapes de préparation sont les suivantes :

- **Polissage mécanique** : Un polissage préliminaire des échantillons d'acier XC48 est en général réalisé mécaniquement par une polisseuse mécanique (Figure II.3) avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (du grain 400 jusqu'à 1200) (Figure II.2).

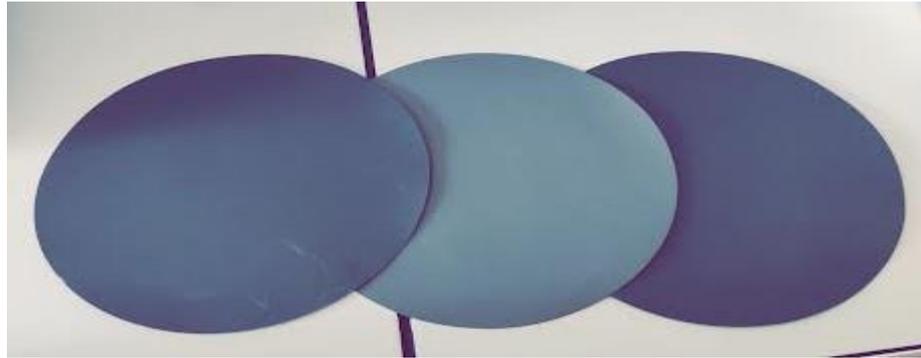


Figure II.2 : Papiers de polisseuse mécanique



Figure II.3: Polisseuse mécanique



Figure II.4 : Echantillon d'acier XC48 avant et après le polissage.

- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol, séchés et pesés avant chaque test.



Figure II.5 : séchage de l'échantillon

- Pour les mesures gravimétriques, nous avons testé l'acier XC48 sous forme de 9 pièces cylindriques de diamètre 30,0 mm et d'épaisseur 5,0 mm immergées en position inclinée dans des béchers couverts contenant 50 ml de solution d'acide chlorhydrique.



Figure II.6: Les 9 pièces immergées dans les béchers contenant la solution d'acide chlorhydrique et l'inhibiteur.



Figure II.7 : Echantillons immergés couverts avec un film en plastique

● **Bain thermostaté :** l'échantillon est placé dans un bain thermostaté ; le rôle du bain thermostaté est de maintenir la solution dans le bécher à une température voulue.

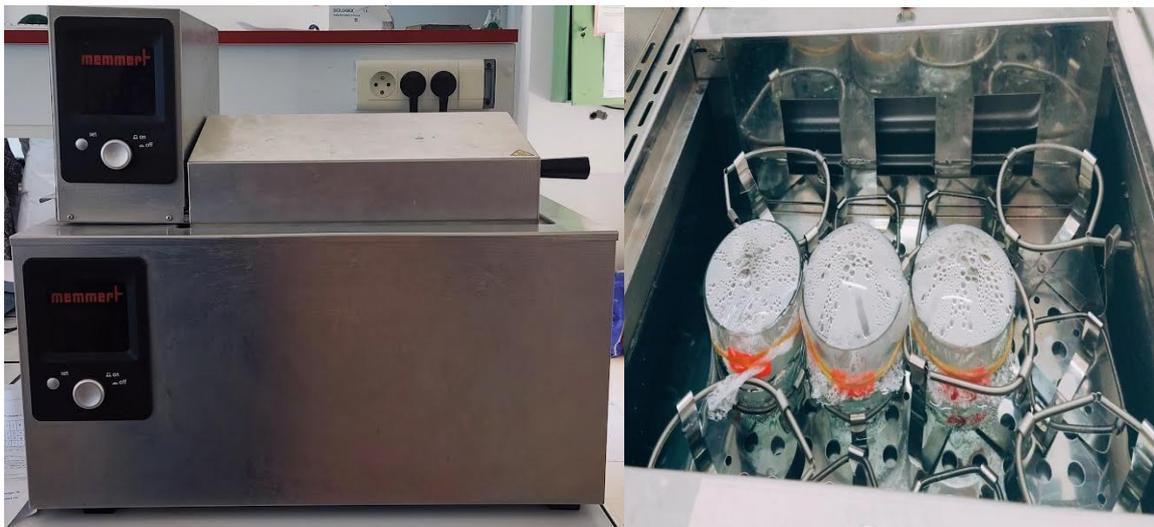


Figure II.8 : Bain thermostaté utilisé pour l'étude gravimétrique.

● a la fin du test, chaque échantillon est retiré, rincé à l'eau et à l'éthanol, pesé à nouveau et sa nouvelle masse est également inscrite dans un tableau.



Figure II.9 : Retrait des échantillons.

- **Balance analytique :** Elle permet de peser des échantillons d'acier XC48 avec une grande précision avant et après immersion dans des solutions corrosives pour calculer la perte de masse résultante. La balance analytique possède un paravent ou une chambre de pesée pour que les petits échantillons ne soient pas affectés par les courants d'air.

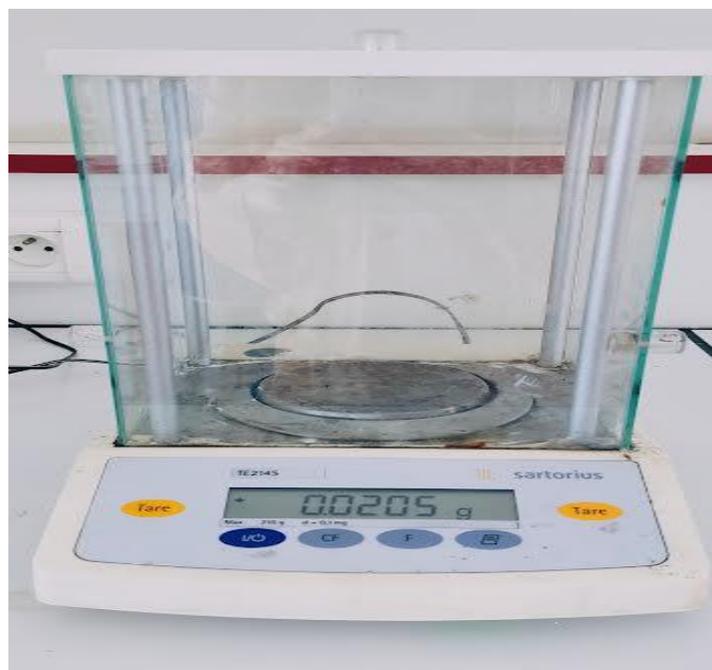


Figure II.10 : Balance analytique utilisée pour l'étude gravimétrique.

II.6. La technique de masse perdue

Le but de la mesure de la masse perdue est d'évaluer la vitesse de corrosion défini comme la perte de poids par unité de surface et de temps [8].

- La perte de masse est définie par :

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : Masse de l'échantillon avant immersion dans la solution corrosive en (g),

m_f : Masse de l'échantillon après immersion dans la solution corrosive en (g).

- La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par la relation (II.1) :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} \quad (\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (\text{II.1})$$

Où, Δm étant la perte de masse exprimée en g, t la durée du temps d'immersion en heure et S la surface de l'échantillon en cm^2 .

- L'efficacité inhibitrice EI (%) d'un composé est évaluée à partir de la relation suivante (II.2):

$$\text{EI}(\%) = \left(1 - \frac{V_{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}}\right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où, V_{corr} et V_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

- Le taux de recouvrement θ_i de la surface métallique est calculé à l'aide de la relation :

$$\theta_i = \frac{\text{EI}(\%)}{100} \quad (\text{II.3})$$

II.7. Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [9].

a. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, les énergies d'interaction sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et ont créé des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant Adsorbants [10,11]. Pour ce mode d'adsorption, les molécules adsorbées changent la structure et le réarrangement de la densité électronique entre les molécules adsorbées et la surface adsorbant. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide; La chimisorption est généralement irréversible [12].

b. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur un solide (adsorbant) est essentiellement réalisée par des forces d'interaction de surface moléculairement actives de type van der Waals, qui sont des forces attractives. L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption extrêmement faible (<10 kcal), une température basse et une bonne réversibilité ; c'est-à-dire que la désorption se produit lorsque la température augmente ou que la pression diminue [13].

c. Isothermes d'adsorption

Les composés organiques présentent un effet inhibiteur par l'adsorption sur la surface métallique, et certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Par conséquent différents auteurs utilisent les isothermes courantes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration d'inhibiteur [14] :

c.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose un nombre fixe de sites d'adsorption en surface. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [15]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption

non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) [16].

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (3)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = k C_{inh} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{k C_{inh}}{1+k C_{inh}} \quad (5)$$

Dans cette équation, k désigne le coefficient d'adsorption [15].

c.2 Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$k C_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta)-1}{1-\exp[-\alpha(1-\theta)]} \quad (6)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, k désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

c.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln [\theta/C(\theta-1)] = \ln K + 2a\theta \quad (7)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [16].

II.8. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique mesure l'aspérité d'un échantillon en utilisant les forces atomique entre la pointe et l'échantillon. Pour réaliser la mesure, l'utilisateur déplace le cantilever, doté d'une pointe (sonde) à son extrémité, à proximité de la surface d'un échantillon à une distance de plusieurs nanomètres. De façon à maintenir une force constante entre la pointe et l'échantillon (une déformation constante du cantilever), le microscope à force atomique fournit un retour au scanner piézoélectrique pendant le balayage.

Le déplacement fourni en retour au scanner piézoélectrique est mesuré pour obtenir le déplacement dans l'axe z, qui est la structure de la surface. Une façon habituelle de mesurer le déplacement du scanner piézoélectrique consiste à adopter la méthode du levier optique, dans laquelle un faisceau laser est émis sur le côté postérieur du cantilever et le faisceau réfléchi est détecté par des diodes photoélectriques à quatre segments (ou deux segments) [17].

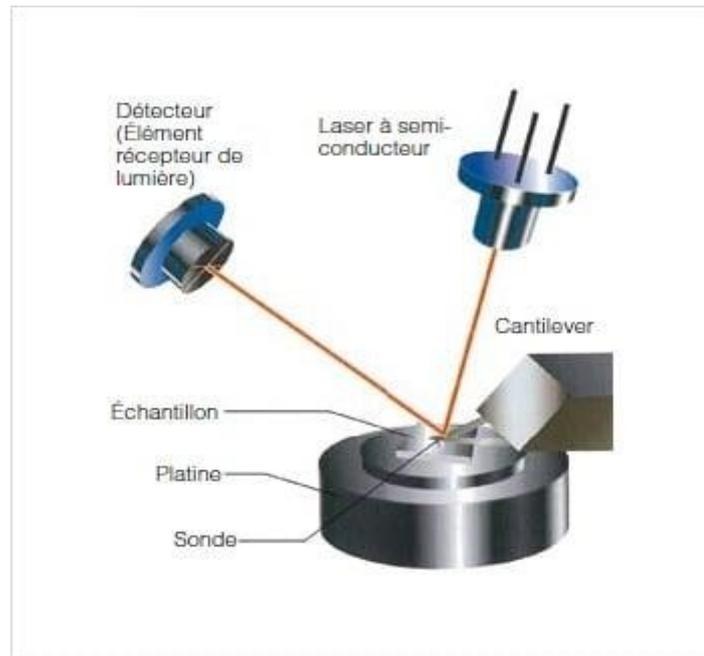


Figure II.11 : Microscope à force atomique (AFM) [17].

II.8. 1. Principe de base

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes superficiels d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke.

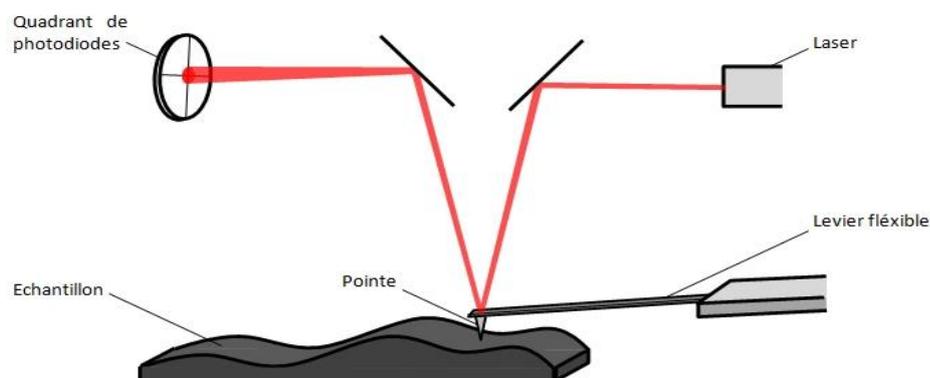


Figure II.12 : Les principaux éléments d'un microscope à force atomique [17].

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon (Figure II.11) [18].

II.8. 2. Appareillage

Les microscopes à force atomique sont composés de 3 parties principales

a. Le levier et la pointe

Le levier de l'AFM est une pièce flexible sur laquelle est fixée la pointe d'analyse et dont la face supérieure permet de réfléchir le faisceau laser vers le détecteur. La pointe est la partie de l'appareil en contact permanent ou périodique avec l'échantillon. La résolution du microscope dépend principalement de la taille de l'apex nanométrique de la pointe. Plus l'apex sera petit, plus la résolution sera élevée. En pratique, on obtient une résolution maximale quand la pointe est fonctionnalisée avec une molécule diatomique linéaire comme le monoxyde de carbone (CO), ce qui permet d'avoir un apex monoatomique (**Figure II.12**).

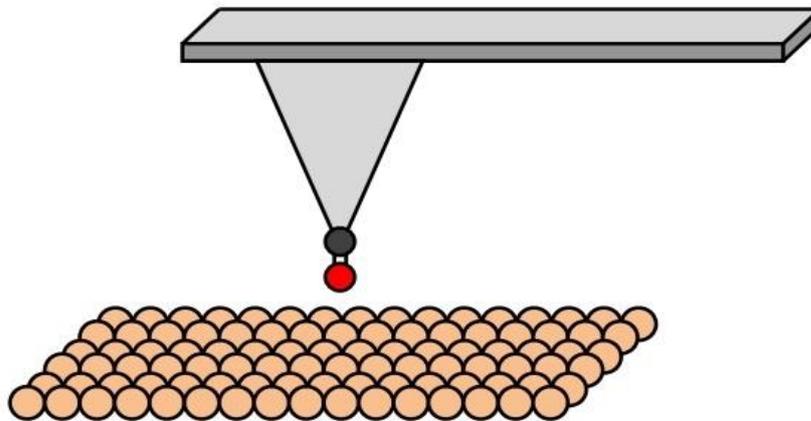


Figure II.13 : Pointe fonctionnalisée par du monoxyde de carbone CO[18].

La pointe est souvent en nitrure de silicium Si_3N_4 ou en silicium sous forme de pyramide (**Figure II.13**).

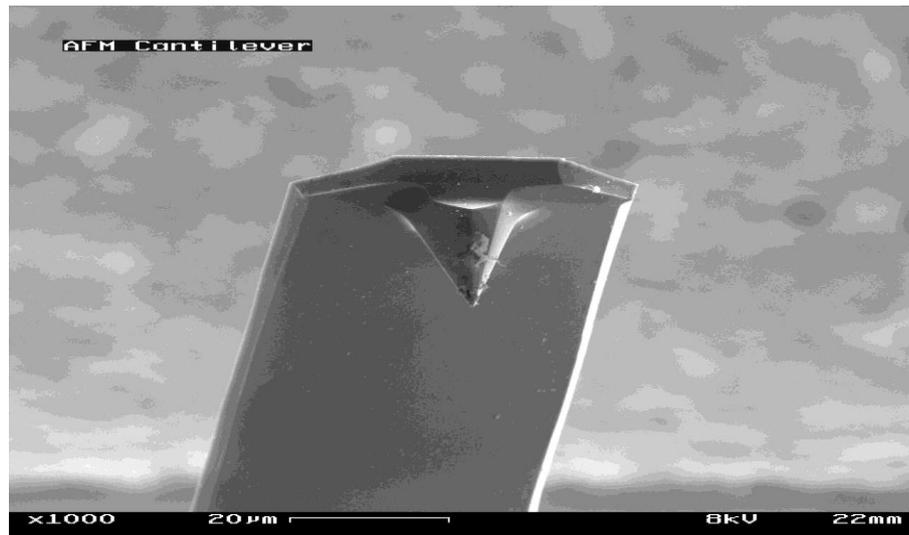


Figure II.14 : Pointe en Silicium [18].

b. Les tubes piézoélectriques

Un premier tube piézoélectrique permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Les céramiques piézoélectriques sont des matériaux qui se contractent ou s'étirent en présence d'un gradient de tension électrique. En pratique, quatre électrodes sont placées sur la surface extérieure du tube sur lequel est placé l'échantillon tandis qu'une électrode unique couvre l'intérieur (**Figure II.14**) : appliquer une tension sur une ou plusieurs électrodes entraîne la contraction ou l'étirement du tube, ce qui met en mouvement le support de l'échantillon (ou du levier). Les électrodes extérieures permettent les mouvements dans les directions xy, l'électrode interne le mouvement dans la direction z. En outre, un autre tube piézoélectrique permet les mouvements du levier. Tout comme la taille de l'apex nanométrique, la réponse mécanique du tube piézoélectrique à la contrainte de tension a une influence sur la résolution du microscope [18].

c. Le détecteur photodiode

Afin de pouvoir observer la déviation du levier et la traduire en signal, les AFM sont équipés de photodiodes sur lesquelles va se refléter le rayon laser.

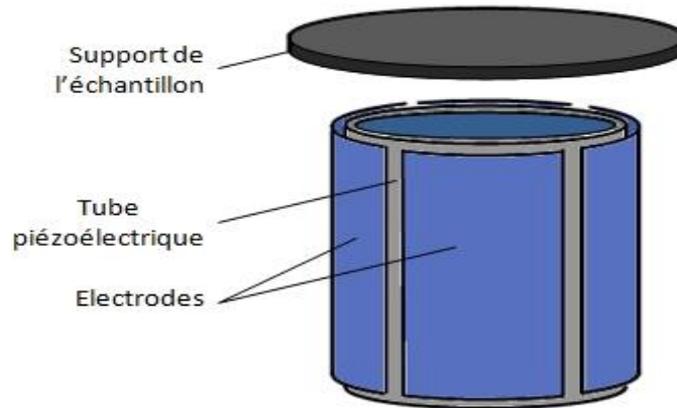


Figure II.15 : Vue éclatée d'un tube piézoélectrique [18].

II.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais Scanning Electron microscopy) est actuellement la technique la plus utilisée en topographie à l'échelle microscopique. Par exemple, il présente un avantage significatif par rapport à la microscopie optique en ce que l'image n'est pas affectée par la profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste en un faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon à analyser, et en réponse, le faisceau réémet certaines particules, qui sont analysées par différents détecteurs, de sorte qu'une image virtuelle de l'objet être observé peut être reconstruit grâce à la vue tridimensionnelle du microscope électronique à balayage de surface. Dans notre étude, la morphologie de surface d'échantillons d'acier doux en l'absence et en présence d'inhibiteurs a été étudiée par microscopie à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JEOL/JSM.



Figure II.16 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F.

II.9.1. Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) permet d'obtenir des images de presque toutes les surfaces des objets matériaux solides avec des échelles allant de la loupe (x10) au microscope électronique à transmission (x500 000). Électrons tirés par un canon à électrons.

La lentille utilise un faisceau électromagnétique fin pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon entraîne la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie qui sont amplifiés puis détectés et convertis en signaux électriques. Ce processus est effectué en chaque point de l'échantillon à travers un microscope à balayage. Tous les signaux peuvent reconstituer la typographie des échantillons et fournir des images en relief.

Les MEB classiques fonctionnent sous vide normal (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; les échantillons peuvent être volumineux, allant de quelques microns (particules) à environ 10 cm de diamètre et même plus (échantillons industriels). La préparation est généralement simple. Le MEB sous pression contrôlée (appelé ambient ou vide primaire) permet une observation sous un vide allant jusqu'à 30 mbar, il est ainsi possible d'examiner des échantillons humides ou huileux (échantillons biologiques), des isolants sans pré-métallisation (céramique, métaux corrodés), voire en présence de liquides. Équipés de détecteurs appropriés, les MEB permettent, entre autres, la microanalyse aux rayons X, l'analyse élémentaire locale [20].

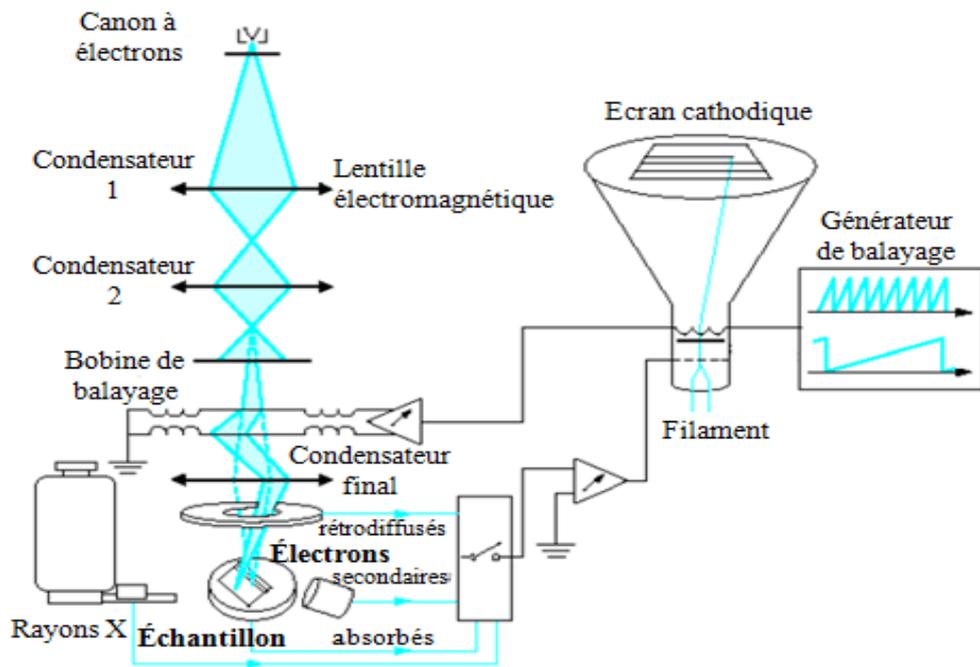


Figure II.17 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Références bibliographiques

- [1] Bentiss, F., M. Traisnel, and M. Lagrenee. «Influence of 2,5-bis (4 dimethyl amino phenyl)-1, 3, 4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media». *Journal of Applied Electrochemistry* 31.1 (2001): 41-48.
- [2] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent (1974).
- [3] <https://metals-industry.com/definition->
- [4] <http://www.metaux-detail.com/pdf/acier/xc48.pdf>
- [5] <https://www.otelo.be/catalogue/acier-xc48/otmt-1507100253156-skg.html>
- [6] O, Sebouai, «Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse: influence de la température», Thèse de doctorat. Université Aboubakr Belkaïd –Tlemcen (2017).
- [7] Derfouf-Talbi Houaria, «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M», Thèse de doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, (2019).
- [8] Belloufi, Abderrahim. «Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de $ZnCl_2$ ». These de doctorat. Université de Batna 2, (2010).
- [9] Selles, Chaouki, et al. «Green corrosion inhibitor: inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L for the corrosion of mild steel in 0.5M H_2SO_4 .» *J. Mater. Environ. Sci* 3.1 (2012): 206-219.
- [10] Khattri, S. D., and M. K. Singh. «Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption.» *Journal of hazardous materials* 167.1-3 (2009): 1089-1094.
- [11] Hamane, Djamila. «Adsorption des ions Pb^{2+} en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus». Thèse de doctorat. Alger, (2005).
- [12] Barghava, D. S. «Use of sawdust for the adsorption of heavy metals.» *Asian Environ* 9.4 (1987): 29-37.
- [13] Le page, Jean-François. « Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels ». Editions Technip, (1978).
- [14] Li, Xianghong, Shuduan Deng, and Hui Fu. «Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract.» *Corrosion Science* 62 (2012): 163-175.

[15] Dieter, Landolt; « Corrosion et chimie de surface des métaux » ; Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (1993).

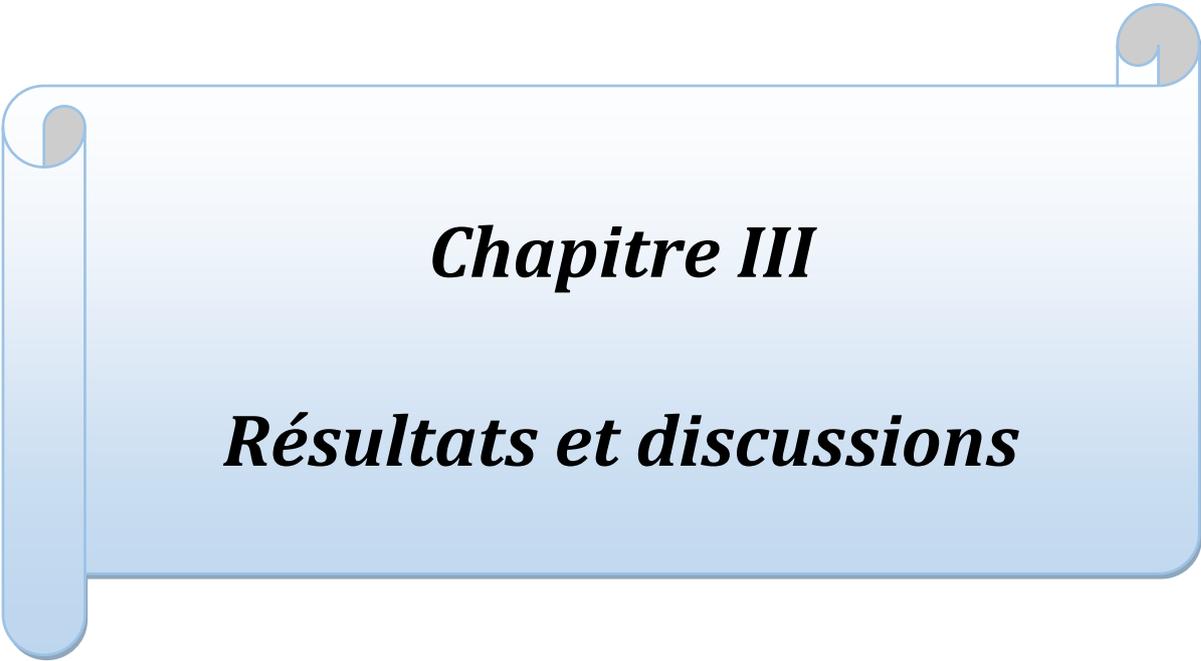
[16] Hamani Hanane, «Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff», Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas – Setif-1, (2015).

[17]<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/la-microscopie-a-force-atomique-pour-l-observation-de-molecules>

[18]<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Microscopie-electronique-a-balayage.html>

[19] Fiala, Abdelali. «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacétal de cétène», Thèse de doctorat. Université Mentouri-1 Constantine, (2018).

[20]https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-dun-microscope-electronique-a-balayage_fig5.



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1.Introduction

Dans cette étude, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'influence de l'EDTA (Disodium éthylène diamine tétra acétate dihydrate) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M par la méthode gravimétrique. L'étude de la corrosion est réalisée en mesurant la perte de masse après immersion d'un échantillon d'acier dans une solution d'acide chlorhydrique et se compose de deux parties principales : étude en absence de l'inhibiteur (milieu acide HCl seul) et en présence de l'inhibiteur (milieu acide HCl + EDTA). Notre étude comporte aussi le calcul des valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur ainsi que l'analyse de surface de l'acier XC48 par la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.Etude de la corrosion du XC48 en absence de l'inhibiteur (acide HCl seul)

La perte de masse par corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl est principalement déterminée par trois paramètres : le temps d'immersion, la concentration de l'acide et la température de la solution corrosive.

III.2.1. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs affectant la vitesse de corrosion de l'acier, nous avons cité le facteur du temps d'immersion. Nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M, à savoir 1h, 2h, 3h, 4h, 5h et 6h à 25°C. Le tableau 01 résume les résultats de l'étude de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction du temps.

Tableau 01 : Valeurs de la perte de masse (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1M à 25°C pour différents temps d'immersion.

Temps (h)	Δm_1 (mg)	Δm_2 (mg)	Δm_3 (mg)	Moyenne (mg)
1	22,0	26.1	20.2	22,7
2	26.4	38.7	30.8	31,9
3	37.2	42.5	40.3	40,0
4	38.5	48.9	52.7	46.7
5	64.2	52.9	58.4	58.5
6	79.6	65.6	72.8	72,6

A partir de ces résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe de la perte de masse par corrosion de l'acier XC48 (notée Δm_{moy}) en fonction de temps d'immersion.

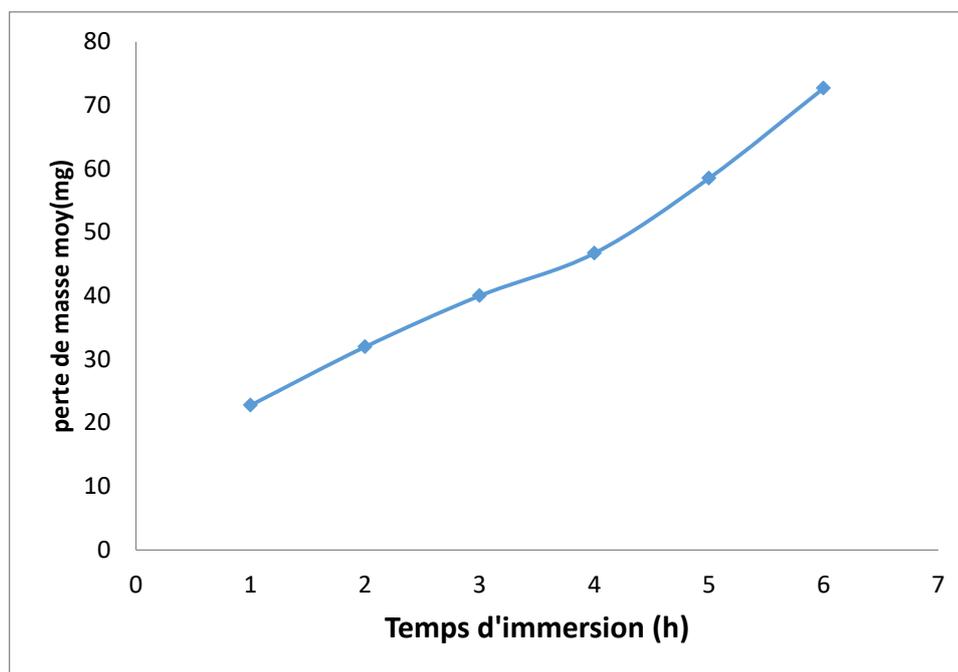


Figure III.1 : Effet du temps d'immersion sur la perte de masse de l'acier XC48 dans HCl 1M (25°C).

Les résultats présentés sur la Figure III-1 montrent que la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion : la perte de masse prend les plus petites valeurs de 23 mg à 1h, puis on constate une augmentation des valeurs de perte de masse avec l'augmentation du temps d'immersion de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur élevée de 72 mg à 6h d'immersion (vitesse maximale de corrosion). Ce résultat indique qu'il y a eu une perte de masse importante de l'acier confirmant une corrosion importante de l'acier dans le milieu corrosif considéré proportionnel au temps d'immersion.

III.2.2.L'effet de la concentration de l'acide

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la concentration en acide chlorhydrique sur la corrosion de l'acier XC48 pour laquelle nous avons testé les sept concentrations suivantes : 0,1M ; 0,5M ; 1M ; 1,5M ; 2M ; 2,5M ; 3M. Les vitesses de corrosion ont été déterminées après immersion à 25°C pendant 3 heures.

Tableau 02: Valeurs de perte de masse (mg) de l'acier XC48 à différentes concentrations de HCl (après immersion de 3h et à 25 °C).

Concentration en HCl (M)	Δm_1 (mg)	Δm_2 (mg)	Δm_3 (mg)	Moyenne (mg)
0.1	21.5	22.5	16.5	20,1
0.5	35.5	38.9	28.1	34,1
1	38.8	43.6	40.8	41,0
1.5	61.6	62.7		62.1
2	74.1	96.6		85.3
2.5	104.9	107.6		106.2
3	111.6	129,0		120.3

A partir de ces résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe de la perte de masse en fonction de la concentration en HCl.

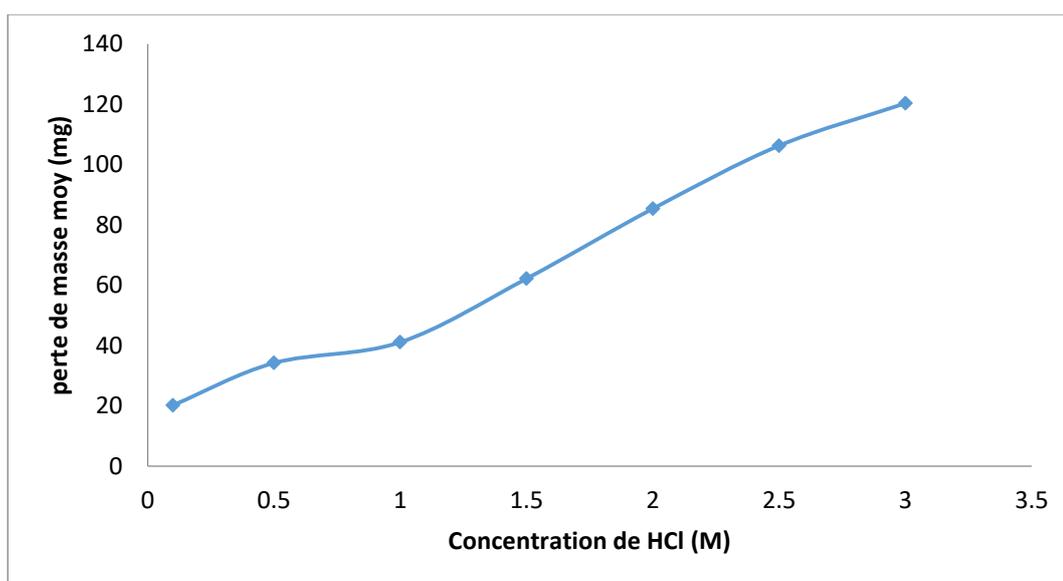


Figure III.2 : Effet de la concentration de HCl sur la perte de masse de l'acier XC48 (après immersion de 3h et à 25 °C).

A partir de la Figure III.2 on peut remarquer que pour une faible concentration de 0.1M en HCl, la perte de masse est plus ou moins faible (20 mg), mais quand on immerge l'acier dans des concentrations plus élevées en HCl, on observe une plus grande valeur de perte de masse (environ 120 mg pour 3M en HCl). Ce résultat indique que chaque fois que la valeur de concentration de HCl augmente, la perte de masse augmente également de même

proportionnelle en raison de la concentration croissante d'ions hydrogène (principale cause de corrosion).

III.2.3.L'effet de la température

Afin de comprendre l'effet de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, des expériences de perte de masse de l'acier XC48 ont été réalisées dans une solution de HCl 1M en fonction du changement de température (25°C, 35°C, 45°C et 55°C), en trempant nos échantillons dans un bain thermostaté pendant 3 heures. Nous avons effectué une série de mesures comme indiqué dans le tableau 3.

Tableau 03 : Valeurs de la perte de masse Δm (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1 M à différentes températures (après 3 h d'immersion)

Température (C°)	Δm_1 (mg)	Δm_2 (mg)	Δm_3 (mg)	Moyenne (mg)
25	38,8	43,6	40,8	41,0
35	87,4	141,7	90,0	106,3
45	246,6	228,7	262,1	245,8
55	757,6	812,9	546,3	705,6

A partir de ces résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe d'évolution de la perte de masse moyenne de l'acier XC48 aux différentes températures étudiées.

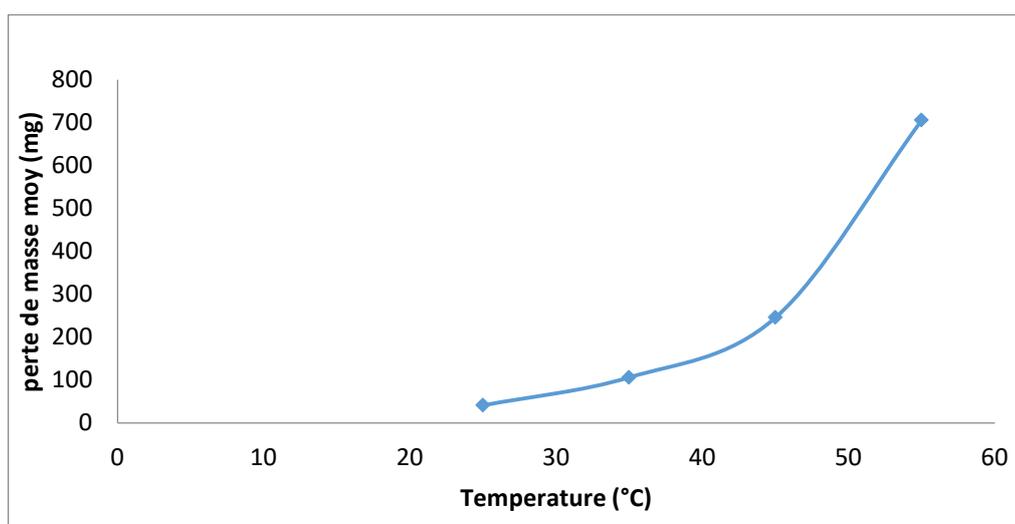


Figure III.3 : Effet de la température sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3h d'immersion).

A partir de la Figure III.3, on peut remarquer que la perte de masse est faible (environ 41 mg) pour une température de 25°C, puis augmente pour une température de 35°C (106 mg), mais pour une température maximale de 55°C on observe une plus grande valeur de perte de masse (705 mg). Cela indique que chaque fois que la température augmente, la perte de masse de l'acier XC48 en milieu HCl 1M augmente confirmant une vitesse accrue des réactions de corrosion entre l'acier et les ions en solution due à l'augmentation de la température.

III.3. Etude de la corrosion du XC48 en présence de l'inhibiteur (acide HCl + EDTA)

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la concentration de l'inhibiteur EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide à des concentrations comprises entre 10^{-5} M et $7,5 \times 10^{-4}$ M. Les conditions expérimentales utilisées sont : Concentration de l'acide HCl 1M. Température de la solution 25°C. Temps d'immersion 3h.

III.3.1. L'effet de la concentration d'inhibiteur EDTA

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la concentration d'inhibiteur EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M, pour laquelle nous avons testé les six concentrations suivantes : 10^{-5} M ; 5×10^{-5} M ; 10^{-4} M ; $2,5 \times 10^{-4}$ M ; 5×10^{-4} M ; $7,5 \times 10^{-4}$ M à la température 25°C en trempant nos échantillons dans un bain thermostaté pendant 3 heures. Pour cela nous avons effectué une série de mesures comme indiqué dans le tableau 04.

Tableau 04 : Valeurs de la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction de la concentration d'EDTA après immersion de 3h à température 25°C.

C_{inb} (M)	Δm_1 (mg)	Δm_1 (mg)	Δm_1 (mg)	Moyenne (mg)
0	38,8	43,6	40,8	41,0
10^{-5}	21.2	38.9	25.7	28.6
5×10^{-5}	37.8	30.8	26.4	31,6
10^{-4}	37.5	29.3	32.3	33,0
2.5×10^{-4}	21.7	47.5	36.3	35,1
5×10^{-4}	26.1	53.2	49,0	42,7
7.5×10^{-4}	38.5	48.9	52.7	46,7

A partir de nos résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe d'influence de la concentration d'inhibiteur EDTA sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M.

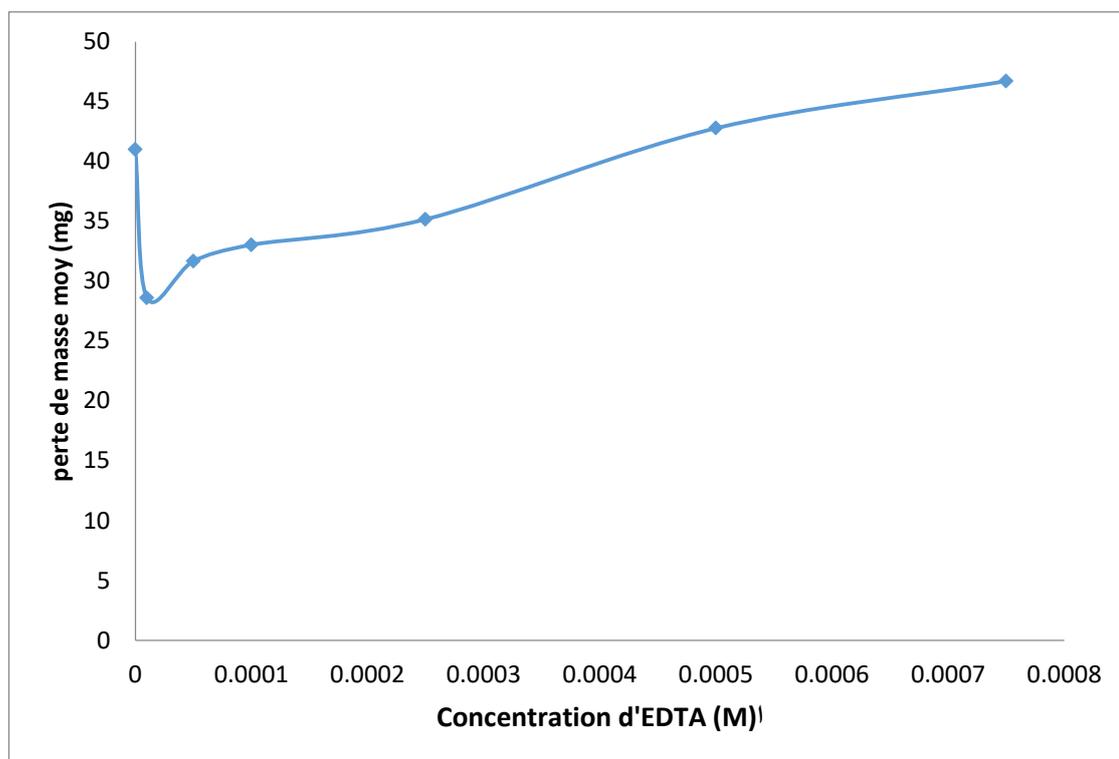


Figure III.4 : Effet de la concentration d'EDTA sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M (après immersion de 3h et à 25 °C).

A partir de la Figure III.4 on peut remarquer qu'en milieu HCl seul, l'acier étudié présente une perte de masse égale à 41 mg, alors que pour une très faible concentration d'inhibiteur $C_{inh}=10^{-5}$ M, la perte de masse diminue à 28 mg, mais quand on immerge l'acier dans des concentrations plus élevées en EDTA, on observe une augmentation de la valeur de perte de masse (environ 46 mg à $7,5 \times 10^{-4}$ M).

Ce résultat indique que pour la très faible concentration en EDTA égale à 10^{-5} M, l'EDTA possède des propriétés protectrices et inhibitrices de la corrosion de XC48 alors que pour la concentration la plus élevée ($7,5 \times 10^{-4}$ M), l'EDTA a perdu ses propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier étudié.

III.3.2. Efficacité inhibitrice d'EDTA

En utilisant les résultats obtenus dans l'étude précédente portant sur l'effet de la concentration d'EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à 25°C, nous avons calculé l'efficacité inhibitrice (EI%) de l'inhibiteur EDTA et aussi son mode d'action contre la corrosion.

L'efficacité inhibitrice est calculée à l'aide de l'équation :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr}(HCl) - V_{corr}(HCl+inh)}{V_{corr}(HCl)} \times 100 \quad \text{ou} \quad EI(\%) = \frac{\Delta m(HCl) - \Delta m(HCl+inh)}{\Delta m(HCl)} \times 100$$

$\Delta m_{corr}(HCl)$ et $\Delta m_{corr}(HCl+inh)$ sont respectivement les pertes de masse par corrosion en milieu HCl en absence et en présence de l'EDTA. Les valeurs d'efficacité inhibitrice obtenues pour les trois essais ainsi que leurs pertes de masse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 05 : Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M de l'EDTA à différentes concentrations après immersion de 3h et à 25 °C.

Cinh (M)	Δm_1 (mg)	Δm_2 (mg)	Δm_3 (mg)	Moy (mg)	EI(%)
0	38.8	43.6	40.8	41.1	-
0.00001	21.2	38.9	25.7	28.6	30,35
0.00005	37.8	30.8	26.4	31.7	22,88
0.0001	37.5	29.3	32.3	33.0	19,56
0.00025	21.7	47.5	36.3	35.2	14,36
0,0005	26.1	53.2	49.0	42.7	-4,13
0,00075	38.5	48.9	52.7	46.7	-13,71

A partir de nos résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe d'évolution de EI% avec différentes concentrations de l'EDTA.

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure III.5, montrent que l'efficacité inhibitrice (EI%) de l'EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans 1M de HCl décroît avec l'augmentation de la concentration. Nous pouvons observer que notre inhibiteur montre une efficacité de 30% pour une concentration très faible de $10^{-5}M$ qui diminue à 14% pour la concentration $2,5 \times 10^{-4}M$. Aux concentrations plus élevées (supérieures à $2,5 \times 10^{-4}M$),

l'EDTA présente des valeurs de EI négatives indiquant la perte de ses propriétés inhibitrices de la corrosion.

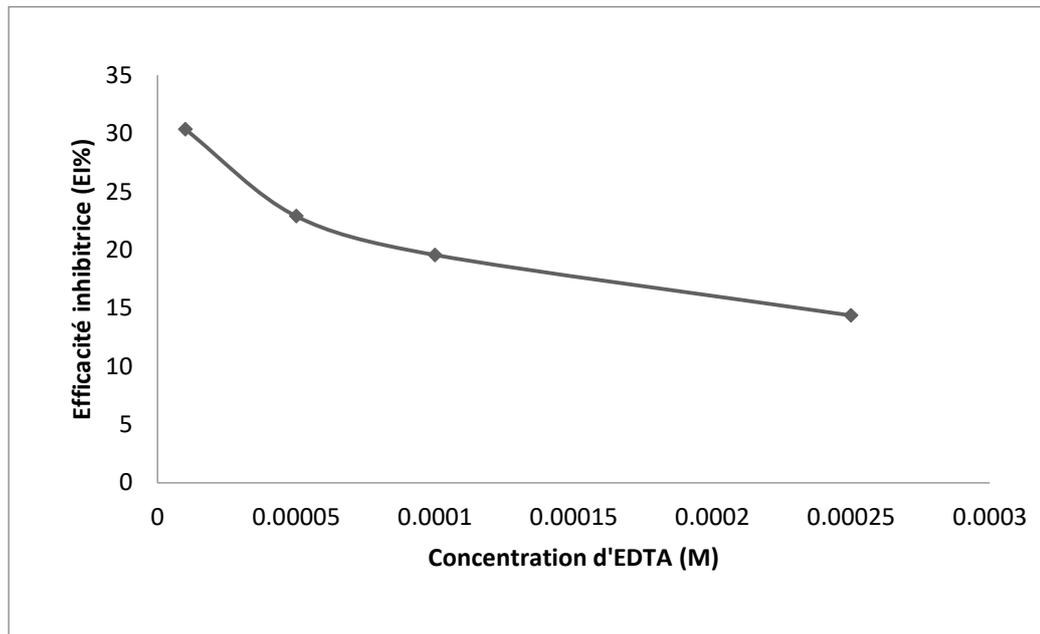


Figure III.5 : EI% d'EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction de la concentration en EDTA (après immersion de 3h à 25 °C).

III.3.3. Isothermes d'adsorption de l'EDTA

L'isotherme d'adsorption est très importante pour déterminer le mécanisme d'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48.

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface de l'acier (θ) par l'EDTA pour les différentes concentrations ont été calculées pour la perte de masse de l'acier XC48 dans HCl 1 M (temps d'immersion de 3 heures et température de 25 °C). Le taux de recouvrement a été utilisé pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de l'inhibiteur EDTA sur la surface de l'acier XC48. Ainsi, diverses isothermes dont Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption appropriée. Selon ces isothermes, θ est relié à concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par l'une des équations suivantes :

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1+KC_{inh}} \quad \text{(Isotherme de Langmuir).}$$

$$KC_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta)-1}{1-\exp[-\alpha(1-\theta)]} \quad \text{(Isotherme de Temkin)}$$

$$\ln [\theta/C(1-\theta)] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{Isotherme de Frumkin})$$

K est la constante de l'équilibre adsorption-désorption de l'EDTA sur la surface du XC48.

C_{inh} est la concentration de l'EDTA ajouté en solution.

a est constante d'interaction entre particules d'EDTA adsorbées.

Le taux de recouvrement θ pour la perte de masse par corrosion est calculé par l'équation :

$$\theta = \frac{V_{corr}(HCl) - V_{corr}(HCl+inh)}{V_{corr}(HCl)} \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{\Delta m(HCl) - \Delta m(HCl+inh)}{\Delta m(HCl)}$$

$\Delta m_{corr}(HCl)$ et $\Delta m_{corr}(HCl+inh)$ sont respectivement les pertes de masse par corrosion dans HCl en absence et en présence de l'inhibiteur.

III .3.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Tableau 06 : Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Langmuir.

C _{inh} (M)	θ -	C/ θ (M)
0.00001	0,30	3.28×10^{-07}
0.00005	0,22	2.17×10^{-06}
0.0001	0,19	5.09×10^{-06}
0.00025	0,14	1.73×10^{-05}

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux obtenus, nous avons utilisé le coefficient de détermination standard R^2 . D'après les résultats obtenus sur les figures III.6 nous pouvons remarquer que la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur EDTA est linéaire. Ce résultat indique que l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M obéit à l'isotherme de Langmuir. Le coefficient de détermination R^2 est très proche de 1 (> 0.98) et confirme la justesse du modèle choisi.

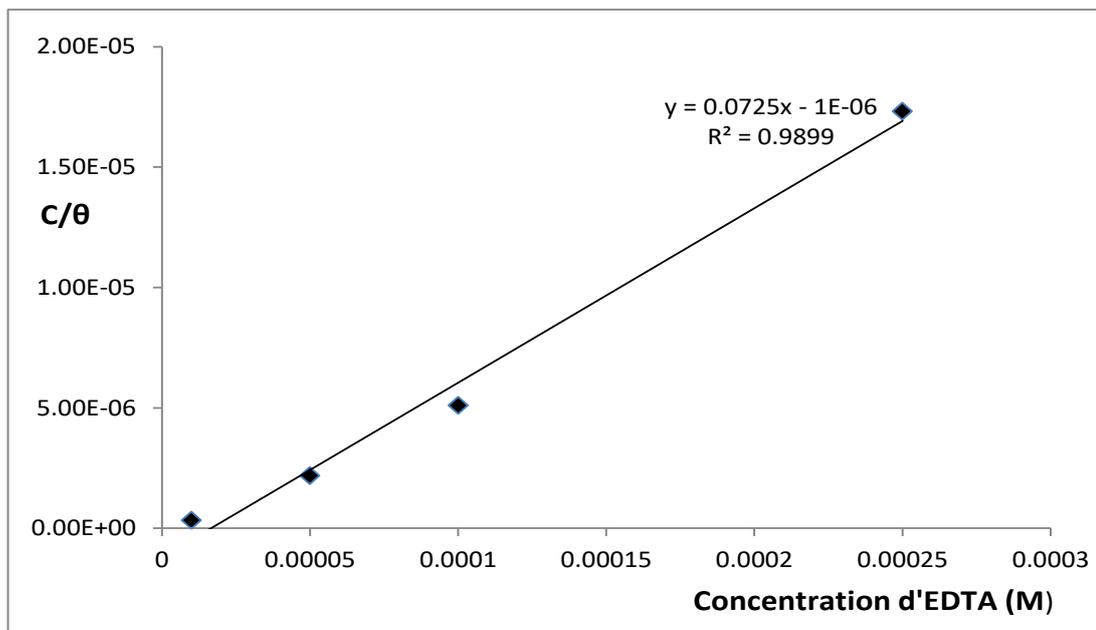


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3h d'immersion et à 25°C).

III.3.3.2. Isotherme d'adsorption de Frumkin

Tableau 07 : Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Frumkin.

C _{inh} (M)	θ	$\log[\theta / (1-\theta) C]$
0,00001	0,30	4,64
0,00005	0,22	3,78
0,0001	0,19	3,39
0,00025	0,14	2,83

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux obtenus, nous avons utilisé le coefficient de détermination standard R^2 . D'après les résultats obtenus sur la figure III.7, nous pouvons remarquer que la courbe $\log[\theta / (1-\theta) C]$ en fonction de θ est linéaire. Ce résultat indique que l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M obéit à l'isotherme de Frumkin. Le coefficient de détermination R^2 est très proche de 1 (> 0.99).

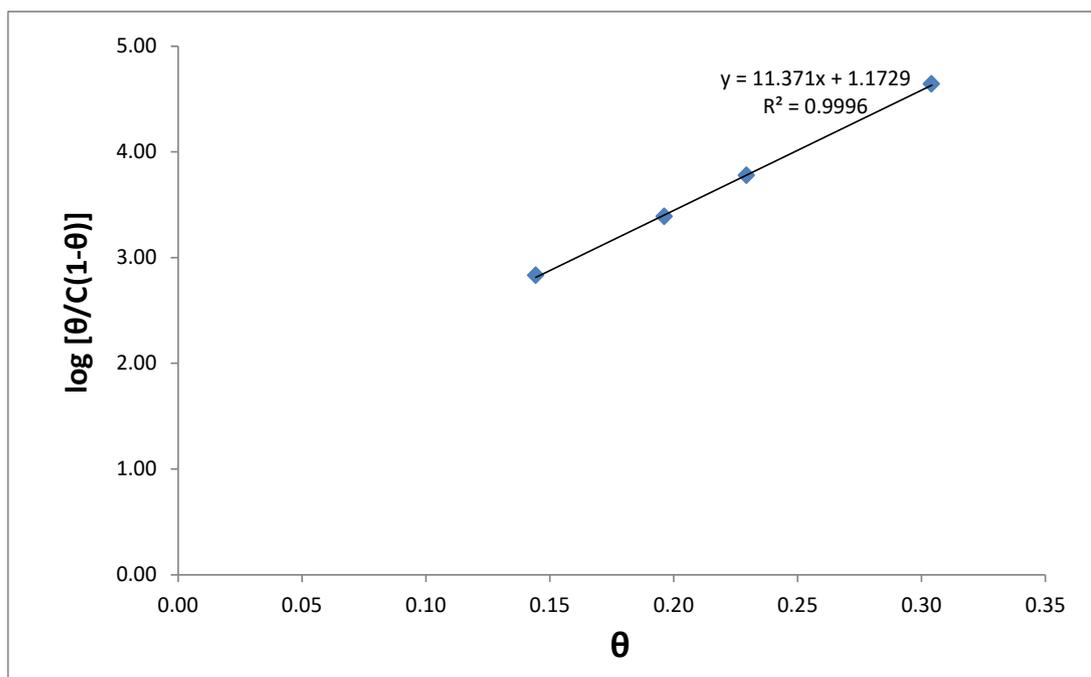


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (Après 3h d'immersion et à 25°C).

III.3.3.3. Isotherme d'adsorption de Temkin

Tableau 08 : Valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 selon l'isotherme de Temkin.

Cinh (M)	log(C) (M)	θ -
0,00001	-5,00	0,30
0,00005	-4,30	0,22
0,0001	-4,00	0,19
0,00025	-3,60	0,14

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux obtenus, nous avons utilisé le coefficient de détermination standard R^2 . D'après les résultats obtenus sur la figure III.8 nous pouvons remarquer que la courbe θ en fonction de $\log(\text{Cinh})$ est linéaire. Ce résultat indique que l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M obéit aussi à l'isotherme de Temkin. Le coefficient de détermination R^2 est très proche de 1 (> 0.99).

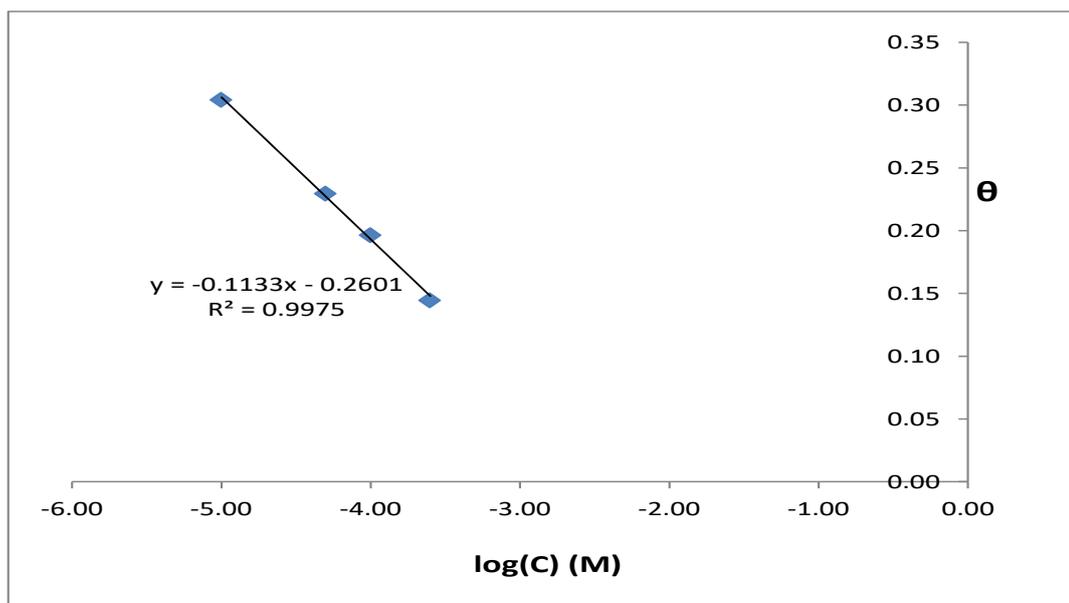


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'EDTA sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3h d'immersion et à 25°C)

III.3.3.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Dans le modèle de Langmuir, la valeur de la constante d'adsorption K_{ads} est obtenue en extrapolant la droite de régression sur l'axe des ordonnées. La constante d'adsorption de K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

Tableau 09 : Paramètres de la régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir

Méthode	R ²	Pente	Ordonné à l'origine	K _{ads}	ΔG [°] _{ads} (J/mol. K)
Gravimétrie	0,9899	0,0725	1×10 ⁻⁶	10 ⁶	-44179,8

$$K_{ads} = 1/\text{ordonnée à l'origine} = 1/10^{-6} = 10^6$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \times \ln(55,5 \times K) = -8,314 \times 298 \times \ln(55,5 \times K) = -44179,8 \text{ J/mol.K}$$

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau 09 nous permet de faire les observations suivantes concernant l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M :

-Sur le signe de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$: on note que la valeur d'enthalpie est négative(-), ce qui indique que le phénomène d'adsorption est naturel et spontané.

-Sur la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$: on note que la valeur d'adsorption, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < -40\text{KJ/mol}$, ce qui indique que l'adsorption est chimique.

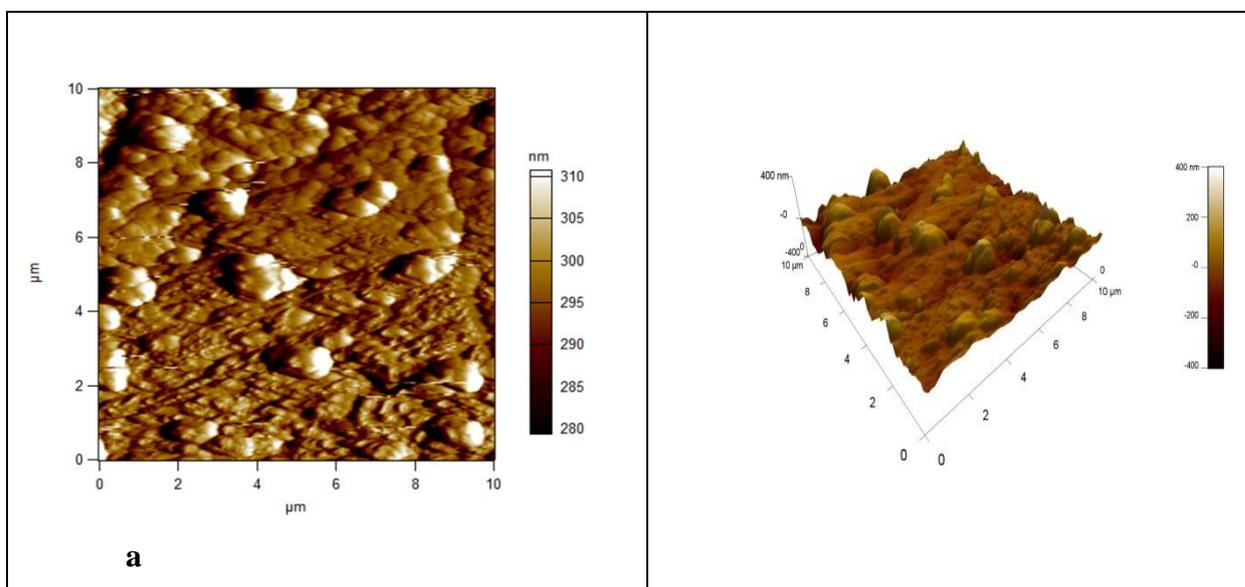
III.4.Méthodes d'analyse de surface

III.4.1.Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

La méthode AFM est une technique puissante pour étudier la morphologie de surface à l'échelle micrométrique et nanométrique. Elle est souvent utilisée pour l'étude de l'effet des inhibiteurs de corrosion sur l'interface métal/électrolyte. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) fournit des images avec une résolution proche de l'atome pour mesurer la morphologie de surface.

Les micrographies AFM obtenues à partir de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion à 25°C dans 1M HCl en absence et en présence d'EDTA sont représentées respectivement dans les figures III.9 et III.10.

En absence d'inhibiteur, les micrographies AFM de la surface de l'acier XC48 dans 1M HCl présentées dans la Figure III.9a montrent une rugosité assez élevée ($\text{rms} = 265.8 \text{ nm}$) causée par la solution corrosive acide.



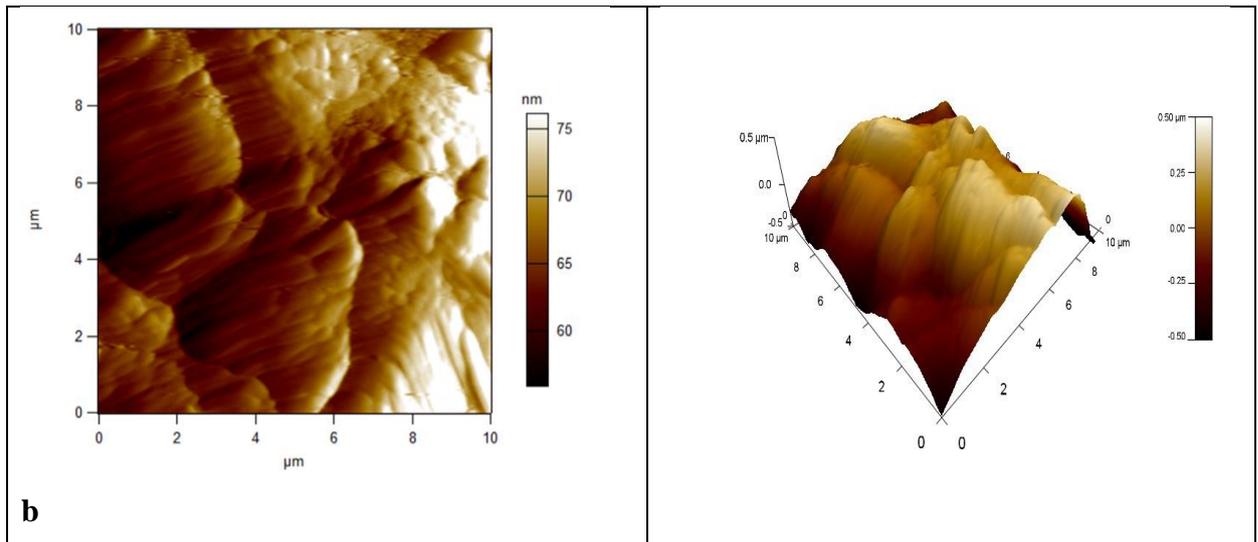


Figure III.9 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a) et 1M HCl+EDTA 10^{-5} M (b).

Alors qu'en présence de notre inhibiteur a la concentration 10^{-5} M (Figure III.9 b), la rugosité de la surface de l'acier a été considérablement diminuée (rms= 199,4 nm). La diminution de la rugosité moyenne observée en présence de l'inhibiteur EDTA confirme bien la formation d'un film d'inhibiteur protégeant la surface de l'acier contre la corrosion dans la solution EDTA 10^{-5} M.

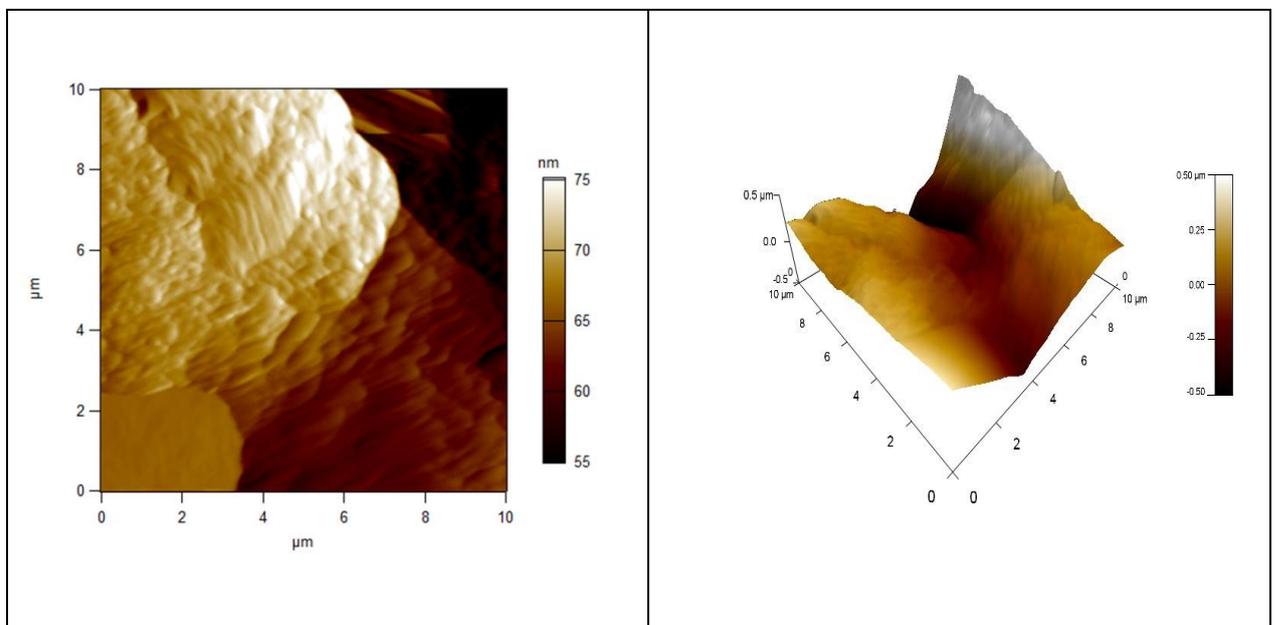


Figure III.10 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl+EDTA 10^{-3} M

Les micrographies AFM de l'acier XC48 dans 1M HCl après 24h d'immersion en présence de EDTA 10^{-3} M sont représentées dans la figure III.10 ; Ces micrographies montrent une rugosité relativement plus élevée (rms=218,2nm). L'augmentation de la rugosité moyenne indique la diminution de protection du XC48 par l'EDTA à la concentration 10^{-3} M.

III.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface de l'acier au carbone utilisé dans notre étude par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies MEB obtenues à partir de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion à 25°C dans 1M HCl en absence d'EDTA sont représentées dans la figure III.11.

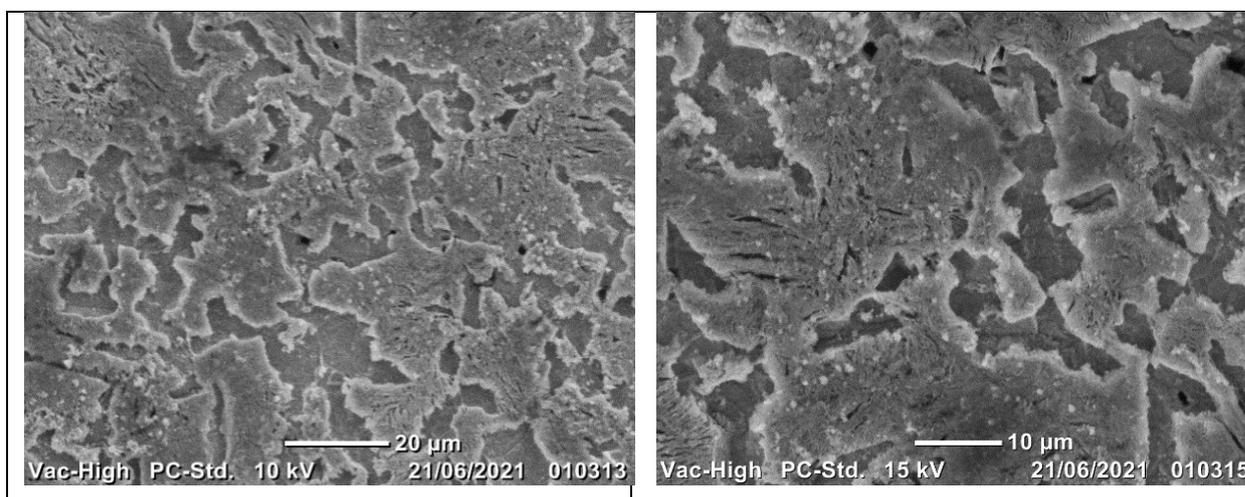
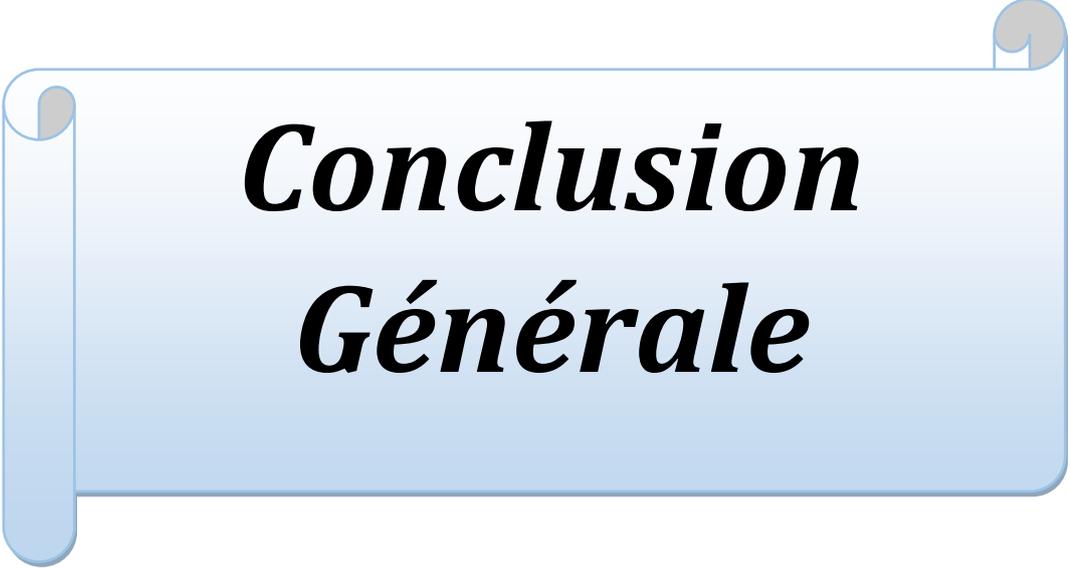


Figure III.11 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.

Les micrographies MEB de la surface de l'acier après 24 heures d'immersion dans 1M HCl (figures III.11) montrent que cette dernière a été fortement attaquée et endommagée indiquant que la surface du XC48 a été corrodée par la solution acide.



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'évaluer les propriétés inhibitrices de disodium éthylène diamine tétra acétate dihydrate (noté EDTA) sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M par la méthode gravimétrique.

Pour ce faire, l'effet du temps d'immersion, de la concentration en acide et de la température sur les processus de corrosion en absence et en présence de cet inhibiteur ont été étudiés. Cette étude a été complétée par l'analyse de surface de l'acier par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette étude nous a permis de conclure que :

-La vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans HCl augmente avec le temps d'immersion, la concentration en acide, la température de la solution corrosive et avec la concentration de l'inhibiteur étudié (EDTA).

-L'efficacité d'inhibition atteint une valeur maximale de 30% pour une concentration de 10^{-5} M en EDTA puis décroît avec l'augmentation de la concentration d'EDTA.

-L'adsorption des molécules d'EDTA obéit à l'isotherme de Langmuir. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} (-44,17 KJ/mol.K) et les valeurs élevées de K_{ads} (10^6) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. L'adsorption des molécules d'EDTA est chimique. .

-L'analyse de surface par AFM a confirmé le fait que l'inhibiteur a formé une couche protectrice de la surface de l'acier XC48 contre la corrosion dans HCl 1M pour une concentration de 10^{-5} M d'EDTA.

Perspectives

Nous envisageons de faire les travaux suivants :

- Utiliser les méthodes électrochimiques : courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;

- Utiliser les méthodes de DRX, EDX,....

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la protection de l'acier au carbone XC48 contre la corrosion dans HCl 1M par l'inhibiteur organique : disodium éthylène diamine tétra acétate dihydrate (noté EDTA).

-La vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans HCl augmente avec le temps d'immersion, la concentration en acide, la température de la solution acide et avec la concentration de l'inhibiteur étudié (EDTA).

-L'EDTA présente une faible efficacité inhibitrice de 30% pour une concentration de 10^{-5} M en EDTA suivie d'une perte de son propriété inhibitrice pour la concentration 10^{-3} M.

-L'adsorption d'EDTA sur la surface du XC48 est de type chimique et suit l'isotherme de Langmuir.

-La formation de la couche protectrice d'inhibiteur sur la surface de l'acier est aussi confirmée par la microscopie à force atomique (AFM).

Mots clés : corrosion, inhibiteur, acier XC48, efficacité inhibitrice, AFM, MEB.

Abstract

In this work, we studied the protection of XC48 carbon steel against corrosion in 1M HCl by the organic inhibitor: disodium ethylene diamine tetra acetate dihydrate (denoted EDTA).

- The corrosion rate of XC48 steel in HCl increases with the immersion time, the acid concentration, the temperature of the acid solution and with the concentration of the inhibitor studied (EDTA).

-The EDTA has a low inhibitory efficiency of 30% for a concentration of 10^{-5} M in EDTA followed by a loss of its inhibitory property for the concentration of 10^{-3} M.

-The adsorption of EDTA on the surface of XC48 is of chemical type and follows the Langmuir isotherm.

-The formation of the protective layer of inhibitor on the steel surface is also confirmed by atomic force microscopy (AFM).

Keywords: corrosion, inhibitor, XC48 steel, inhibitory efficiency, AFM, SEM.

ملخص

في هذا العمل درسنا حماية الفولاذ الكربوني XC 48 ضد التآكل في حمض الهيدروكلوريك 1 M بواسطة المانع العضوي ب : ثنائي إيثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتات ثنائي الهيدرات (يُشار إليه EDTA).

- يزداد معدل تآكل الفولاذ XC 48 في حمض الهيدروكلوريك مع زمن الغمر وتركيز الحمض ودرجة حرارة محلول الحمض و مع تركيز المثبط المدروس (EDTA).

-EDTA لها كفاءة تثبيط منخفضة بنسبة 30٪ لتركيز 10^{-5} M في EDTA.

- يكون امتصاص EDTA على سطح الفولاذ من النوع الكيميائي ويتبع متساوي الحرارة Langmuir .

-تم تأكيد تكوين الطبقة الواقية للمانع على سطح الفولاذ أيضاً عن طريق الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM) .

الكلمات الرئيسية: التآكل، المثبط، الفولاذ XC48، SEM، AFM، الكفاءة المثبطة.