

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

جامعة محمد البشير الابراهيمي - 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 analytique

Intitulé

Etude de l'effet inhibiteur de corrosion d'un  
hétérocycle par la méthode électrochimique

Présenté Par :

KHERIEF Laid

&

BENCHINA Ahmed

Le : 25 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

<i>Président :</i>	<i>M. HAMLA</i>	<i>MCB</i>	<i>Université-BBA</i>
<i>Encadreur :</i>	<i>F. TENNAH</i>	<i>MCB</i>	<i>Université-BBA</i>
<i>Examineur :</i>	<i>M. BOUABDALLAH</i>	<i>MCB</i>	<i>Université-BBA</i>

2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

---

# **R**emerciements

*Nos remerciements à Dieu tout puissant*

*Pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant toutes ces années scolaires. Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur de mémoire, Dr. Farid Tennah, Maitre de conférences à l'Université Mohamed El Bachir Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, qui nous a aidés, conseillés et guidés si durement que ce mémoire a bien commencée et s'est bien terminée. Nous saluons les sages conseils qu'il a prodigués tout au long de cette lettre.*

*Nous tenons à remercier Dr. M. Hamla d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et d'étudier notre mémoire. Nous exprimons également notre gratitude au Dr. M. Bou Abdallah pour avoir accepté l'étude de cet ouvrage et pour ses conseils.*

*Nous remercions M. Ait Maammar Slimane pour son aide et pour avoir fourni tout le nécessaire pour travailler au laboratoire. Nous remercions également M. Issam, le directeur du magasin de produits chimiques, et nous remercions M. Fouad pour avoir fourni tout le nécessaire au laboratoire et pour son aide.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs du Département des sciences de la matière de l'Université Mohamed Al-Bachir El Ibrahimi.*

---

# Dédicaces

*KHERIEF Laid ...*

*En mémoire de ma défunte mère, que Dieu ait pitié de toi, ma mère.*

*Avec une sincère gratitude et une chaleureuse inquiétude, je dédie ce travail à : la plus belle créature que dieu ait jamais créée sur terre C'est la source de la tendresse, de la patience et de la générosité de mon père.*

*J'adresse également mes remerciements à la source de ma force, mon meilleur ami et mon frère aîné ... Walid ... qui a suivi mes études et toutes mes affaires, et qui m'a toujours aidé et guidé en toutes circonstances.*

*Je remercie tous mes frères et sœurs de toujours me remonter le moral, de me guider et de m'aider. Je remercie ma personne la plus chère et mon compagnon durant mes années universitaires... mon cher ami...*

*Ahmed Benchina... qui a partagé avec moi cet humble travail*

*A toute ma famille Kherief et Mehenni et à tous mes amis et collègues Zouhir, Mohamed, Alaa, Hamza, Youssef*

*Pour tous les étudiants de la promotion 2022/2023*

*A tous ceux dont les paroles m'ont donné la force de continuer.*



---

# Dédicaces

*BENCHINA Ahmed ...*

*Je dédie ce travail à mes chers parents qui m'ont guidé dans les moments les plus douloureux de ce long voyage, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu tout au long de ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie pour devenir qui Je suis et dieu merci, merci beaucoup mes parents.*

*A tous ceux qui m'ont aidé et soutenu dans mon parcours académique, à mes frères et sœurs, à toute la famille Benchina, à tous mes proches, amis et professeurs, à qui j'adresse toute ma gratitude, chacun avec son nom et sa marque*

*Je remercie ma personne la plus chère et mon compagnon durant*

*mes années universitaires... mon cher ami... Bilal... qui a partagé avec moi cet humble travail*



## Sommaire

Titres	Pages
<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicaces</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des symboles</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I.1 LA CORROSION .....	4
I.1.1 Définition de la corrosion .....	4
I.1.2 L'origine de la corrosion .....	5
I.1.3 Généralités sur les aciers .....	5
I.1.4 Histoire de l'acier .....	5
I.1.5 Composition chimique de l'acier et influence des éléments chimiques sur ses propriétés .....	6
I.1.6 Corrosion de l'acier .....	6
I.1.7 Différentes types de corrosion .....	7
I.1.7.a Corrosion chimique (ou sèche).....	7
I.1.7.b Corrosion électrochimique (ou humide).....	7
I.1.7.c Corrosion bactérienne.....	8
I.1.8 Différentes formes de corrosion .....	8
I.1.8.a Corrosion généralisée (uniforme).....	8
I.1.8.b Corrosion localisée .....	9
I.1.8.b.i Corrosion galvanique .....	9
I.1.8.b.ii Corrosion par pique .....	9
I.1.8.b.iii Corrosion inter granulaire .....	10
I.1.8.b.iv Corrosion par érosion.....	10
I.1.8.b.v Corrosion sous contrainte.....	10
I.1.8.b.vi Corrosion caverneuse.....	10
I.1.9 Facteurs de la corrosion.....	11
I.1.9.a Effet de la température .....	11
I.1.9.b Effet de l'acidité.....	12
I.1.9.c Effet de régime hydrodynamique .....	12
I.1.9.d Effet de Salinité .....	12
I.2 LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION .....	12
I.2.1 Définition de la protection.....	12
I.2.2 Protection par le revêtement.....	13
I.2.2.a Revêtements anticorrosion .....	13
I.2.2.b Traitements mécaniques .....	14
I.2.3 Protection par les inhibiteurs .....	15
I.2.3.a Définition d'inhibiteur.....	15
I.2.3.b Propriétés.....	15
I.2.3.c Classification des inhibiteurs.....	15
I.2.3.d Propriétés des inhibiteurs.....	16
I.2.4 Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.....	17
I.2.4.a Inhibiteurs anodiques.....	17
I.2.4.a.i Mode d'action d'un inhibiteur anodique.....	18

I.2.4.a.ii	Inconvénients .....	19
I.2.4.a.iii	Autres inhibiteurs anodiques.....	20
I.2.4.b	Inhibiteurs cathodiques.....	20
I.2.4.b.i	Mode d'action d'un inhibiteur cathodique.....	21
I.2.4.b.ii	Précautions à prendre .....	21
I.2.5	Exemple mélanges d'inhibiteurs .....	22
I.2.5.a	Chromates – zinc .....	22
I.2.5.b	Poly phosphates-zinc .....	22
I.2.6	Méthodes actives .....	23
I.2.6.a	Protection cathodique et passivation anodique.....	23
I.2.7	Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	25
I.2.8	Isothermes d'adsorption .....	25
I.2.8.a	Isothermes Langmuir .....	26
I.2.8.b	Isothermes Temkin .....	26
<b>CHAPITRE II METHODES D'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>		
II.1	INTRODUCTION .....	29
II.2	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES .....	29
II.2.1	Cellule électrochimique à trois électrodes.....	29
II.2.1.a	Electrode de référence .....	29
II.2.1.b	Electrode de travail.....	30
II.2.1.c	Electrode auxiliaire.....	30
II.2.2	Courbes de polarisation .....	30
II.2.2.a	Droites de Tafel .....	32
II.2.2.b	Résistance de polarisation .....	33
II.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	33
II.2.3.a	Principe de la technique de l'impédance.....	34
II.2.3.b	Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance.....	35
II.2.3.c	Elément de phase constant.....	36
II.3	METHODES D'ANALYSE DE SURFACE.....	37
II.3.1	Microscopie électronique à balayage .....	37
II.3.1.a	Principe de technique MEB.....	38
II.3.2	Microscopie à force atomique (AFM) .....	38
II.3.2.a	Principe de technique de l'AFM.....	39
II.4	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	40
II.4.1	Appareillage utilisé dans notre travail .....	40
II.4.2	Montage électrochimique .....	40
II.5	MATERIAUX UTILISES .....	41
II.5.1	Préparation des solutions .....	41
II.5.2	Préparation de la surface de l'acier XC48 .....	43
<b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION</b>		
III.1	INTRODUCTION .....	46
III.2	COURBES DE POLARISATION .....	46
III.2.1	Courbes de polarisation de l'acier dans l'acide HCl 1M.....	46
III.2.2	Courbes de polarisation de l'acier en présence de la bibyridine .....	47
III.2.3	Courbes de polarisation de l'acier en présence de la phénanthroline.....	48
III.2.4	Densité de courant de corrosion .....	50

---

III.2.5	Efficacité inhibitrice .....	51
III.2.6	Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	51
III.3	COURBES D'IMPEDANCE DE L'ACIER.....	53
III.3.1	Courbe d'impédance de l'acier dans l'acide HCl 1M .....	53
III.3.2	Courbes d'impédance de l'acier en présence de la bipyridine .....	54
III.3.3	Courbes d'impédance de l'acier en présence de la phénanthroline.....	55
III.3.4	Résistance de transfert de charge.....	58
III.3.5	Efficacité inhibitrice .....	58
III.3.6	Isothermes d'adsorption .....	59
III.4	ANALYSE DE SURFACE.....	60
III.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	60
III.4.2	Microscopie à force atomique (AFM) .....	62
<b>Conclusion générale</b> .....		<b>64</b>
<b>Perspectives</b> .....		<b>65</b>
<b>Référence bibliographie</b>		
<b>Résumé</b>		

Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b>	Exemple sur la corrosion.....	4
<b>Figure I.2 :</b>	Systèmes de corrosion.....	5
<b>Figure I.3 :</b>	Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	8
<b>Figure I.4 :</b>	Corrosion uniforme .....	9
<b>Figure I.5 :</b>	Corrosion localisée (a) et corrosion uniforme (b) d'un métal il existe plusieurs types d'érosion localisée notamment .....	9
<b>Figure I.6 :</b>	Différents types de corrosion .....	10
<b>Figure I.7 :</b>	Galetage et grenailage de précontrainte dans l'acier .....	15
<b>Figure I.8 :</b>	Classement de l'inhibiteur de corrosion.....	16
<b>Figure I.9 :</b>	Illustration de l'effet Inh anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action .....	18
<b>Figure I.10 :</b>	Action d'un inhibiteur de corrosion anodique conservant le mécanisme réactionnel anodique.....	18
<b>Figure I.11 :</b>	Action d'un inhibiteur de corrosion anodique modifiant le mécanisme réactionnel anodique.....	19
<b>Figure I.12 :</b>	Illustration du mécanisme d'action des Inh cathodiques .....	21
<b>Figure II.1 :</b>	Electrode au calomel saturée .....	29
<b>Figure II.2 :</b>	Electrode de travail .....	30
<b>Figure II.3 :</b>	Courbe de polarisation.....	31
<b>Figure II.4 :</b>	Courbes de polarisation de Tafel .....	32
<b>Figure II.5 :</b>	Diagramme de Nyquist .....	34
<b>Figure II.6 :</b>	(a) Impédance Z de transfert de charge et (b) Circuit électrique équivalent.....	35
<b>Figure II.7 :</b>	Diagramme d'impédance avec une capacité pure et avec un CPE.....	36
<b>Figure II.8 :</b>	Représentations schématiques de l'impact d'un faisceau d'électrons sur les échantillons solides .....	37
<b>Figure II.9 :</b>	Schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage .....	38
<b>Figure II.10 :</b>	Microscope à force atomique.....	39
<b>Figure II.11 :</b>	Schéma simplifié d'une microscopie a force atomique et les différentes formes du cantilever (a): forme rectangulaire (b) : forme de V .....	39
<b>Figure II.12 :</b>	Montage expérimental utilise dans notre travail.....	40
<b>Figure II.13 :</b>	Polissages des électrodes .....	43
<b>Figure II.14 :</b>	Papier abrasif .....	44
<b>Figure II.15 :</b>	Machine de polissage électrique .....	44
<b>Figure III.1 :</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans HCl 1M .....	47
<b>Figure III.2 :</b>	Courbes de polarisation $\log(i) = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de bipy .....	47
<b>Figure III.3 :</b>	Courbes de polarisation $\log(i) = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de phen .....	49
<b>Figure III.4 :</b>	Variation de la densité de courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de bipy et phen à différentes concentrations .....	50
<b>Figure III.5 :</b>	Evolution de l'efficacité inhibitrice de phen et bipy sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la polarisation .....	51
<b>Figure III.6 :</b>	Isothermes de Langmuir de la polarisation linéaire. ....	52
<b>Figure III.7 :</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M .....	53
<b>Figure III.8 :</b>	Courbes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de bipy .....	54
<b>Figure III.9 :</b>	Circuit électrique équivalent CEE1 utilisé pour HCl 1M et en présence de bipy. ....	54
<b>Figure III.10 :</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 immergé dans HCl (1M) en	

---

absence et en présence de d'inhibiteur phen .....	56
<b>Figure III.11 :</b> Circuit électrique équivalent CEE2 utilisé en présence d'inhibiteur phen..	56
<b>Figure III.12:</b> Diagrammes de Nyquist expérimentaux et simulations correspondantes (Fit) par CEE1 et CEE2. ....	57
<b>Figure III.13 :</b> Variation de la résistance de transfert de charge (R <sub>tc</sub> ) de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de bipy et phen à différentes concentrations.....	58
<b>Figure III.14 :</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice de phen et bipy sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE. ....	59
<b>Figure III.15 :</b> Isotherme de Langmuir de la SIE.....	60
<b>Figure III.16 :</b> Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 : a) Acier avant immersion, b) Acier après immersion dans acide HCl 1M, c) Acier après immersion dans acide HCl 1M en présence de bipy 10 <sup>-3</sup> M et d) Acier après immersion dans acide HCl 1M en présence de phen 10 <sup>-3</sup> M.....	61
<b>Figure III.17 :</b> Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 : a) avant immersion b) après immersion dans acide HCl 1M, c) après immersion dans acide HCl 1M en présence de bipy 10 <sup>-3</sup> M d) après immersion dans acide HCl 1M en présence de phen 10 <sup>-3</sup> M.....	63

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1 :</b>	Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux .....	11
<b>Tableau I.2 :</b>	Actions spécifiques sur les éléments du système matériau-surface-milieu...	13
<b>Tableau I.3 :</b>	Précautions d'emploi d'inhibiteur anodique .....	20
<b>Tableau II.1 :</b>	Tableaux de matériaux utilisés .....	41
<b>Tableau II.2 :</b>	Solutions de bipyridine utilisées .....	42
<b>Tableau II.3 :</b>	Solutions de phénanthroline utilisées.....	43
<b>Tableau II.4 :</b>	Composition chimique de l'acier XC48 .....	43
<b>Tableau III.1 :</b>	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence de bipy à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.....	48
<b>Tableau III.2 :</b>	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence de phen à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.....	49
<b>Tableau III.3 :</b>	Tableau des paramètres de régression linéaire de l'adsorption de l'inhibiteur bipy et phen à partir des courbes de polarisation selon l'isotherme de Langmuir .....	52
<b>Tableau III.4 :</b>	Paramètres de SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de bipy ainsi que l'efficacité inhibitrice correspondante calculée.....	55
<b>Tableau III.5 :</b>	Paramètres de la SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de phen.....	57
<b>Tableau III.6 :</b>	Tableau des paramètres de régression linéaire de l'adsorption de l'inhibiteur bipy et phen à partir des diagrammes de Nyquist selon l'isotherme de Langmuir. ....	60

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
CPE	Elément à phase constante	/
$i_a$	Densité anodique	/
$i_c$	Densité cathodique	/
$Z_{CPE}$	Impédance d'un élément de phase constant	
Ohm.cm <sup>2</sup>		
C	Concentration	(mg/l)
ou (ppm)		
$\beta_a$	Coefficients de TAFEL anodique	
V/décade		
$\beta_c$	Coefficients de TAFEL cathodique	
V/décade		
$i_{corr}$	Intensité du courant de corrosion	
A/m <sup>2</sup>		
$\Delta E$	Différence de potentiel	
V		
$\Delta I$	Différence d'intensité courant	
A		
EI	Efficacité inhibitrice	
%		
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	
L mg <sup>-1</sup>		
F	Fréquence	
Hz		
Z	Impédance	
Ohm.cm <sup>2</sup>		
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	
V/ECS		
Rp	Résistance de polarisation	
$\Omega$ .cm <sup>2</sup>		
C	Capacité	
mF/cm <sup>2</sup>		

T	Température	
K		
T	Temps	
Sec		
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion	
mm/an		
S	Surfaces de l'électrode	
$cm^2$		
F	Constant de faraday	
F		
R	Constante des gaz parfait	
/		
n	Nombre d'électron transfères	
/		
A	Coefficient de transfert de charge	
/		
M	Masse moléculaire	
g/mol		
Z	Valence de métal	
/		
D	Densité de métal	
$g.cm^{-3}$		
$\theta$	Taux de recouvrement	/
$\eta_a$	Surtension anodique	
Mv		
$\eta_c$	Surtension cathodique	
Mv		
$e^-$	Electron.	/
Fe	Fer.	/
$Fe^{2+}$	Ion ferreux.	/
$Fe^{3+}$	Ion ferrique.	/
i	Densité du courant	
(mA/cm <sup>2</sup> )		
M	Métal.	/

---

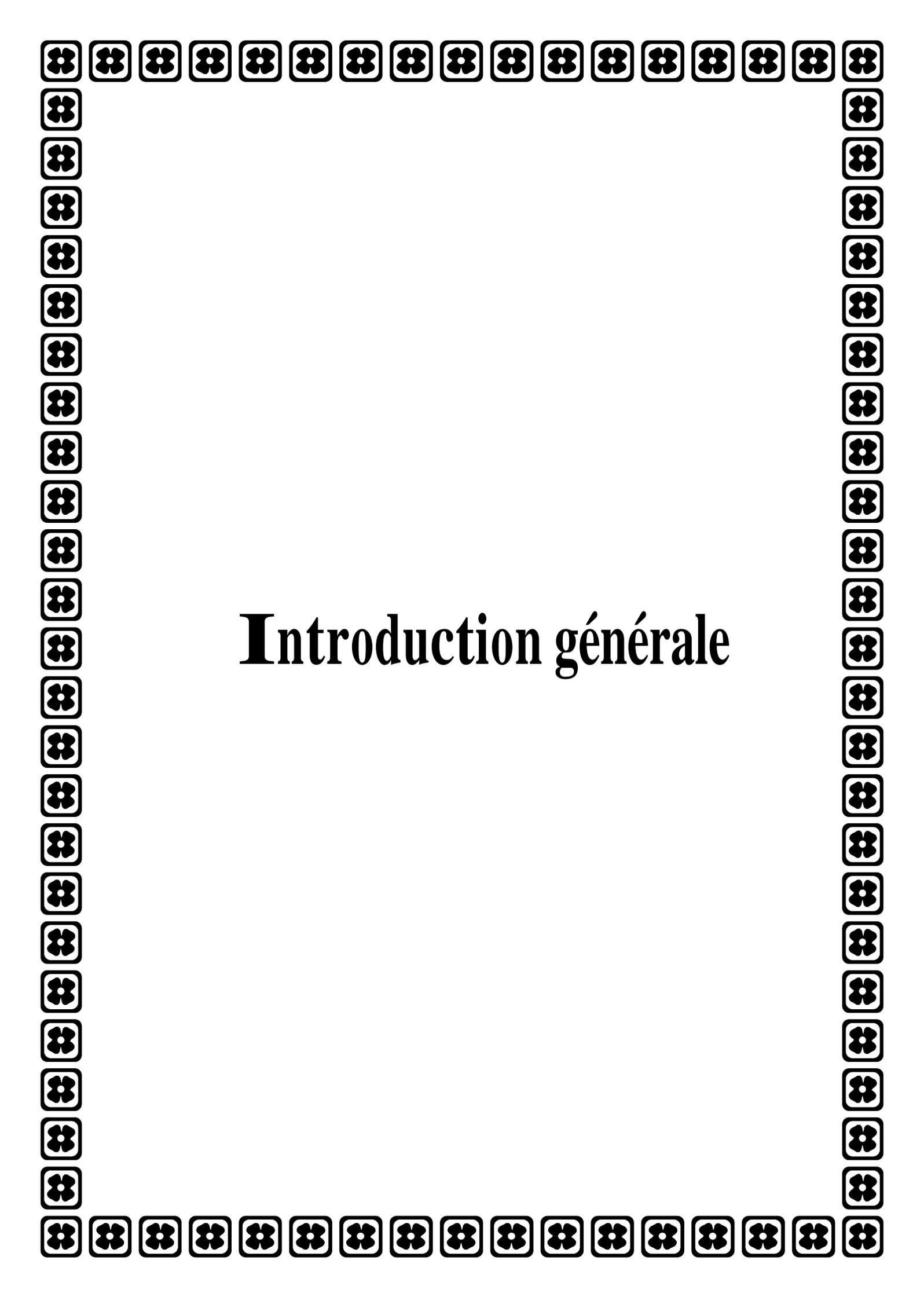
Mn	Manganèse.	/
m	Coefficient de dispersion.	/
$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Résistance de transfert de charge.	
O	Oxygène.	/
$Z_{re}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Impédance réelle.	
$Z_{im}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Impédance imaginaire.	

**Liste des abréviations**

AFM	Microscopie à force atomique.
C inh	Concentration en inhibiteur.
C	Carbone.
Cr	Chrome.
CE	Contre électrode.
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Orthophenanthroline.
E	Potentiel (mV).
ET	Electrodes de travail.
ER	Electrode de référence.
Fe(OH) <sub>2</sub>	Hydroxyde de fer.
g/cm <sup>2</sup>	Gramme sur centimètre carré.
H <sup>+</sup>	Proton.
Hg	Mercure.
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Di chlorure de di mercure.
H <sub>2</sub> O	Molécule de l'eau.
HCl	Acide chlorhydrique.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
J.C	Jésus-Christ.
kJ/mol	Kilojoule sur mole.
KCl	Chlorure de potassium.
Log	Logarithme décimal.
MEB	Microscopie à balayage électronique.
mV/ECS	Millivolt sur électrode de référence au calomel saturé.
mV/S	Millivolt sur seconde.
mF/cm <sup>2</sup>	Milli farad sur centimètre carré.
NACE	National Association of Corrosion Engainer.
OH <sup>-</sup>	Ion hydroxyde.
OCP	Potentiel à circuit ouvert.
ppm	Partie par million.
Q <sub>CPE</sub>	Capacité de l'élément à phase constante.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
XC48	Acier au Carbone.
μA/cm <sup>2</sup>	Microampère sur centimètre carré.

*Cdc*

Capacité de la double couche

A decorative border composed of repeating floral icons, each enclosed in a square frame. The icons are arranged in a rectangular frame around the central text.

# Introduction générale

## **Introduction générale**

La corrosion est le changement de métal sous l'action du milieu environnant. Plus précisément, il s'agit de processus d'interaction spontanée de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération conduisent à une dégradation rapide des structures métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines, en particulier dans la production industrielle où les arrêts, les accidents et les risques de contamination des composants corrodés sont des événements fréquents avec des implications économiques [1].

L'application de solutions acides est répandue dans un large éventail de procédés industriels. Leur utilisation est particulièrement courante dans l'entretien et le nettoyage des équipements métalliques, dans la lutte contre les déversements d'hydrocarbures et l'élimination des dépôts inégaux. Un facteur clé déterminant quel agent acide utiliser est le type spécifique de métal et la pollution correspondante qui doit être éliminée. Dans la plupart des cas, les métaux ont tendance à avoir une disposition basique ou amphotère, alimentant ainsi l'utilisation principale de solutions de décapage acides. Ces solutions sont principalement composées d'acides minéraux en raison de leur faible coût et de leur relative facilité de recyclage.

Les inhibiteurs chimiques sont extrêmement efficaces pour prévenir la corrosion métallique, former une barrière protectrice et réduire le taux de corrosion. Lorsqu'ils sont ajoutés au mélange, les inhibiteurs perturbent à la fois la réaction anodique ou cathodique et réduisent l'impact des agents corrosifs, sécurisant la surface métallique contre toute érosion supplémentaire. La protection offerte par ces inhibiteurs de corrosion est sans précédent et largement répandue. Seul moyen d'intervention contre les effets de la corrosion en milieu sévère, les inhibiteurs présentent un avantage unique. Ils constituent un moyen économique et efficace de lutte contre la corrosion, à condition que la qualité du ou des produits utilisés soit irréprochable. Cela fait des inhibiteurs une option viable à utiliser à un prix raisonnable.

Alors que l'attention du monde sur l'environnement continue de croître, des réglementations strictes sur les rejets industriels ont émergé. Par conséquent, l'intégration d'inhibiteurs de corrosion écologiques et biodégradables est devenue une question urgente. Les chercheurs étudient maintenant des produits naturels non toxiques pour leurs capacités inhibitrices exceptionnelles et leur impact potentiel sur l'écosystème.



La mémoire est divisée en trois chapitres

Le premier chapitre traite des types de corrosion et des types de protection en général, et des inhibiteurs en particulier.

Le deuxième chapitre étudie principalement la méthode électrochimique et la méthode morphologique du MEB et de l'AFM.

Dans le chapitre 3, nous examinons les résultats obtenus à partir d'expériences de laboratoire.

A decorative border composed of repeating floral icons, each enclosed in a square frame. The icons are arranged in a rectangular frame around the central text.

# Chapitre I

## Etude bibliographique

## I.1 La corrosion

### I.1.1 Définition de la corrosion

Le phénomène de corrosion se produit lorsqu'un métal est soumis à un milieu agressif, la plupart du temps il s'agit de la combinaison de l'humidité et de l'oxygène, mais l'exposition accrue aux rayons UV ou à certaines formes d'usure peut représenter aussi une menace. Le matériau s'altère, quitte son état métallique pour se transformer en sels (oxydes, sulfures, carbonates) et revient ainsi à son état naturel. La conséquence première, et la plus préjudiciable, est la perte de ses caractéristiques mécaniques. Le fer possède une forte réactivité dans ce processus électrochimique et les échanges ioniques à sa surface sont multiples. De plus, des facteurs aggravants peuvent augmenter le pouvoir corrosif d'une atmosphère, comme par exemple le degré de salinité dans l'air ou l'écrouissage du métal. L'application de moyens de protection apporte des solutions pour enrayer ce phénomène, du moins le retarder.

Ainsi, traitement de surface, revêtement organique ou métallique, électrodéposition, galvanisation, et même transformation de la surface du métal, permettent à un grand nombre de produits en acier de résister à des conditions d'utilisation en extérieur. Toutefois, la préparation du support conditionne considérablement l'efficacité du traitement. L'acier doit être mis à nu, il peut être sablé, brossé, voire même brûlé. Ensuite, l'épaisseur du dépôt et son adhérence au support sont également fonction du mode d'application retenu : immersion, pulvérisation, électrodéposition, pinceau [2].

La corrosion est l'altération d'un objet par réaction chimique avec un oxydant (du dioxygène et du proton  $H^+$  en majorité). La corrosion intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physico-chimiques et mécaniques. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'air urbain et l'air salin (l'humidité avec ou sans un accélérateur (le sel)).



*La rouille de l'acier*



*Le vert de gris sur le cuivre*

**Figure I.1 : Exemple sur la corrosion**

Cependant, la corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures) [3].

### I.1.2 L'origine de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs (Figure I.2) :

- ✓ Composition chimique et microstructure du métal.
- ✓ Composition chimique de l'environnement.
- ✓ Paramètres physiques (température, irradiation, etc.).
- ✓ Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [1].

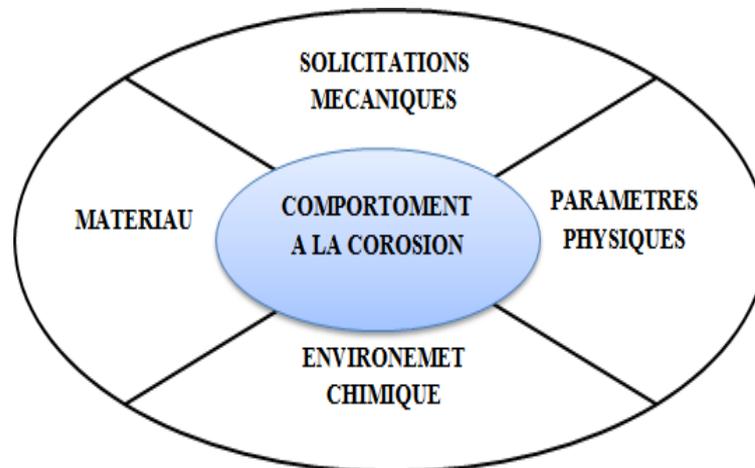


Figure I.2 : Systèmes de corrosion

### I.1.3 Généralités sur les aciers

De tous les alliés métalliques, les aciers sont les plus employés dans les applications industrielles. Leurs propriétés mécaniques sont liées à la microstructure de l'alliage, donc à sa composition et aux traitements thermiques appliqués. Enfin, leurs faibles coûts présentent un grand intérêt pour leurs utilisations.

Les alliages ferreux sont des composés contenant du fer et ayant une valence de +2. Le type le plus commun d'alliage ferreux est l'acier doté d'une teneur en carbone située entre 0 et 2 de pourcentage pondéral. Les autres éléments d'alliage conduisent à la formation de carbures qui améliorent les propriétés du matériau telles que la dureté, la résistance à la traction et la trempabilité.

Le Fer est un élément chimique. Il est assez difficile d'obtenir du fer très pur, mais ce n'est pas gênant car les propriétés d'emploi du fer deviennent bien plus intéressantes et variées lorsqu'on lui ajoute des éléments [4].

### I.1.4 Histoire de l'acier

On considère souvent Réaumur comme le fondateur de la sidérurgie scientifique moderne. Il réalise de très nombreuses expériences afin d'améliorer la fabrication de l'acier et

publie le résultat de ses observations en 1712.

L'acier est apparu par l'évolution de la métallurgie, vers 1786. Cette année-là, trois savants français, Berthollet, Monge et Vandermonde, caractérisèrent trois types de produits obtenus à partir de la coulée des hauts-fourneaux : le fer, la fonte et l'acier. L'acier était alors obtenu à partir du fer, lui-même produit par affinage de la fonte issue du haut-fourneau. L'acier était plus dur que le fer et moins fragile que la fonte.

Au XIX<sup>e</sup> siècle sont apparues des méthodes de fabrication directe de l'acier sans passer par l'étape fer, avec le procédé Thomas-Gilchrist de déphosphoration des minerais, et les fours Bessemer (Henri Bessemer, 1855 affinages de l'acier par insufflation d'air) et Siemens-Martin. Ces découvertes, permettant la fabrication en masse d'un acier de « qualité » (pour l'époque), participent à la révolution industrielle [4].

### **I.1.5 Composition chimique de l'acier et influence des éléments chimiques sur ses propriétés**

La composition chimique de l'acier est du fer et le carbone qui en sont les éléments principaux rentrant dans sa composition, un acier ordinaire contient principalement du silicium ; du manganèse, du soufre et du phosphore [5].

Ils se composent de plusieurs autres inclusions ou impuretés constantes ou inévitables telles que Mn, Si, P, S, O, M, H, etc...Qui influent sur leurs propriétés. La présence de ces inclusions s'explique :

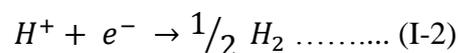
- Soit par la difficulté de l'élimination de certaines d'entre elles lors de l'élaboration (S, P).
- Soit par leur passage dans l'acier lors de l'opération de désoxydation (Mn, Si).
- Soit encore par addition en vue d'améliorer les propriétés de l'acier (Cr, Ni, Mo, etc.).

### **I.1.6 Corrosion de l'acier**

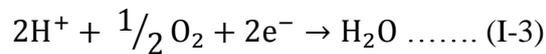
La corrosion électrochimique de l'acier gâché décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon les réactions suivante :



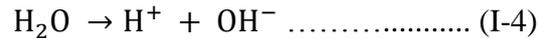
La vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique). En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



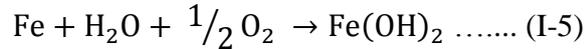
Cette réaction est assez rapide dans l'acide mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques. La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante : (processus appelé de polarisation)



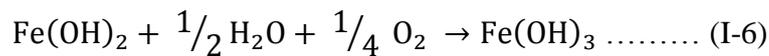
En ajoutant les équations (I-2) et (I-3) qui font intervenir la réaction :



On obtient l'équation (I-5) :



L'hydroxyde ferreux,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' $\text{O}_2$  doit diffuser. Le pH de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  saturées d'environ 9,5. La couleur de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  saturé a un pH presque neutre [6] .

### **I.1.7 Différentes types de corrosion**

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le types de corrosion .

#### **I.1.7.a Corrosion chimique (ou sèche)**

Il s'agit d'un réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [7] .

#### **I.1.7.b Corrosion électrochimique (ou humide)**

Ce type de corrosion implique un milieu corrosif conducteur d'électricité (milieux aqueux, sels fondus). Les principaux agents corrosifs dans ce cas sont les protons solvates, l'oxygène dissous, les cations métalliques, les anions et les gaz dissous.

Le milieu corrosif dans ce type de corrosion transporte les oxydants vers la surface du métal et les produits d corrosion vers la solution corrosive [7] .

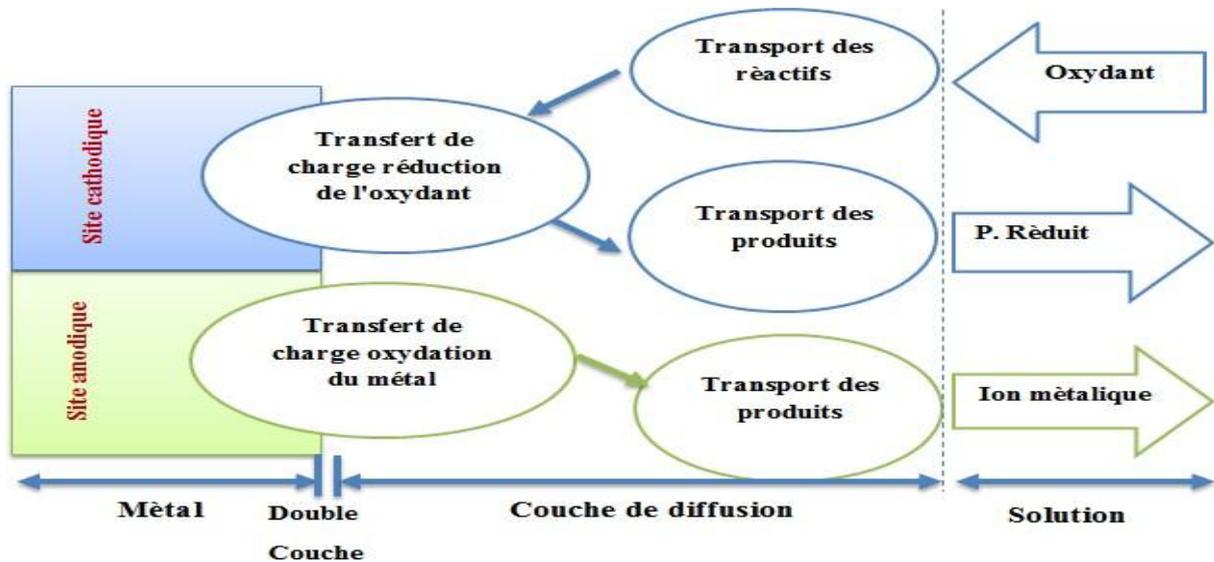


Figure I.3 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide

### I.1.7.c Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par des bactéries. Il peut y avoir alors formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau [8].

### I.1.8 Différentes formes de corrosion

#### I.1.8.a Corrosion généralisée (uniforme)

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [9].

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{\text{Masse perdue en (g) pendant (t) heures} \times 8750}{\text{Surface en mm}^2 \text{ du métal} \times (\text{densité}) \times \text{temps en heures}} \dots\dots (I-7)$$

Le taux de corrosion permet de savoir si l'alliage peut être utilisé ou non. Le taux de corrosion d'un alliage est :

- ✓ Excellent jusqu'à 0,05 mm/an.
- ✓ Bon jusqu'à 0,5 mm/an.
- ✓ Satisfaisant jusqu'à 1,25 mm/an.
- ✓ Mauvais au-delà de 1,25 mm/an.

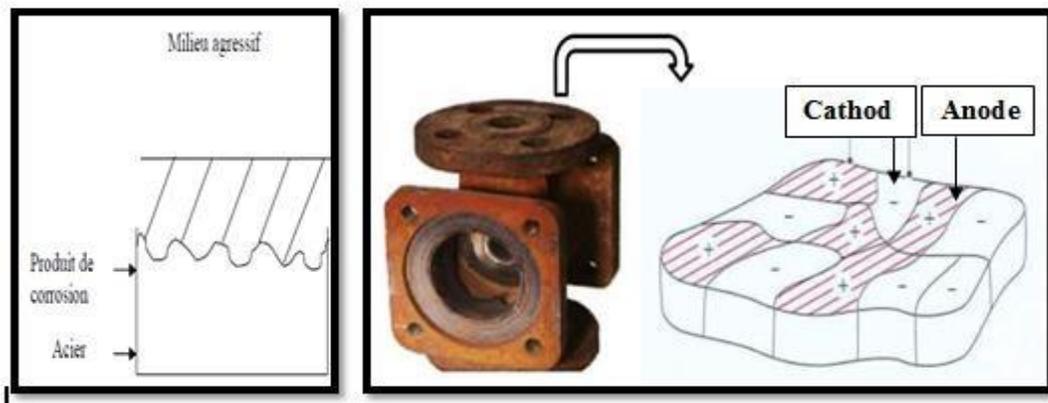


Figure I.4 : Corrosion uniforme

### I.1.8.b Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau [10].

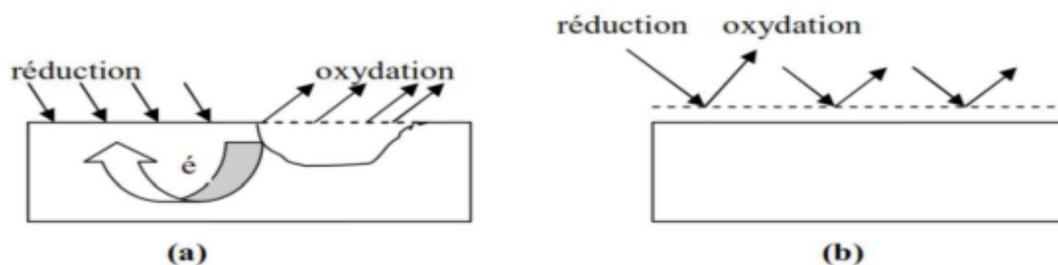


Figure I.5 : Corrosion localisée (a) et corrosion uniforme (b) d'un métal il existe plusieurs types d'érosion localisée notamment

#### I.1.8.b.i Corrosion galvanique

Lorsque deux différents métaux ou alliages sont en contact et forment une pile électrochimique, Le métal le moins résistant, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [11].

#### I.1.8.b.ii Corrosion par piqure

Attaque très localisée en certains points de la surface métallique produite par certains anion halogénure (chlorure) sur la surface des métaux qui se protègent par un film d'oxyde passif tel que le cuivre, l'aluminium, l'acier inoxydable... cette attaque peut se progresser en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne [12].

### I.1.8.b.iii Corrosion inter granulaire

Attaque sélective aux joints des grains due à la présence d'impureté dans le joint ou à la précipitation des phases et combinaison chimique lors d'un traitement thermique peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal [12].

### I.1.8.b.iv Corrosion par érosion

Liée à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'une abrasion mécanique due à la vitesse d'écoulement du fluide [13].

### I.1.8.b.v Corrosion sous contrainte

Correspond à une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique, qui peut se développer jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique [12].

### I.1.8.b.vi Corrosion caverneuse

C'est une attaque sélective due à la différence d'accessibilité d'oxygène entre deux parties d'une structure créant une pile, elle est observée dans les endroits peu accessibles à l'oxygène [11].

<i>Types</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Exemples</i>
 1. uniforme	Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante.	Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique.
 2. localisée	Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble.	Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion intergranulaire.
 3. corrosion par piqûres	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation	Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions $Cl^-$ .
 4. dissolution sélective	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage	Dézincification des laitons (Cu-Zn).
5. Corrosion sous contrainte	Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique	Corrosion- Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue

Figure I.6 : Différents types de corrosion

### I.1.9 Facteurs de la corrosion

La plupart des métaux purs sont thermodynamiquement instables. Au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice. ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres [14]. Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

**Tableau I.1 : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux [15]**

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque (milieu corrosif).	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Concentration du réactif.</li> <li>✓ Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S...).</li> <li>✓ Acidité du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>✓ Température, pression.</li> <li>✓ Présence de bactéries</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>✓ Procédés d'élaboration.</li> <li>✓ Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>✓ Traitements thermiques, mécaniques.</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Etat de surface, défauts de fabrication.</li> <li>✓ Formes de pièces.</li> <li>✓ Sollicitations mécaniques.</li> <li>✓ Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>✓ Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.).</li> <li>✓ Croûte d'oxydes superficiels.</li> <li>✓ Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
Facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Vieillessement.</li> <li>✓ Tensions mécaniques internes ou externes.</li> <li>✓ Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous.</li> <li>✓ Modification des revêtements protecteurs.</li> <li>✓ Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).</li> </ul>

#### I.1.9.a Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. l'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [16].

### **I.1.9.b Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [17].

### **I.1.9.c Effet de régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [18].

### **I.1.9.d Effet de Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [16].

## **I.2 La protection contre la corrosion**

### **I.2.1 Définition de la protection**

Les phénomènes de corrosion impactent les activités industrielles à plusieurs niveaux, mettant en jeu la sécurité, mais également la longévité des matériaux et des installations. Une protection efficace contre la corrosion permettra un renouvellement moins fréquent des matériaux, générant ainsi une économie sensible. Plusieurs approches de prévention sont envisageables : revêtements anticorrosion, protection cathodique, traitements thermomécanique, inhibiteurs de corrosion, etc.,

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné. Elle dépend du milieu environnant ce milieu est défini par un ensemble de paramètres. De plus, le comportement en corrosion dépend de l'état de surface et plus précisément de l'interface matériau-milieu. La résistance à la corrosion est donc celle d'un système matériau-surface milieu, soumis à des sollicitations diverses, physicochimiques, thermiques et mécaniques [19].

## I.2.2 Protection par le revêtement

### I.2.2.a Revêtements anticorrosion

Les industries chimiques et para-chimiques, en raison de la diversité des milieux qu'elles utilisent, ont besoin de matériaux devant travailler dans des conditions difficiles de température, de pression et de bien sûr de tenue à la corrosion. Les matériaux, qu'ils soient massif ou utilisés en tant que revêtement, ont des domaines d'emploi bien spécifiques. Les revêtements trouvent une place importante dans la chimie et la parachimie pour différentes raisons [20] :

- Comportement à la corrosion : citons l'exemple de l'acier vitrifié qui permet de travailler en milieu acide (sauf l'acide fluorhydrique) et de réaliser du matériel de génie chimique comme des réacteurs de grands volumes ou des éléments de colonne.
- Polyvalence : une des grandes orientations des industries chimiques et surtout para-chimiques est la construction d'ateliers multi-produits. pour cela, les revêtements, qu'ils soient de type céramique ou organiques, trouvent un domaine d'application important tant sur le plan anticorrosion qu'économique.
- Aspect économique : l'utilisation de matériaux massifs dans des conditions difficiles comme pour les alliages de nickel s'avère parfois prohibitive pour la construction d'une installation complète. là où l'on utilisera un matériau massif, il sera peut être possible de le remplacer par un matériau comme l'acier non allié (matériau peu cher) recouvert d'un revêtement organique épais avec des caractéristiques de tenue à la corrosion comparables.

**Tableau I.2 : Actions spécifiques sur les éléments du système matériau-surface-milieu**

Elément	Action
<b>Matériau</b>	Choix approprié, Traitements thermomécaniques ou thermochimiques, élaboration....
<b>Surface</b>	Traitements de surface, préparation, nettoyage, revêtements...
<b>Milieu</b>	Inhibiteurs, contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dissous, en impuretés...)
<b>Ensemble de système</b>	Protection cathodique Passivation anodique

Une attention particulière doit être portée sur la contribution des revêtements organiques dans la prévention et la lutte contre la corrosion. En effet, le recouvrement des surfaces par élaboration de revêtements organique est de loin la méthode la plus utilisée en

raison de sa facilité de mise en œuvre et de la grande diversité de formulation des polymères. A cela s'ajoute leur coût relativement faible par rapport aux revêtements métalliques [21].

Les revêtements organiques se divisent en quatre groupes :

- Les revêtements de « type peintures ».
- Les revêtements « thermodurcissables ».
- Les revêtements « caoutchouteuse ».
- Les revêtements « thermoplastiques ».

Les peintures constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat (acier) par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, des réactions électrochimiques ...etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures.

### **I.2.2.b Traitements mécaniques**

Les traitements de surface mécaniques sont des procédés qui permettent d'améliorer les performances des matériaux par une action combinée de durcissement superficiel, de modification structurale et d'introduction de contraintes résiduelles de compression grâce à une déformation plastique hétérogène à la surface, des composantes mécaniques. Les traitements les plus utilisés sont le grenailage de précontrainte, le galetage, le martelage, le choc-laser et modifient à la fois la forme, la rugosité, les contraintes résiduelles et la dureté de la surface, les traitements de surface dans leur ensemble (thermiques, chimiques, thermochimiques, mécaniques) s'accompagnent souvent de modification de l'état mécanique superficiel, à travers la présence de plastification hétérogènes de la surface, donc de contraintes résiduelles. Pour les traitements chimiques ou thermochimiques, la contribution de l'état mécanique est alors difficilement identifiable vis-à-vis de la tenue à la corrosion, car elle est masquée par des modifications de composition ou d'état métallurgique.

Le grenailage de précontrainte est un procédé et essentiel pour raisons de sécurité, dans plusieurs secteurs industriels, principalement dans les industries aéronautiques et automobiles. Les pièces sont soumises au procédé de grenailage de précontrainte afin de provoquer des contraintes qui réduisent considérablement le risque de fissure pendant leur utilisation. Le galetage est un procédé d'usinage de corps propre, sans enlèvement de matière et consistant à lisser et à compacter la surface des matériaux. Le galetage et le grenailage de précontrainte aident à l'augmentation de la résistance à la corrosion, à l'amélioration de l'état

de surface, à la amélioration jusqu'à 100% la résistance à la fatigue et autorisent un gain de 30% sur la dureté et la résistance à la rupture [21].

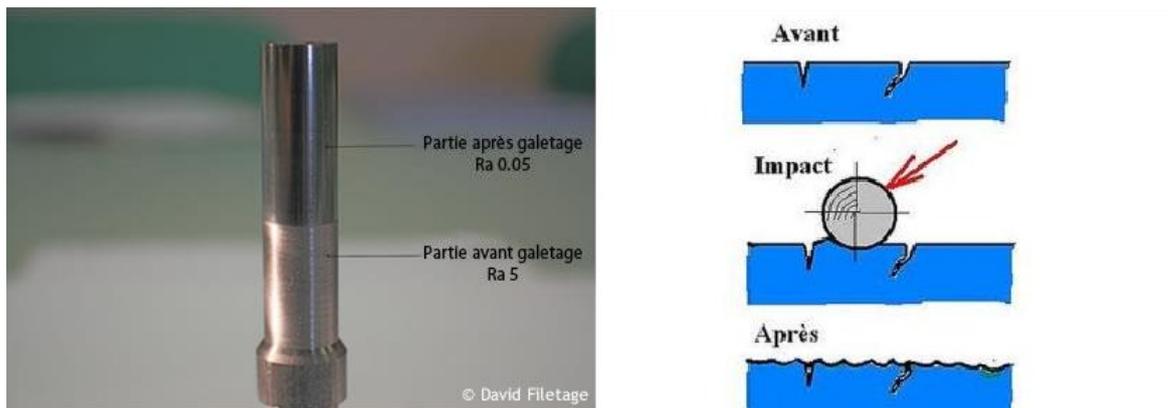


Figure I.7 : Galetage et grenailage de précontrainte dans l'acier

### I.2.3 Protection par les inhibiteurs

#### I.2.3.a Définition d'inhibiteur

Un Inhibiteur de corrosion est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

#### I.2.3.b Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [22] :

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

#### I.2.3.c Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons, figure I.8 :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,

- Par mécanisme réactionnel,
- Par formulation des produits

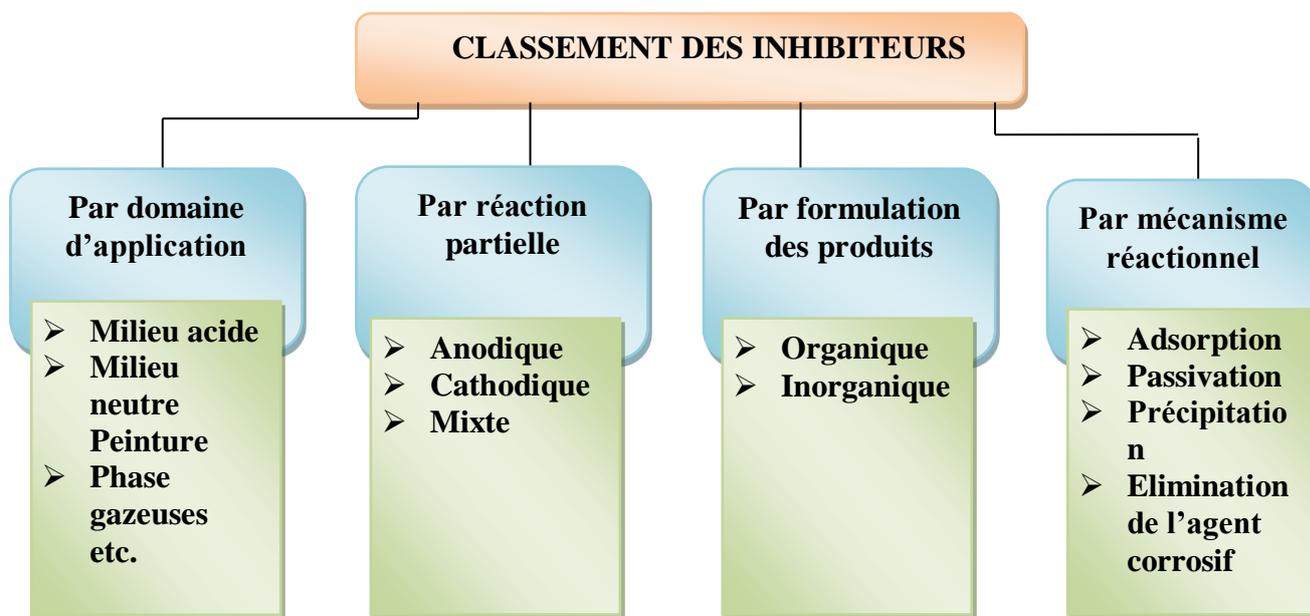


Figure I.8 : Classement de l'inhibiteur de corrosion

#### I.2.3.d Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsqu'il est soumis à des usinages très sévères comme le perçage, filetage, etc. en dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce métal. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il est mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en

provoquant l'apparition d'émulsions, voire de mousses.

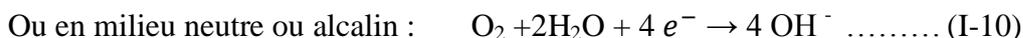
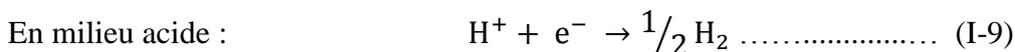
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [22].

#### I.2.4 Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes

Cette deuxième possibilité de classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions : - une réaction anodique de dissolution du métal, par exemple :



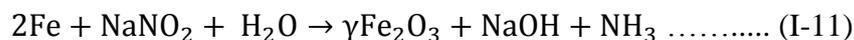
Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. de la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [23].

##### I.2.4.a Inhibiteurs anodiques

Les produits les plus connus sont les nitrites et les chromates. Ils réagissent à l'anode pour former des films protecteurs selon les processus globaux suivants :



Ce sont des inhibiteurs passivant. La formation de la couche passive ne nécessite pas la présence d'oxygène dissous. Celui-ci est apporté par l'inhibiteur lui-même. De par leur mode d'action, ces inhibiteurs doivent être utilisés en dosage suffisant, de l'ordre de gramme par litre d'eau [23].

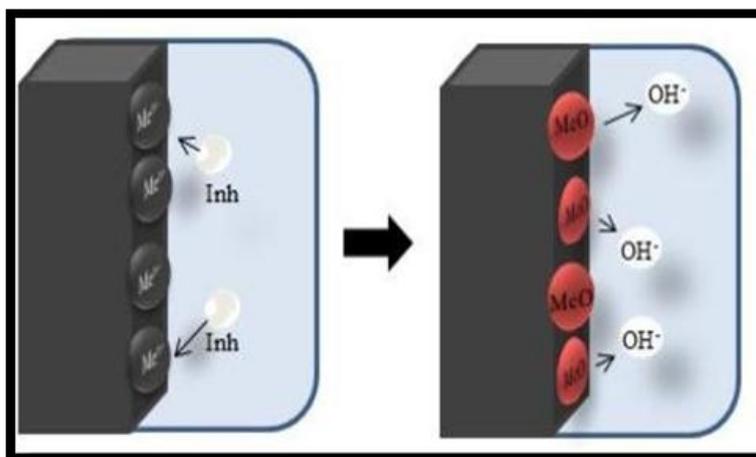


Figure I.9 : Illustration de l'effet Inh anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action

**I.2.4.a.i Mode d'action d'un inhibiteur anodique**

On admet dans ce qui suit que la courbe cathodique  $I = f(E)$  n'est pas modifiée en présence de l'inhibiteur. La modification de la courbe anodique repérée à partir des caractéristiques de la réaction redox peut se faire de différentes façons.



L'inhibiteur conserve la valeur de la pente de Tafel ( $dE / d\log i$ ) de la courbe anodique (mécanisme de dissolution inchangé) et le courant de la réaction redox est diminué : simple déplacement de la courbe anodique parallèlement à elle-même vers des valeurs de potentiels plus positives. Le résultat est une diminution du courant de corrosion.

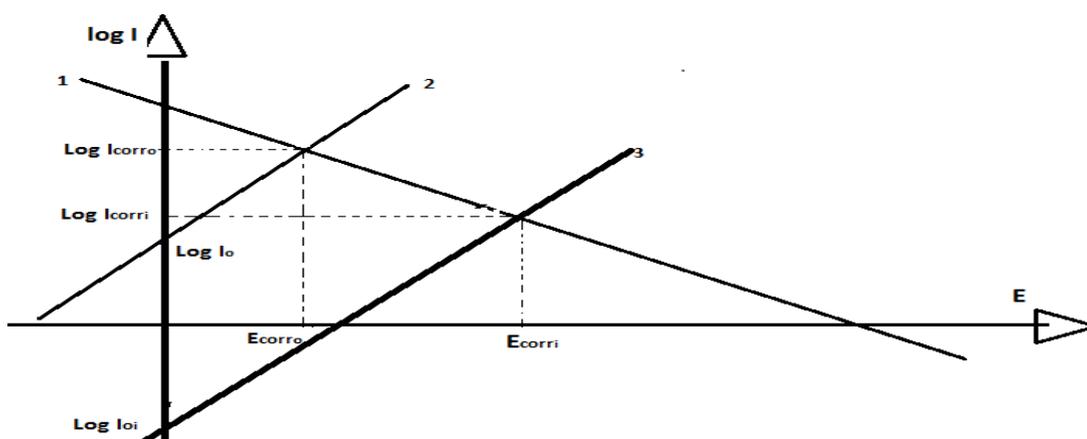


Figure I.10 : Action d'un inhibiteur de corrosion anodique conservant le mécanisme réactionnel anodique

Courbe 1 : courbe cathodique en présence et en absence d'inhibiteur

Courbe 2 : courbe anodique en l'absence d'inhibiteur

Courbe 3 : courbe anodique en présence d'inhibiteur

$E_{corr}, I_{corr}$  : Potentiel et courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur

$E_{corr}, I_{corr}$  : Potentiel et courant de corrosion en présence d'inhibiteur

L'inhibiteur augmente la valeur de la pente de Tafel ( $dE / d\log i$ ) de la courbe anodique et conserve le courant d'échange de la réaction redox  $M^{n+} / M$ . Le résultat est encore une diminution du courant de corrosion, mais il y a eu modification du mécanisme de dissolution du métal en présence de l'inhibiteur [23].

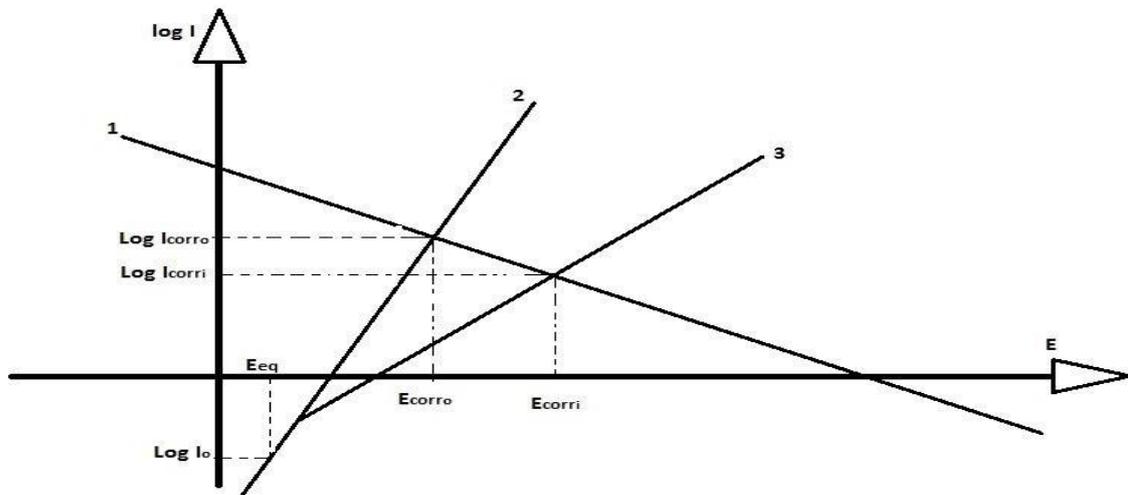


Figure I.11 : Action d'un inhibiteur de corrosion anodique modifiant le mécanisme réactionnel anodique

Courbe 1 : courbe cathodique en présence et en absence d'inhibiteur

Courbe 2 : courbe anodique en l'absence d'inhibiteur

Courbe 3 : courbe anodique en présence d'inhibiteur

$E_{eq}, I_0$  : Potentiel d'équilibre et courant d'échange de la réaction  $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$  en l'absence et en présence d'inhibiteur

$E_{corr}, I_{corr}$  : Potentiel et courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur

$E_{corr}, I_{corr}$  : potentiel et courant de corrosion en présence d'inhibiteur [1].

#### I.2.4.a.ii Inconvénients

En cas de sous-dosage, il y a augmentation de la densité de courant de corrosion sur les anodes non protégées et risque de corrosions localisées par piqûres. On se trouve en effet dans une situation du type grande cathode-petite anode, du fait du dosage important nécessaire, et aussi du fait de la toxicité de ces produits pour l'environnement, leur emploi est limité au traitement des circuits théoriquement fermés.

En cas de contact avec l'air, les nitrites s'oxydent en nitrates et sont moins efficaces. Cette oxydation peut être également d'origine bactérienne.

Les chromates perdent leur efficacité en présence de matières réductrices. Il y a

transformation du Cr (VI) en Cr (III) qui peut précipiter sous forme de produits colmatant [23].

**Tableau I.3 : Précautions d'emploi d'inhibiteur anodique**

Inhibiteur anodique	Dosage en ppm	Ph	Observation
Chromates	>500	5-10	En mettant si D<150 ppm-toxique
Nitrites	>500	8-9	Toxique, oxydable, corrosion Cu
Ortho phosphates	>1000	>9	Corrosion à l'arrêt
Poly phosphates	--	6,5-7,5	Nécessite la présence de Ca <sup>2+</sup> (ECS)
Silicates	--	6,5-8	ECS
Tannâtes	--	>8	Colore l'eau
Molybdates	>100	Neutre	--

#### I.2.4.a.iii Autres inhibiteurs anodiques

D'autres produits réagissent également à l'anode pour former des films protecteurs :

- Les silicates
- Les phosphates, les poly-phosphates
- Les tannâtes
- Les borates
- Les molybdates, etc...[23].

#### I.2.4.b Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatifs [24].

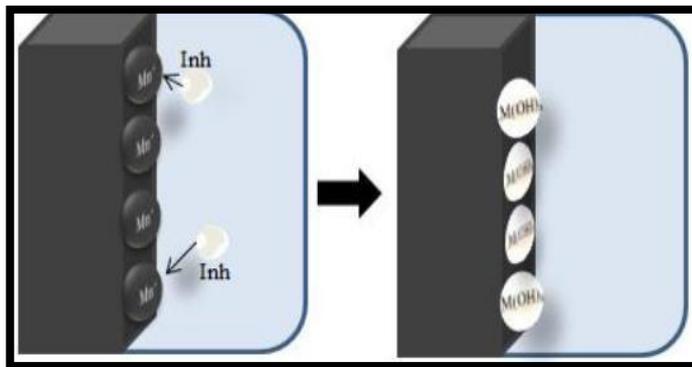


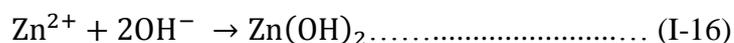
Figure I.12 : Illustration du mécanisme d'action des Inh cathodiques

#### I.2.4.b.i Mode d'action d'un inhibiteur cathodique

Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est basé sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde, sous l'action des ions  $\text{OH}^-$ , produits par réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de corrosion. Cette précipitation a pour effet de stopper la réaction cathodique et la corrosion. Ainsi, les ions bicarbonate de l'eau peuvent être considérés comme des inhibiteurs cathodiques si l'alcalinisation au voisinage de la cathode par production d'ions  $\text{OH}^-$  permet la précipitation de carbonate de calcium et la formation d'une couche protectrice fine et bien cristallisée selon les réactions :



Cependant, en pratique, cette réaction est difficile à contrôler et on préfère l'emploi d'un inhibiteur. L'inhibiteur cathodique le plus utilisé est l'ion zinc, introduit généralement sous forme d'un sel de ce métal. La précipitation cathodique se fait sous forme d'un hydroxyde plus ou moins complexe :



Les inhibiteurs cathodiques du fait de leur mode d'action, sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même si, en cas de sous dosage, la densité du courant de corrosion cathodique augmente. Il y aura corrosion bien entendu, mais pas plus qu'en absence d'inhibiteur.

En pratique, les sels de zinc ne sont pas utilisés seuls, mais en association avec d'autres inhibiteurs de corrosion et d'entartrage [25].

#### I.2.4.b.ii Précautions à prendre

- Tout d'abord, il faut veiller à ce que le zinc ne précipite pas lors de son introduction dans l'eau, sous l'effet d'une alcalinité trop élevée. Aussi, une régulation du pH de l'eau du circuit est souvent nécessaire. La fourchette de pH souhaitable est déterminée

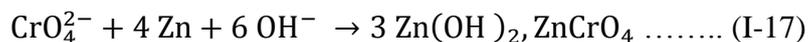
selon le mélange d'inhibiteurs réalisé.

- Du fait d'une consommation cathodique du sel de zinc, un dosage initial plus important est généralement nécessaire.
- Un dosage d'entretien pour maintenir dans l'eau du circuit une teneur en ions zinc de l'ordre de 1 à 2 ppm est ensuite suffisant pour maintenir le film protecteur.
- Selon les associations réalisées, un traitement biocide complémentaire peut être recommandé [24].

## I.2.5 Exemple mélanges d'inhibiteurs

### I.2.5.a Chromates – zinc

En conjonction avec le chromate, l'ion zinc donne (historiquement) l'inhibiteur de corrosion qui fut le plus communément employé pour le traitement des circuits de refroidissement semi-ouverts. Cette combinaison donne une excellente protection anticorrosive, à un coût économique acceptable. Il est de pratique courante, pour un nouvel inhibiteur, d'être comparé au chromate-zinc en performance et en coût. Les mélanges zinc-chromates donnent de l'inhibition cathodique. L'un des mécanismes proposés, en alternative avec les mécanismes indépendants à chaque composé, est le suivant :



Ce hydroxy chromate de zinc forme un film protecteur meilleur que celui donné par l'hydroxyde de zinc. Cependant :

- Un contrôle rigoureux du pH est nécessaire,
- Le rejet du chrome VI est interdit, un traitement des rejets est nécessaire.

### I.2.5.b Poly phosphates-zinc

Associés à des poly phosphates, les sels de zinc peuvent former sur les surfaces cathodiques des dépôts protecteurs à base de complexes phosphates-zinc, comme par exemple la scholzite (phosphate double de zinc et de calcium) :  $\text{CaZn(PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  [20].

Notons que :

- La régulation de pH est toujours nécessaire,
- Les poly-phosphates s'hydrolysent à partir de 60°C et peuvent former les dépôts entartrant avec les sels de calcium,
- Ils peuvent servir de nourriture aux bactéries : un traitement biocide supplémentaire est recommandé.

Les poly phosphates sont actuellement remplacés par des phosphorâtes ou des polymères dispersants, plus résistants à la température, qui stabilisent le zinc et permettent une régulation du pH moins sévère.

## I.2.6 Méthodes actives

### I.2.6.a Protection cathodique et passivation anodique

Les méthodes de protection électrochimique des matériaux métalliques exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de potentiel en tout point de l'interface métal –milieu soumis au risque de corrosion. Quand elles être appliquées industriellement, ces méthodes s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée.

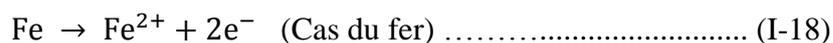
La méthode de loin la plus employée est la protection cathodique qui provoque l'abaissement du potentiel électrochimique du métal jusqu'à un niveau suffisant, parfois limité par des effets secondaires nuisibles. Cet abaissement de potentiel est assuré par le couplage électrique de l'ouvrage à protéger avec des anodes galvaniques (ou sacrificielles) constituées en matériau moins noble (systèmes galvaniques) ou par l'injection d'un courant électrique continu (systèmes à courant imposé). Ses applications industrielles principales concernent les canalisations enterrées ou immergées, les réservoirs enterrés, les intérieurs de capacités, en association avec une protection passive par systèmes de peintures ou revêtements spéciaux. Elle est aussi très largement utilisée en milieu marin : protection des navires bouées, ouvrage portuaires (en association avec un système de peintures) ou plates-formes offshore (généralement non revêtues sur la majorité de leur surface) [27]. La protection (ou passivation) anodique consiste à augmenter le potentiel d'un matériau métallique pour le porter à un niveau de passivité stable dans le milieu environnant. Cette technique délicate dans son principe même, n'est utilisée que dans certains milieux chimiques particuliers, en se basant sur la norme ISO 8044 « Corrosion des métaux et alliage-termes principaux et définitions » :

- La protection électrochimique est une technique de protection contre la corrosion obtenue par contrôle électrique du potentiel de corrosion.
- La protection cathodique est une corrosion électrochimique obtenue par diminution du potentiel de corrosion à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative.
- La protection anodique est une protection électrochimique obtenue par augmentation du potentiel de corrosion jusqu'à une valeur correspondant à l'état passif.
- La protection galvanique est une protection électrochimique pour laquelle le courant électrique est fourni par une pile de corrosion obtenue en reliant une électrode auxiliaire au métal à protéger. La protection galvanique est le plus souvent une protection cathodique (avec anodes dite galvaniques ou sacrificielles), mais elle peut être parfois une protection anodique [28]
- La protection par courant imposé est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une source extérieure d'énergie électrique (en courant

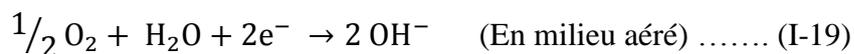
continu). On parle aussi de protection par système énergisés. La protection par courant imposé est le plus souvent une protection cathodique (avec anodes dites déversoirs ou lits d'anodes) mais elle peut être parfois une protection anodique.

- La protection par drainage électrique est une protection électrochimique contre la corrosion par courant vagabonds réalisée par drainage de ces courants hors de l'objet métallique [25].

La protection cathodique est principalement utilisée pour les aciers non alliés (par exemple 34CrMo4). Dans un certain nombre d'applications, l'économie est optimale quand cette protection active est associée à une protection passive, sous la forme d'un revêtement de la surface à protéger. C'est le cas des canalisations enterrées ou immergées et des réservoirs enterrés. Dans d'autres cas, le coût minimal est obtenu sans application de revêtement : c'est le cas des plates-formes offshore. Pour tous ces ouvrages, l'utilisation de l'acier dans les conditions de durabilité et de fiabilité élevées indispensables pour une exploitation rentable ne peut être assurée que par la mise en œuvre de la protection cathodique. L'abaissement du potentiel électrochimique métal-électrolyte (par rapport au potentiel de corrosion libre) par l'entrée d'un courant continu de l'électrolyte vers le métal a pour effet de réduire, voire d'annuler, la vitesse de la réaction anodique d'oxydation, donc la corrosion :



Et d'augmenter celle des réactions cathodiques de réduction des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse :



Ce qui produit une alcalinisation de la solution à proximité de la surface et, éventuellement, une libération d'hydrogène moléculaire par recombinaison de l'hydrogène atomique. Aussi il y a des revêtements associés à la protection cathodique. Les revêtements concernés peuvent répondre à l'un des objectifs suivants [29] :

- Protection passive contre la corrosion secondée par une protection active (cathodique) qui a pour objet d'empêcher la corrosion aux zones où le revêtement endommagé laisse le métal exposé à l'électrolyte agressif.
- Protection complémentaire à la protection cathodique (considérée comme le système de protection principal) afin de remplir l'un des rôles suivants :
  - Limiter la consommation de courant,
  - Assurer une polarisation plus rapide,
  - Assurer une portée de la protection cathodique dans des zones à géométrie complexe,
  - Assurer une meilleure répartition du courant sur la structure,

- Réduire le coût global de la protection.

Il est indispensable que le système de revêtements ou de peintures utilisé soit compatible avec la protection cathodique. Un risque de cloquage ou de perte d'adhérence dû notamment à l'alcalinisation du milieu et au dégagement d'hydrogène est encouru en fonction des niveaux de potentiel atteints.

### I.2.7 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

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. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. la chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). 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 [30].

### I.2.8 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'interaction des molécules adsorbées avec la surface de l'électrode. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aident souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé ( $\theta$ ) est définie par la relation suivante [31] :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \dots\dots\dots (I-21)$$

( $\theta$ ) Est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la substance tensioactive synthétisée. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes, est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

$$\diamond \text{ Isotherme d'adsorption de Langmuir : } KC = \frac{\theta}{1-\theta} \dots\dots\dots (I-22)$$

Cette équation indique que les constantes de vitesse des réactions de transfert de

charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement  $\theta$ , et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\diamond \text{ Isotherme d'adsorption de Temkin : } KC = \exp(-\theta 2a) \dots\dots\dots (I-23)$$

$$\diamond \text{ Isotherme d'adsorption de Frumkin : } KC = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-\theta a) \dots\dots\dots (I-24)$$

Où :

$a$  : une constante d'interaction entre particules adsorbées.

$K$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$C$  : la concentration de l'inhibiteur.

$\theta$  : le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

L'adsorption des inhibiteurs peut être décrite par deux types principaux d'interaction :

Physisorption et/ou chimie sorption [32]: L'une est l'adsorption physique, qui fait intervenir des forces électrostatiques de van der Waals entre des charges ioniques ou dipôles sur les espèces adsorbées et la charge électrique à l'interface acier /solution. La chaleur d'adsorption est faible et donc ce type d'adsorption n'est stable qu'à des températures relativement basses. L'autre est l'adsorption chimique, qui implique le transfert ou le partage de charge des molécules inhibitrices à la surface métallique pour former une liaison de type coordonné. Ce type d'adsorption est connu pour avoir une énergie d'adsorption beaucoup plus forte par rapport aux autres modes d'adsorption. Ainsi, une telle liaison est plus stable à des températures plus élevées.

### I.2.8.a Isothermes Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [33].

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \times C_{inh} = b \times C_{inh} \dots\dots\dots (I-25)$$

Où  $\theta$  : est le taux de recouvrement,  $C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur,  $b$  : coefficient d'adsorption.

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

$$\theta = (b \times C_{inh}) / (1 + b \times C_{inh}) \dots\dots\dots (I-26)$$

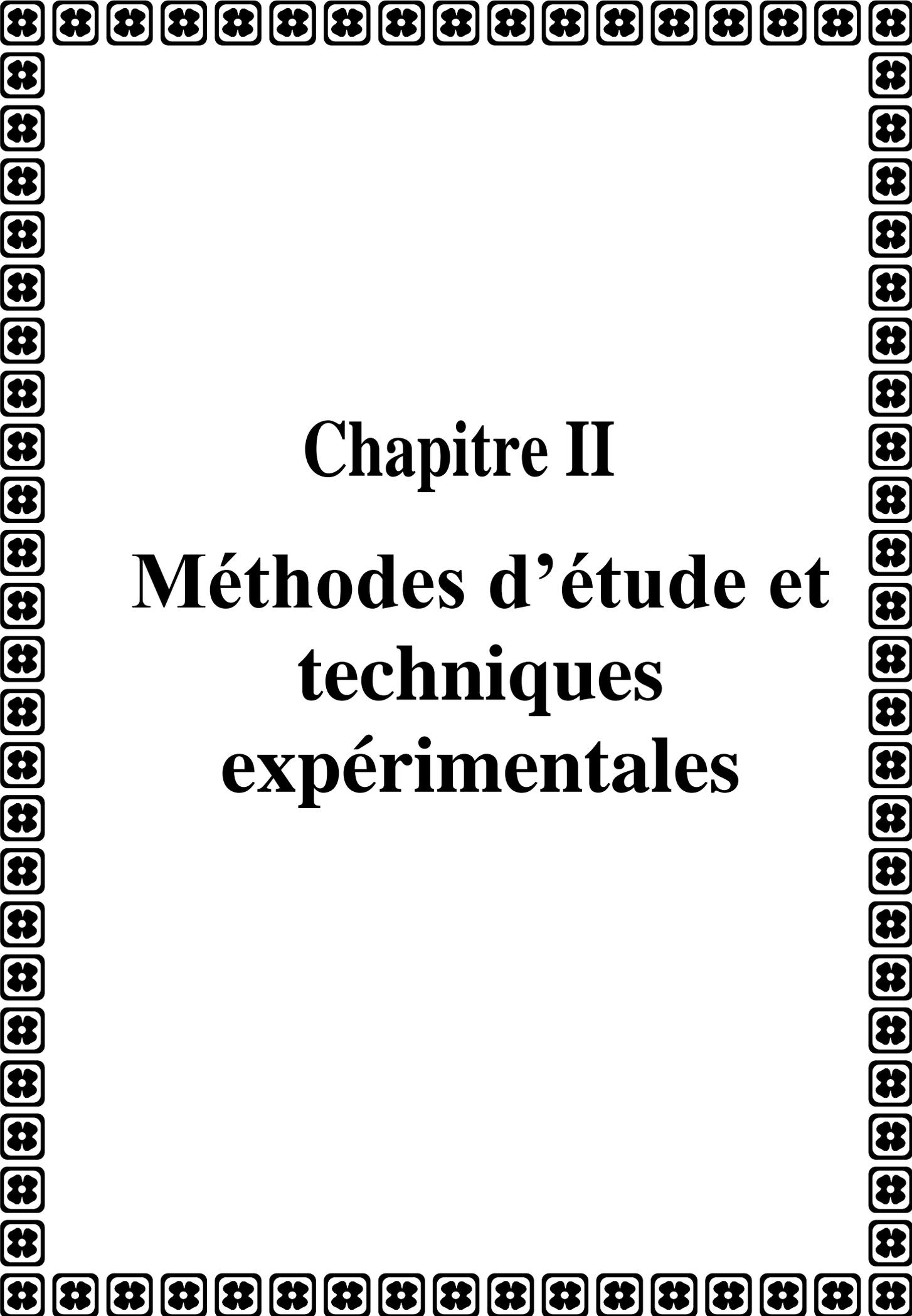
### I.2.8.b Isothermes Temkin

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

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

$$b \times C_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta)-1}{1-\exp[-\alpha(1-\theta)]} \dots\dots\dots (I-27)$$

Où  $\alpha$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [33].



# Chapitre II

## Méthodes d'étude et techniques expérimentales

## II.1 Introduction

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important de porter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit ; ceci requiert une simple observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes. Citons :

- ✓ Des mesures d'épaisseur ou des pesées.
- ✓ Mesures de résistance mécanique (traction, compression, torsion, dureté...).
- ✓ Analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, telles que les polarographies.
- ✓ Techniques électrochimiques : courbes de polarisation et impédance.

## II.2 Techniques électrochimiques

### II.2.1 Cellule électrochimique à trois électrodes

Les tests électrochimiques sont effectués dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes :

#### II.2.1.a Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) (Figure II.1) schématisée par la séquence électrochimique ,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ . Celle-ci présente un potentiel de  $E=0,241\text{V}$  par rapport à l'électrode standard d'hydrogène à  $25^\circ\text{C}$  [24].

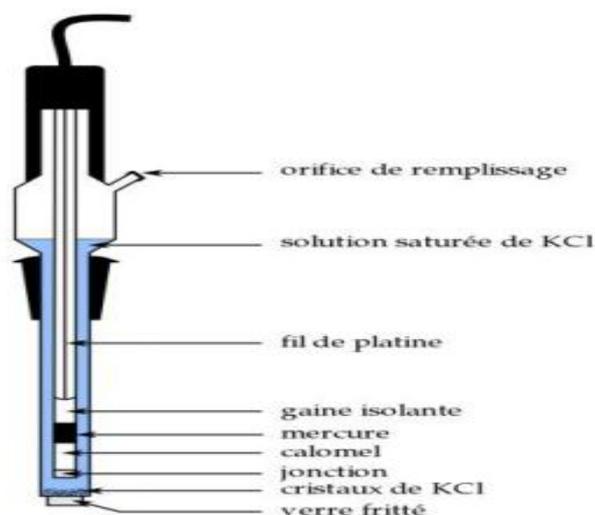


Figure II.1 : Electrode au calomel saturé

### II.2.1.b Electrode de travail

Dans cette étude notre électrode de travail est un acier au carbone X-C48, la surface métallique est assurée par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre et enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de  $1.13 \text{ cm}^2$  (Figure II.2) [24].

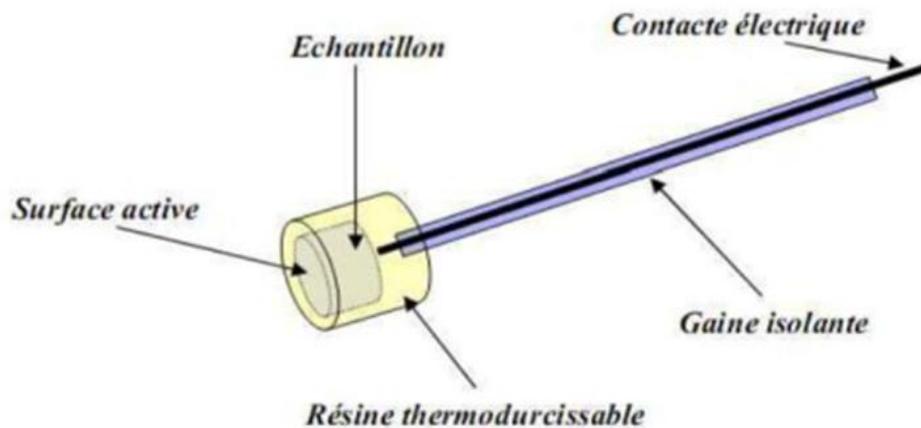


Figure II.2 : Electrode de travail

### II.2.1.c Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée [24] qui assure le passage du courant électrique.

### II.2.2 Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel à l'abandon ou  $E_{ocp}$ .

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation [18].

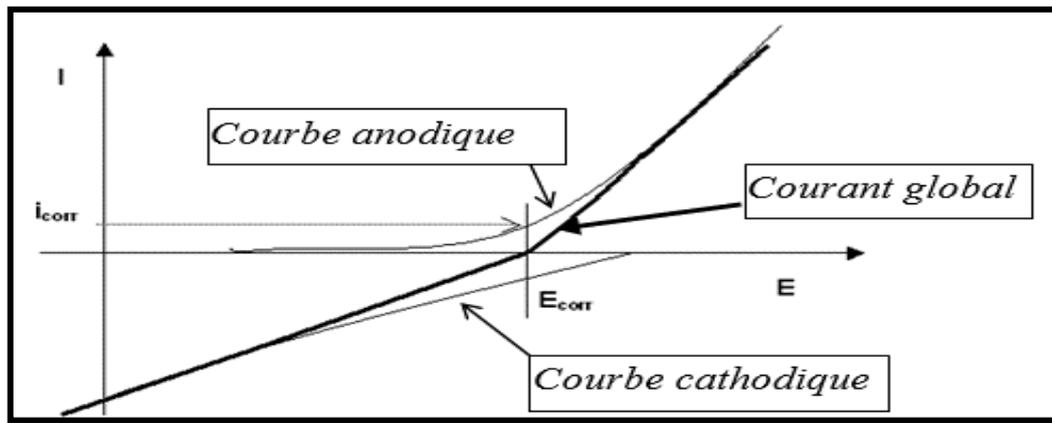


Figure II.3 : Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation sont déterminées par l'application des différentes valeurs de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte corrosif. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La relation de Bütler-Völmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement du couple mixte, constitué par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution [34]. La relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{corr})$ ) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Vollmer :

$$I = I_a + I_c = I = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{2.303\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2.303\eta}{\beta_c}\right) \right) \dots\dots\dots (II-1)$$

Où :

$I_a$  et  $I_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,

$I_{corr}$  : le courant de corrosion,

$\beta_a$  et  $\beta_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation

$$\log(i) = f(E) \dots\dots\dots (II-2)$$

Avec :

$$\beta_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \dots\dots\dots (II-3)$$

$$\beta_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha) n F} \dots\dots\dots (II-4)$$

F : la constante de Faraday.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température absolue.

n : le nombre d'électrons transférés.

$\alpha$  : le coefficient de transfert de charge [5].

**II.2.2.a Droites de Tafel**

La courbe  $\log(i) = f(E)$  représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel comporte deux droites dites " droites de Tafel ". La méthode de Tafel n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charge. Dans le cas des fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100$  mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Vollmer devient négligeable. Cet essai permet de déterminer la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la vitesse de corrosion, les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

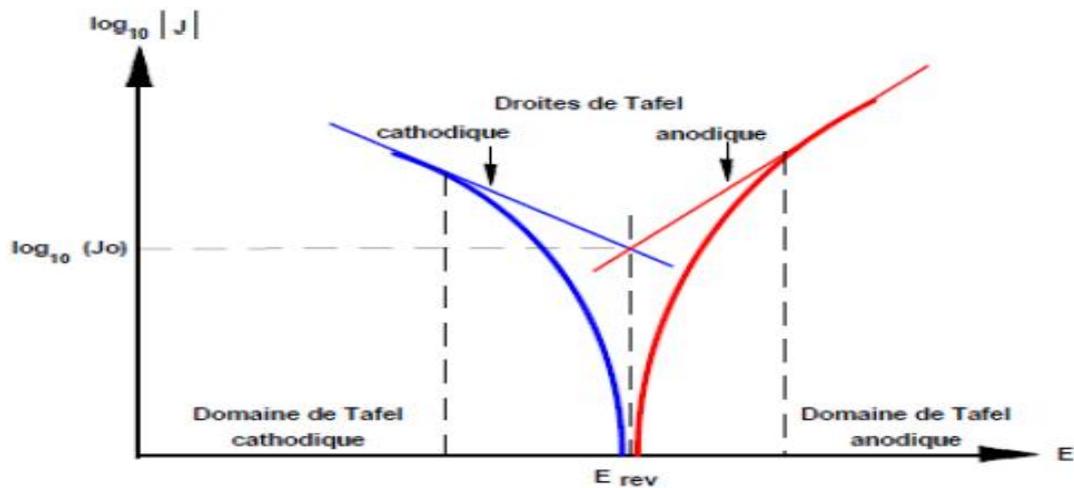


Figure II.4 : Courbes de polarisation de Tafel

Ceci est illustré par la figure II.4 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Vollmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta_i}{b_i} \dots\dots\dots (II-5)$$

L'extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel fournit le courant de corrosion  $I_{corr}$ . Au potentiel de corrosion  $\eta = 0$ , le courant  $I = I_{corr}$  et la vitesse de corrosion est donnée par les relations suivantes [35] :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \dots\dots\dots (II-6)$$

Ou bien 
$$V_{corr} = \frac{I_{corr} \times M}{F Z d} \dots\dots\dots (II-7)$$

Avec :

M : la masse atomique du métal.

F : la constante de Faraday.

Z : la valence de métal.

d : la densité de métal.

### II.2.2.b Résistance de polarisation

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal, dans la région où cette courbe est linéaire [25]. Si les mesures sont faites à +10 mV autour du potentiel de corrosion, on montre que :

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta I} = R_p = \beta_a \frac{\beta_c}{2.3i_c} (\beta_a + \beta_c) \dots\dots\dots (II-8)$$

Où :  $\beta_a$  et  $\beta_c$  étant les pentes des droites de Tafel.

La pente de  $\Delta\eta / \Delta I$  de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être déterminée expérimentalement. Elle a la dimension d'une résistance d'où le nom de la méthode. Ainsi, le courant de corrosion est déterminé à partir de la relation de STERN-GEARY selon l'expression [25] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3R_p} (\beta_a + \beta_c) \dots\dots\dots (II-9)$$

### II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique des impédances électrochimiques est un outil puissant pour les études à caractère fondamental, impliquant des phénomènes de recouvrement, de diffusion. La technique d'impédance s'avère prometteuse pour les études de corrosion dans les milieux de résistivité élevées et les armatures de béton [36]. La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes (phénomène de diffusion). La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui forme le processus global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation du potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal superposé [37].

### II.2.3.a Principe de la technique de l'impédance

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Les résultats des mesures d'impédance effectués dans un large domaine de fréquence permettent de séparer des processus réactionnels consécutifs ou simultanés caractérisés par des temps de relaxation différents. L'impédance électrochimique globale peut comporter plusieurs composantes traduisant l'influence des différents processus (transfert de charges, diffusion, adsorption) [38].

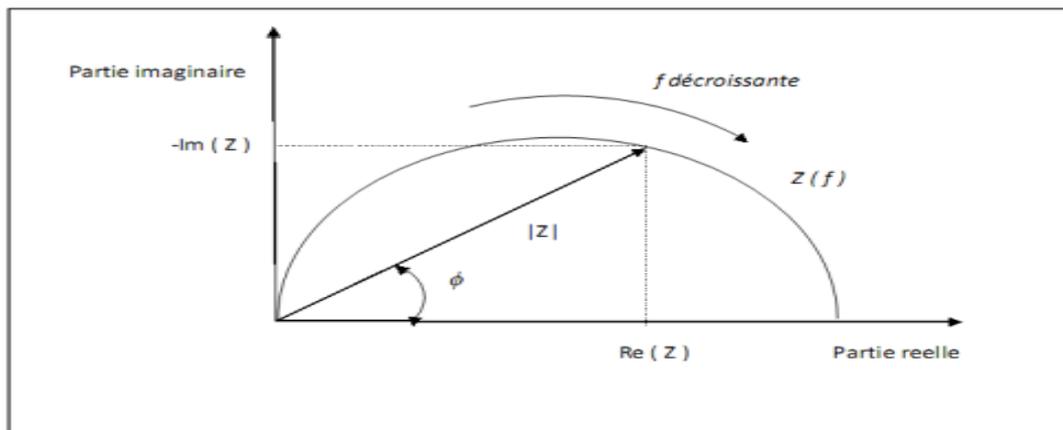


Figure II.5 : Diagramme de Nyquist

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rads}^{-1}$ ) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à  $E(t) = E + \Delta E$   
Avec :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \dots\dots\dots (\text{II-10})$$

Il est en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que

$$I(t) = I + \Delta I \exp(j\omega t - \phi) \dots\dots\dots (\text{II-11})$$

Pour obtenir un diagramme d'impédance, il est nécessaire d'opérer un balayage en fréquences. D'une façon générale, une fonction de transfert  $Z(\omega)$  traduit la relation entre la contrainte imposée au système et la réponse correspondante :

$$Z = \left( (Z_{\text{real}})^2 + (Z_{\text{imaginary}})^2 \right)^{1/2} \dots\dots (\text{II-12})$$

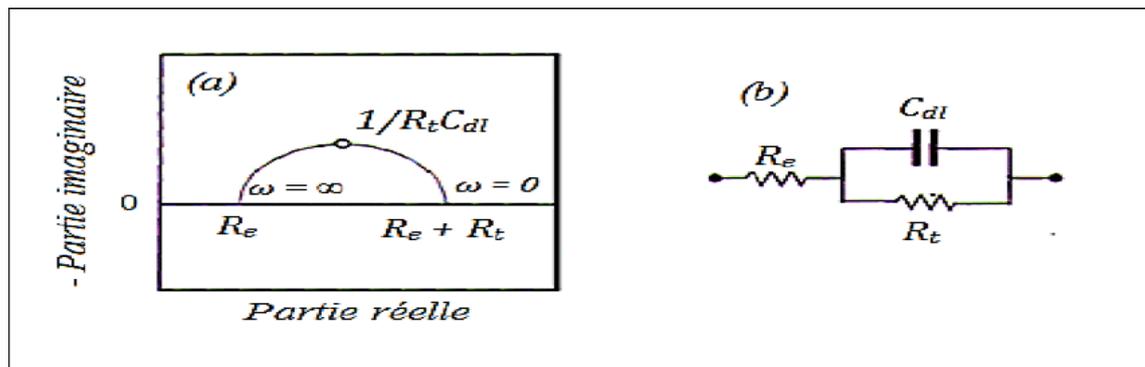


Figure II.6 : (a) Impédance  $Z$  de transfert de charge et (b) Circuit électrique équivalent

Où  $|z|$  est le module de l'impédance et  $\Phi$  le déphasage entre le courant et la tension. Dans le cas du mode potentiostatique, la contrainte est  $\Delta E(t)$  et la réponse  $\Delta I(t)$  ; Inversement dans le cas du mode galvanostatique, la contrainte est  $\Delta I(t)$  et la réponse  $\Delta E(t)$ . La fonction de transfert sera l'admittance  $Y$ , inverse de l'impédance  $Z$ .

L'impédance du système peut être représentée par un vecteur de module  $|z| = \Delta E / \Delta I$  et d'argument  $\Phi$ [39].

Dans le cas d'un circuit électrique simple (Figure II.6), la capacité de la double couche électrique est donnée par la relation :

$$C = 1 / (2\pi f \cdot Z_i) \dots\dots\dots (II-13)$$

### II.2.3.b Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance

La procédure générale de l'exploitation des diagrammes expérimentaux peut être résumé de la façon suivante : les paramètres cinétiques qui interviennent dans le mécanisme postulé pour le système considéré sont introduits directement dans l'expression théorique de l'impédance, puis la valeur des paramètres est ajustée par comparaison des courbes simulées et expérimentales. Cette méthode s'avère souvent longue et pénible, notamment lorsque le nombre de paramètres à faire varier est élevé. L'emploi de calculateurs puissants et de programmes adaptés facilite la procédure d'ajustement. Une amélioration possible de cette démarche consiste à décomposer l'expression mathématique de l'impédance électrochimique en éléments de circuits électrique : selfs, capacités, résistance et éventuellement impédance de diffusion. L'impédance électrochimique devient alors équivalente à l'impédance d'un circuit électrique dont les composants sont fonction des différentes constantes cinétiques. La variation de ces paramètres électrique entraîne une évolution de la forme du diagramme d'impédance facile à prévoir et limitée à un petit domaine de fréquence à condition toutefois d'utiliser ces circuits électriques adaptés. Il existe une seconde démarche qui consiste à imaginer, à partir de l'allure de diagrammes expérimentaux, un schéma électrique équivalent, qui par simulation

permet d'obtenir des grandeurs électriques caractéristiques. Cette manière de procéder est dangereuse car on ne peut, a priori, attribuer aucun sens physique à une grandeur électrique ainsi déterminée. A une même impédance, il est d'ailleurs [40] possible de faire correspondre plusieurs circuits électriques équivalents [41]. Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe [39].

**II.2.3.c Élément de phase constant**

Pour rendre compte de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance on est amené à remplacer la capacité pure du circuit électrique équivalent par une impédance que l'on appelle élément de phase constante (CPE). A titre d'exemple, la figure II.7 illustre la différence que l'on peut observer entre un diagramme d'impédance avec une capacité pure par comparaison avec un diagramme obtenu avec un CPE.

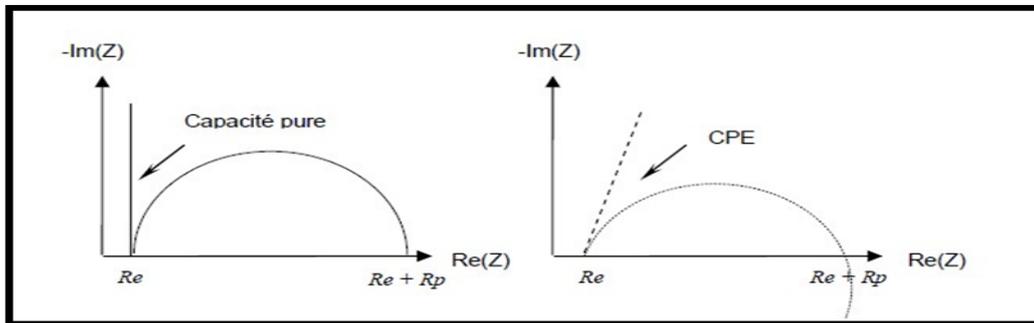


Figure II.7 : Diagramme d'impédance avec une capacité pure et avec un CPE

L'impédance d'un élément de phase constant est donnée par la formule suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^a} = \frac{1}{Q\omega^a [\cos(\frac{a\pi}{2}) + j \sin(\frac{a\pi}{2})]} \dots\dots\dots (II-14)$$

L'analyse de l'impédance d'une électrode est le plus souvent basée, sur l'hypothèse que le CPE remplace simplement la capacité de double couche Cdl dans n'importe quel circuit équivalent, sans avoir de relation avec les autres éléments constitutifs du circuit. Cependant, une telle approche n'est logique que si le comportement CPE est une propriété intrinsèque de la double couche. Cela devient plus discutable si ce comportement est dû à une distribution de densité de courant le long de la surface d'électrode, résultant d'une hétérogénéité de la surface. Ce point sera plus particulièrement discuté lors de l'interprétation des résultats des mesures locales [42]. Pour une électrode idéalement polarisable, il est possible d'extraire une capacité de double couche à partir de la valeur du CPE déterminé expérimentalement selon Brugg :

$$C_{dl} = Q^{1/(1-a)} Re^{a/(1-a)} \dots \dots \dots (II-15)$$

Si la signification physique de Q et de a n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque :

- ✓  $0 < a < 1$  : l'impédance passe d'une résistance à une capacité.
- ✓  $a = 0,5$  : on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [42]

Où Re est la résistance de l'électrolyte.

## II.3 Méthodes d'analyse de surface

### II.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [40]. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.8). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc [39].

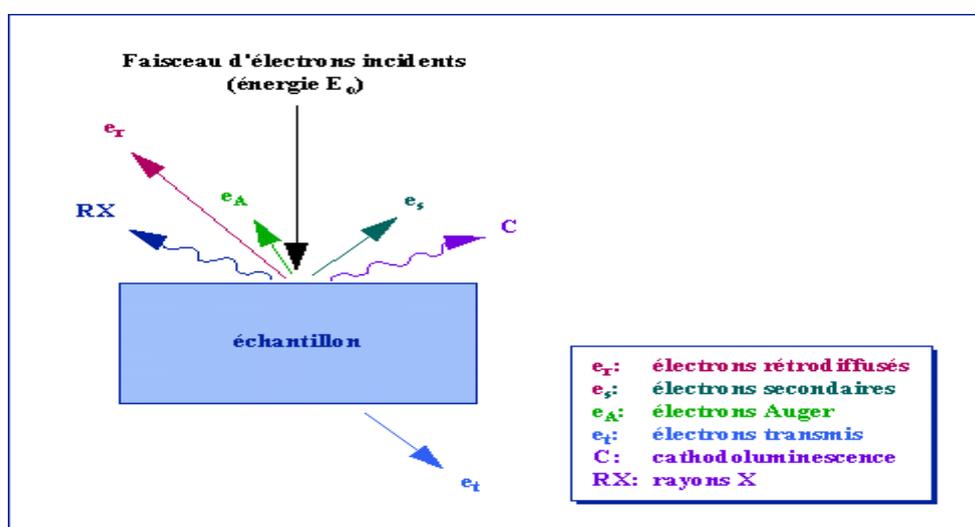


Figure II.8 : Représentations schématiques de l'impact d'un faisceau d'électrons sur les échantillons solides

### II.3.1.a Principe de technique MEB

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, un ensemble d'électrons interdépendants, émis par l'échantillon, allant de l'énergie du vide à l'énergie primaire du faisceau, peuvent être recueillis sélectivement puis exploités (Figure II.9) [43].

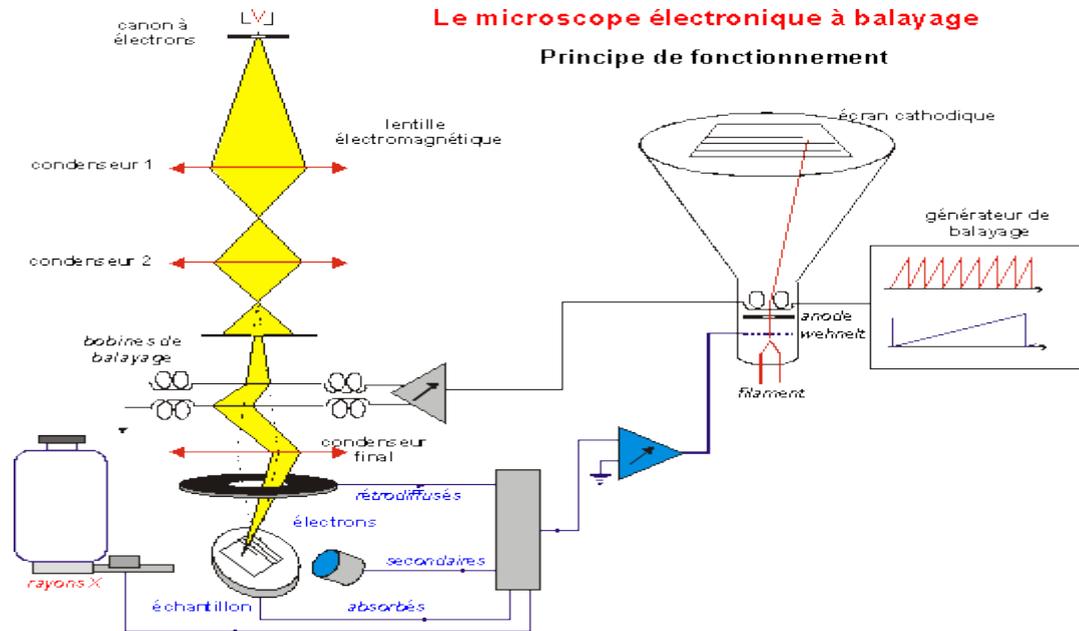


Figure II.9 : Schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires pour mettre en image la surface de l'échantillon. Le faisceau, très fin, balaie la surface de l'échantillon et retranscrit l'image point par point. La quantité de ces deux types d'électrons émis est tributaire, en chaque point, de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon. En électrons secondaires, la microscopie électronique à balayage permet l'observation de la morphologie de surface (répartition en relief) avec une profondeur de champ très importante. L'effet de Contraste de relief dépend du rendement des électrons secondaires, lui-même fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. En électrons rétrodiffusés, on observe soit les reliefs avec un contraste renforcé, soit la répartition des différentes phases selon leur numéro atomique [43].

### II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope AFM est un dérivé de microscope STM, il permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles

électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires, les fluctuations de la densité électronique donnent naissance à des dipôles instantanés, et les forces de Vander Waals apparaissent [44] Comme dans le cas du STM, la pointe de l'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique.



Figure II.10 : Microscope à force atomique

### II.3.2.a Principe de technique de l'AFM

Le point, constituant l'élément essentiel de l'AFM, est monté sur un micro levier appelé souvent cantilever (Figure II.11). Le déplacement de la pointe sur l'échantillon est assuré par une céramique piézoélectrique et son mouvement fait osciller le cantilever éclairé initialement par un faisceau laser.

Le déplacement de cantilever est mesuré optiquement par la détection de réflexion du faisceau laser par un système de photodiode. Le mouvement de la pointe balaie ligne par ligne une zone de surface et une cartographie de la zone explorée est ainsi obtenue.

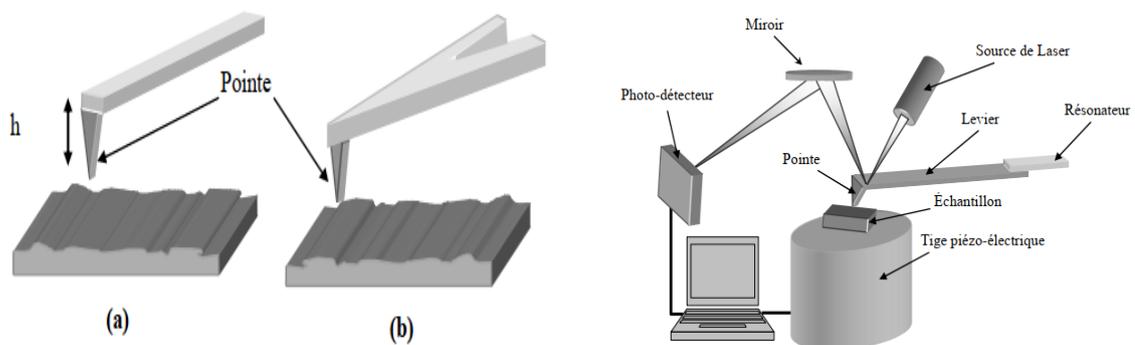


Figure II.11 : Schéma simplifié d'une microscopie a force atomique et les différentes formes du cantilever (a): forme rectangulaire (b) : forme de V

## II.4 Dispositifs expérimentaux

### II.4.1 Appareillage utilisé dans notre travail

Nos expériences de polarisation et d'impédance électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/Galvanostat de type PGZ 301 intégrant un logiciel volta master 4 et piloté par un micro-ordinateur. Les tests électrochimiques menés sont effectués sans agitation, à température ambiante.

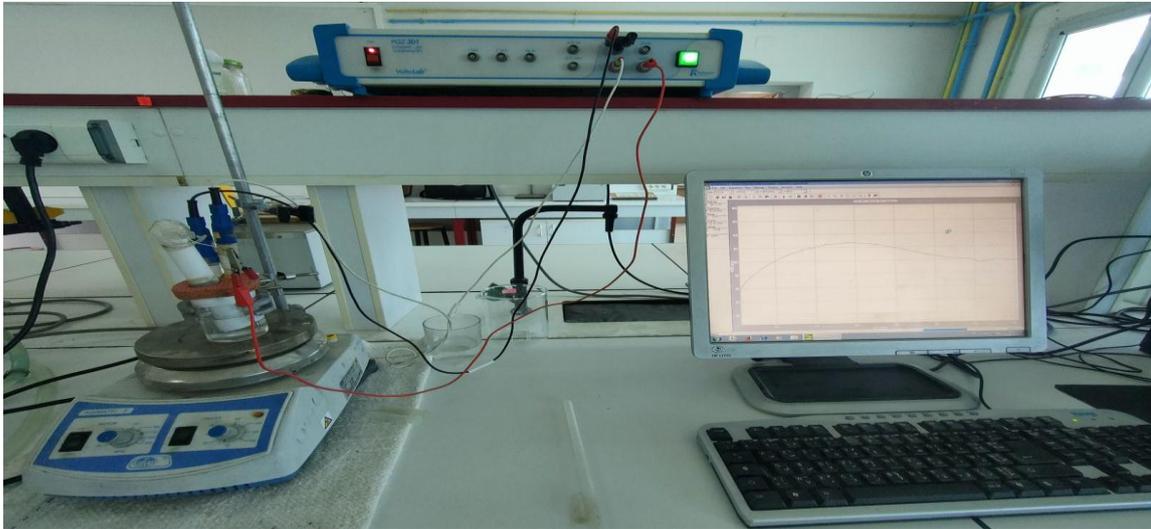


Figure II.12 : Montage expérimental utilisé dans notre travail

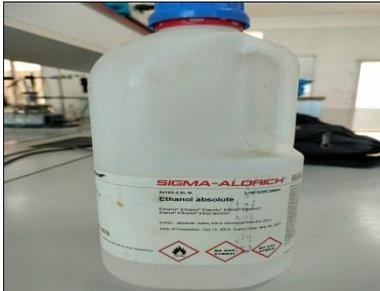
### II.4.2 Montage électrochimique

Les caractérisations électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes immergées dans solution corrosive (figure II.12) et comportant :

- Électrode de travail (ET) : acier XC48.
- Électrode de référence (ER) : ECS.
- Électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) : platine.

## II.5 Matériaux utilisés

Tableau II.1 : Tableaux de matériaux utilisés

<b>HCl 37 %</b>	Acide Hydrochlorique 37 % $M = 36.5 \text{ g/mol}$ Densité = 1,1800 g/ml	
<b>Ethanol</b>	Ethanol absolu $C_2H_5OH$ $M = 46.07 \text{ g/mol}$ Contient au moins 99.5 % d'alcool Densité = $0.79 \text{ g/cm}^3$ (20 °C)	
<b>Bipyridine</b>	2,2'-Bipyridine $(C_5H_4N)_2$ $M = 156,19 \text{ g/mol}$ Couleur : solide blanc cristallisé Densité = $500 \text{ kg/m}^3$	
<b>Ortho phenanthroline</b>	$C_{12}H_8N_2 \cdot 2 \cdot HCl \cdot H_2O$ $M = 234.6 \text{ g/mol}$ Densité = $1,31 \text{ g/cm}^3$	

## II.5.1 Préparation des solutions

Préparation HCl 1M

Pour préparer 1 litre d'acide HCl 1M

100 g  $\longrightarrow$  37 g

1180 g  $\longrightarrow$  X ; X = 436,6 g

$$n = \frac{m}{M} = \frac{436,6}{36,458} = 11,975 \text{ mol/l}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{n}{v} = 11,975 \text{ mol/l}$$

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

$$V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0} = \frac{1}{11,975} = 83,5 \text{ ml}$$

Après avoir fait les calculs, on prend une fiole d'une contenance de 1000 ml, qui contient un peu d'eau distillée. Ensuite on met 83,5 ml d'HCl à 37% et on complète le remplissage de la fiole jusqu'au trait de calibre avec de l'eau distillée.

### Préparation de l'inhibitrice bipyridine

Pour préparer 0,5 litre de bipyridine dans HCl 1M

$$C = 10^{-3} \text{ M} \quad ; \quad V = 0,5 \text{ L}$$

$$n = C \times V = 0,5 \text{ M}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \times M = 0,0005 \times 156,19 = 0,078095 \text{ g}$$

$$V = 0,5 \text{ L} \dots\dots\dots m = 0,078 \text{ g}$$

Afin de préparer notre solution mère, nous introduisons de bipyridine de masse ( $m=0,078 \text{ g}$ ) dans une fiole 500 ml et nous remplissons avec HCl 1M, nous obtenons une solution mère de bipyridine de concentration  $10^{-3} \text{ M}$ . A partir de cette solution nous préparons les solutions suivantes (Tableau II.2), en utilisant la relation de la dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

**Tableau II.2 : Solutions de bipyridine utilisées**

Les solutions	S (mère)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Concentrations	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$

### Préparation de l'inhibiteur Ortho phenanthroline

Pour préparer 0,5 litre de phenanthroline dans HCl 1M

$$n = \frac{m}{M}$$

$$C = \frac{n}{V} = \left( \frac{m}{M} \times \frac{1}{V} \right) \quad m = C \times M \times V$$

Pour  $V = 0,5 \text{ L}$  et  $C = 10^{-3} \text{ M}$

$$m = 10^{-3} \times 0,5 \times 234,68 = 0,1173 \text{ g}$$

$$V = 0,5 \text{ L} \dots\dots\dots m = 0,1173 \text{ g}$$



Afin de préparer notre solution mère, nous introduisons de l'orthophenanthroline (Phen) de masse ( $m=0.1173$  g) dans une fiole 500 ml et nous remplissons avec HCl 1M, nous obtenons une solution mère de Phen de concentration  $10^{-3}$  M. A partir de cette solution nous préparons les solutions suivantes (Tableau II.3), en utilisant la relation de la dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

**Tableau II.3 : Solutions de phenanthroline utilisées**

Les solutions	S (mère)	S1	S2	S3	S4	S5	s6	S7
Concentrations	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$

### II.5.2 Préparation de la surface de l'acier XC48

La composition chimique de l'acier XC48 est donnée ci-dessous :

**Tableau II.4 : Composition chimique de l'acier XC48 [45]**

Fe	Mn	Si	Cu	Ti	Cr	Mo	Ni	C
98.210	0.759	0.22	0.175	0.046	0.164	0.043	0.115	0.47

La corrosion est un phénomène inter facial entre le métal et son environnement dans lequel l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement de métal vis-à-vis de la corrosion.

#### Polissage des électrodes

- ✓ Durant le polissage on doit assurer la planéité de l'échantillon et la régularité de l'état de surface.
- ✓ Les disques de polissages utilisés sont à base de carbure de silicium.
- ✓ La lubrification est assurée par un jet d'eau.
- ✓ La force appliquée à chaque échantillon est de  $10 \text{ g.cm}^2$ .
- ✓ Le premier polissage suit un protocole défini dans le tableau suivant :

Polissage	Type de disque	Taille des grains (Norme FEPA)	Vitesse de rotation (Tours / mn)	Durée (Minutes)
Grossier	P240	$50 \mu\text{m}$	240	2
Fin	P600	$30 \mu\text{m}$	200	4
Très fin	P1200	$15 \mu\text{m}$	200	5
Ultra fin	P4000	$6 \mu\text{m}$	200	7

- ✓ Dans le cas des électrodes de carbone vitreux un dernier polissage est effectué sur un feutre doux enduit de pâte diamantée.
- ✓ Avant chaque expérience, l'électrode d'acier est repolie sur un disque P1200 (ou P4000) pendant une minute, puis plongée dans une cuve à ultrasons et rincée afin d'éliminer les particules provenant du polissage.
- ✓ L'électrode de carbone subit le même protocole avec un polissage sur feutre doux.

**Figure II.13 : Polissages des électrodes**



La surface à étudier subit le protocole opératoire ci-dessous afin d'obtenir une surface plane, lisse et brillante. La procédure de préparation retenue pour le traitement de la surface de l'électrode de travail en contact avec le milieu corrosif est décrite ci-dessous :

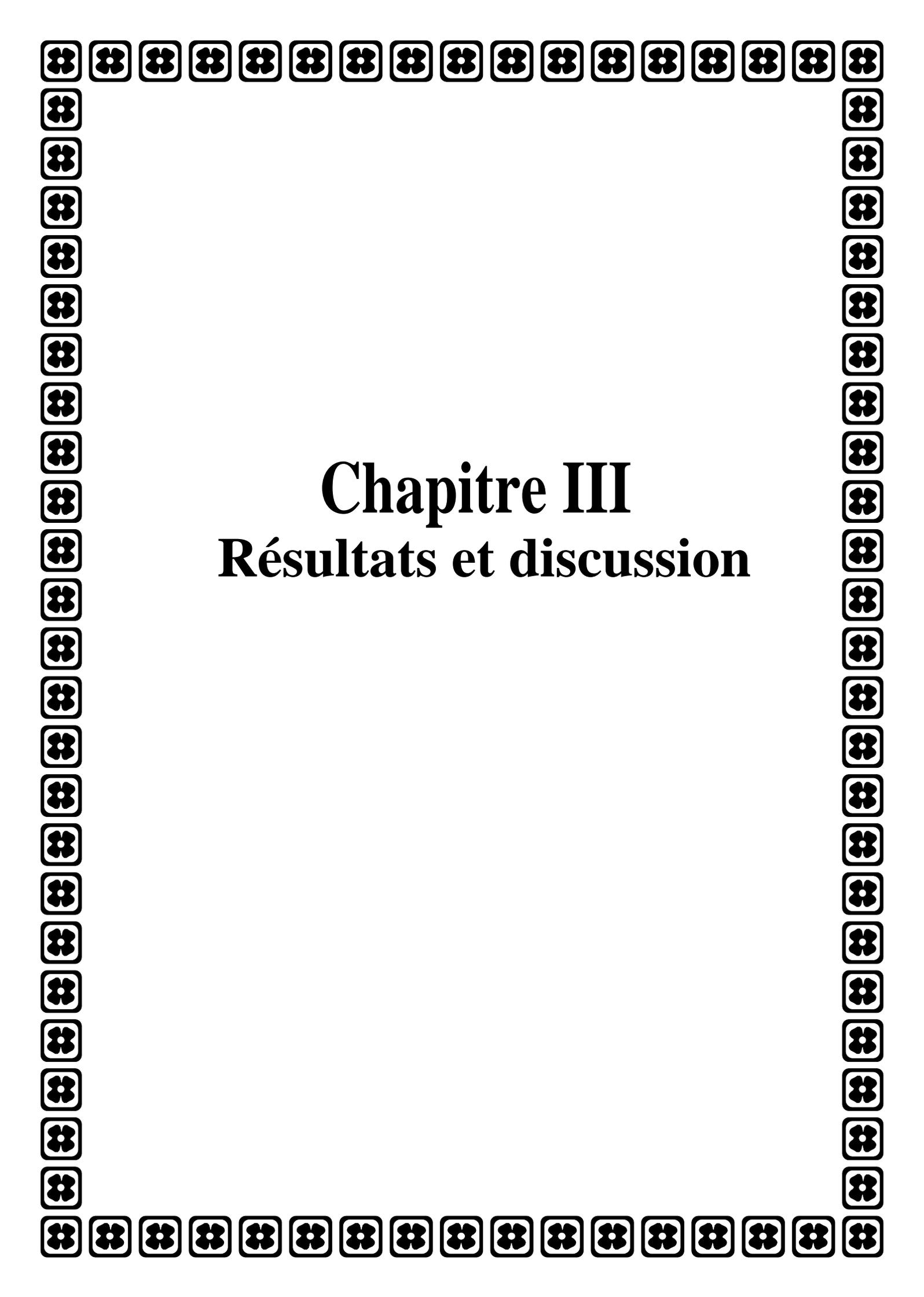
- ✓ Polissage mécanique effectué sous jet d'eau avec une polisseuse à disque de différentes granulométries (400, 800 et 1200).
- ✓ lavage avec l'éthanol : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'éthanol.



Figure II.14 : Papier abrasif



Figure II.15 : Machine de polissage électrique

A decorative border consisting of a repeating pattern of small, stylized floral icons (resembling four-petaled flowers) arranged in a rectangular frame around the central text.

# Chapitre III

## Résultats et discussion

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet inhibiteur de deux hétérocycles : le chlorhydrate d'orthophenanthroline (ci-après noté phen) et de la bipyridine (ci-après noté bipy) sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à des concentrations comprises entre  $10^{-5}$ M et  $10^{-3}$ M.

Pour cela nous nous sommes tournés vers les méthodes électrochimiques (polarisation et spectroscopie d'impédance). Pour compléter ces méthodes électrochimiques et mieux comprendre le mécanisme d'inhibition, nous avons utilisé les isothermes d'adsorption ainsi que des méthodes d'analyse de surface : microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM).

### III.2 Courbes de polarisation

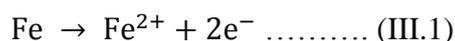
#### III.2.1 Courbes de polarisation de l'acier dans l'acide HCl 1M

Les courbes de polarisation de l'interface (acier/solution) sont des caractéristiques fondamentales de la cinétique électrochimique. La méthode de polarisation permet de déterminer avec précision les paramètres électrochimiques du contact métal-électrolyte, à savoir : la densité de courant de corrosion ( $i_{cor}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ), les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $b_a$  et  $b_c$ ), etc.

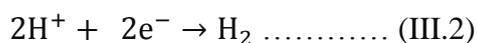
Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC48 ont été réalisées, après immersion dans HCl 1M pendant 30 minutes, sur le domaine de potentiel - 800 à - 200 mV/ECS à la vitesse de balayage du potentiel de 0,5 mV/S en absence et en présence de phenanthroline ou bipyridine séparément.

La courbe de polarisation de la figure III.1 a été obtenue sur une électrode en acier XC48 immergée dans une solution de HCl 1M. Elle est constituée de deux branches : anodique et cathodique.

- ✓ La branche anodique qui correspond à la réaction d'oxydation du fer :



- ✓ La branche cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons de la solution acide :



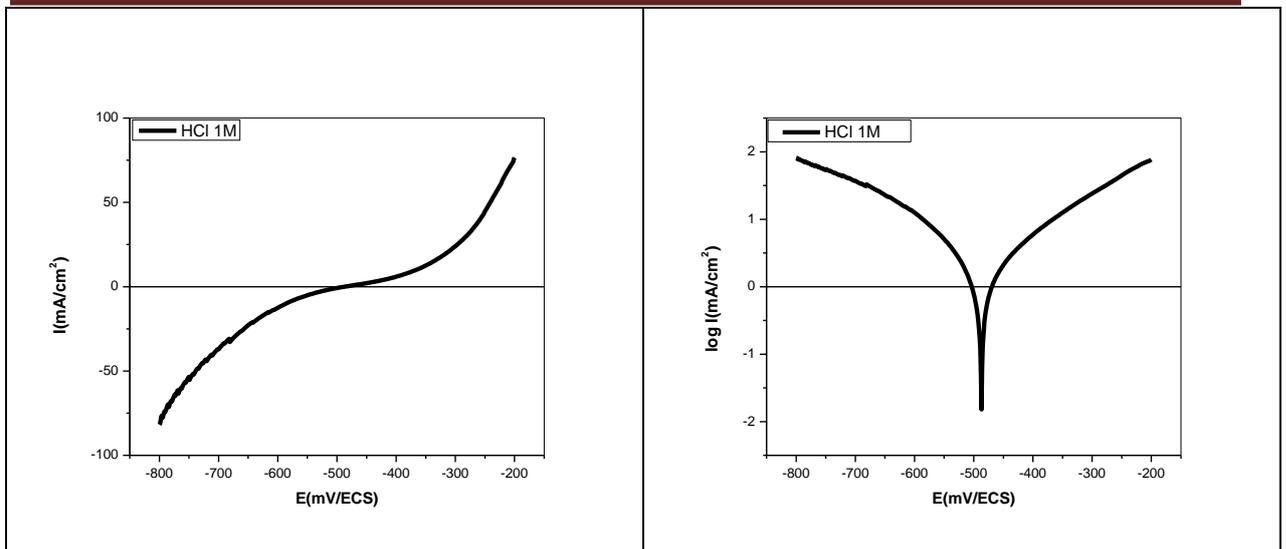


Figure III.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans HCl 1M dans les coordonnées  $i$ - $E$  (à gauche) et  $\log(i)$ - $E$  (à droite).

### III.2.2 Courbes de polarisation de l'acier en présence de la bibyridine

Les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1 M HCl en absence et en présence de la bipy à différentes concentrations sont présentées dans la figure III.2

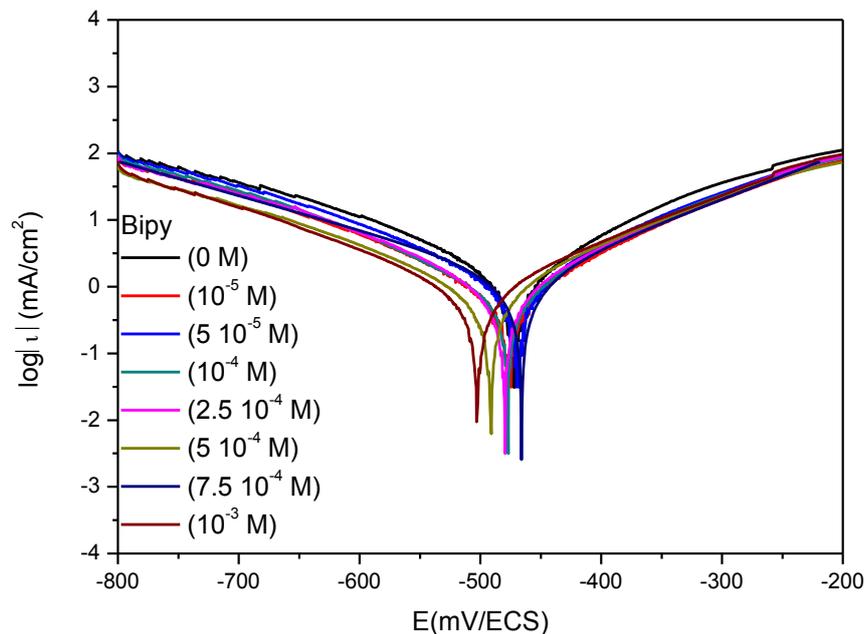


Figure III.2 : Courbes de polarisation  $\log(i) = f(E)$  de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de bipy

En utilisant les courbes de polarisation potentiodynamique présentées dans la figure III.2 ci-dessus, nous avons tracé les droites de Tafel anodique et cathodique, à partir desquelles nous avons obtenu les pentes de Tafel ( $b_a$  et  $b_c$ ) et un ensemble de points

d'intersection, chacun correspondant à la valeur du potentiel de corrosion Ecor et densité de courant de corrosion icor. Les paramètres électrochimiques dérivés de ces courbes de polarisation en l'absence et en présence de bipy sont groupés dans le tableau III.1.

Les valeurs d'efficacité inhibitrice (EI%) ainsi que du taux de recouvrement ( $\theta$ ) ont été calculées à partir des données icor en utilisant l'équation suivante :

$$EI_{pol}\% = \frac{i_{cor} - i_{cor+inh}}{i_{cor}} \times 100 = \theta \times 100 \dots\dots\dots (III-3)$$

**Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence de bipy à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.**

$C_{inh}$ (M)	-Ecor (mV)	ba (mV)	-bc (mV)	icor (mA/cm <sup>2</sup> )	$\theta$ -	EI (%)	$C_{inh}/\theta$ (M)
0	473.50	146.10	178.55	1.74			
$10^{-5}$	477.70	146.00	174.30	1.11	0.36	36.20	$2.76 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-5}$	469.40	119.60	150.60	1.02	0.41	41.01	$1.22 \times 10^{-4}$
$10^{-4}$	478.00	126.40	149.40	0.87	0.49	49.48	$2.02 \times 10^{-4}$
$2.5 \times 10^{-4}$	480.60	131.90	146.20	0.89	0.49	48.59	$5.14 \times 10^{-4}$
$5 \times 10^{-4}$	492.30	133.60	159.00	0.78	0.55	54.64	$9.15 \times 10^{-4}$
$7.5 \times 10^{-4}$	471.40	114.30	149.30	0.76	0.56	56.25	$1.33 \times 10^{-3}$
$10^{-3}$	495.30	151.40	172.50	0.66	0.62	62.07	$1.61 \times 10^{-3}$

D'après le tableau III.1, on remarque que :

La icor en présence de bipy est plus faible que sa valeur en l'absence de bipy indiquant que cet hétérocycle possède des propriétés inhibitrices de la corrosion.

Le Ecor en présence de bipy est peu modifié par rapport à sa valeur en l'absence de bipy (différence inférieure à 85 mV) indiquant que cet hétérocycle est un inhibiteur mixte.

L'analyse et l'interprétation des résultats des principaux paramètres obtenus (icor) et calculés (EI% et  $C_{inh}/\theta$ ) sera plus détaillée dans les paragraphes ci-dessous (III.1.4 à III.1.6).

### III.2.3 Courbes de polarisation de l'acier en présence de la phénanthroline

Les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1 M HCl en absence et en présence de la phen à différentes concentrations sont présentées dans la figure III.3

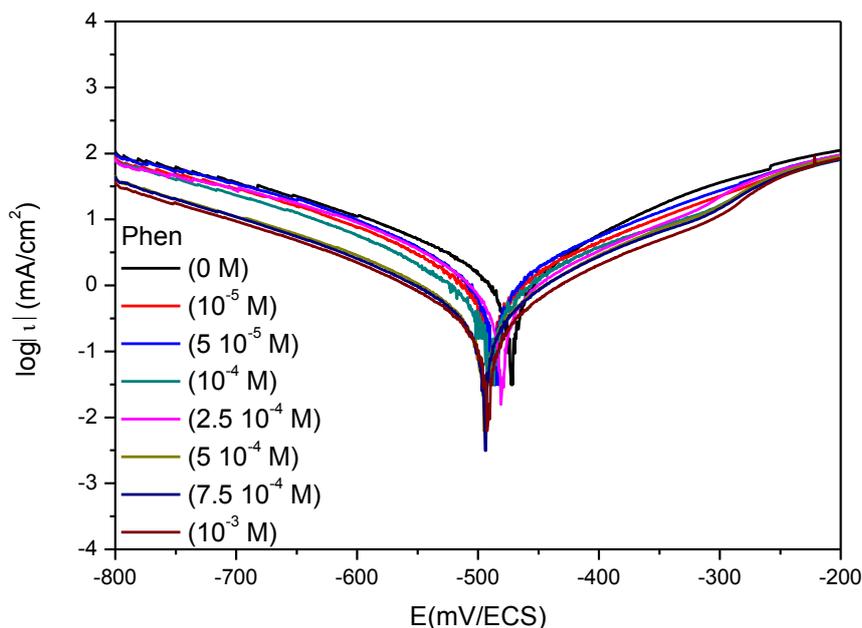


Figure III.3 : Courbes de polarisation  $\log(i) = f(E)$  de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de phen

Les paramètres électrochimiques dérivés de ces courbes de polarisation en l'absence et en présence de phen, ainsi que les efficacités d'inhibition (EI%) et les taux de recouvrement ( $\theta$ ) calculées selon l'équation III-3 sont groupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence de phen à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.

$C_{inh}$ (M)	-E <sub>cor</sub> (mV)	ba (mV)	-bc (mV)	I <sub>cor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	$\theta$ -	EI (%)	$C_{inh}/\theta$ (M)
0	473.50	146.10	178.55	1.74	-	-	-
$10^{-5}$	489.00	152.40	148.80	1.16	0.33	33.01	$3.03 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-5}$	488.00	136.10	127.30	1.12	0.35	35.19	$1.42 \times 10^{-4}$
$10^{-4}$	495.30	175.80	149.60	1.02	0.41	41.27	$2.42 \times 10^{-4}$
$2.5 \times 10^{-4}$	481.20	137.00	117.20	0.80	0.53	53.47	$4.68 \times 10^{-4}$
$5 \times 10^{-4}$	503.30	131.50	147.70	0.68	0.61	60.72	$8.23 \times 10^{-4}$
$7.5 \times 10^{-4}$	495.10	145.60	168.30	0.57	0.67	66.67	$1.12 \times 10^{-3}$
$10^{-3}$	492.70	152.10	173.40	0.52	0.70	69.93	$1.43 \times 10^{-3}$

D'après le tableau III.2, on remarque que :

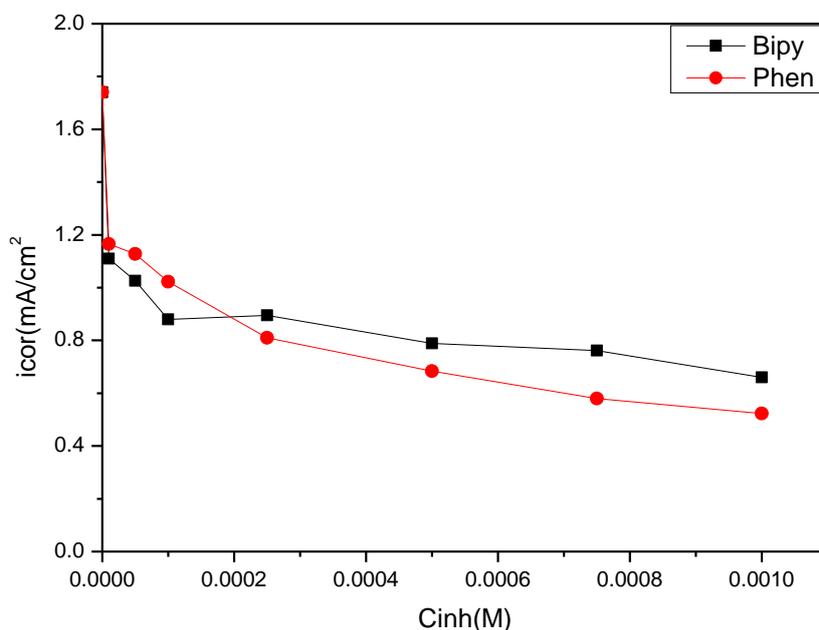
La  $i_{cor}$  en présence de phen est plus faible que sa valeur en l'absence de phen indiquant que cet hétérocycle possède des propriétés inhibitrices de la corrosion.

Le Ecor en présence de phen est peu modifié par rapport à sa valeur en l'absence de phen (différence inférieure à 85 mV) indiquant que cet hétérocycle est un inhibiteur mixte.

L'analyse et l'interprétation des résultats des principaux paramètres obtenus ( $i_{cor}$ ) et calculés ( $EI\%$  et  $C_{inh}/\theta$ ) sera plus détaillée dans les paragraphes ci-dessous (III.1.4 à III.1.6).

### III.2.4 Densité de courant de corrosion

La figure III.4 présente l'évolution de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de bipy et phen séparément à différentes concentrations. Elle montre que la densité de courant de corrosion diminue avec l'ajout des deux inhibiteurs. La densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) a montré une valeur initiale élevée d'environ  $1,74 \text{ mA/cm}^2$ . Elle diminue à  $0,52 \text{ mA/cm}^2$  pour une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$  en phen et à  $0,66 \text{ mA/cm}^2$  pour une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$  en bipy (Figure III.4).



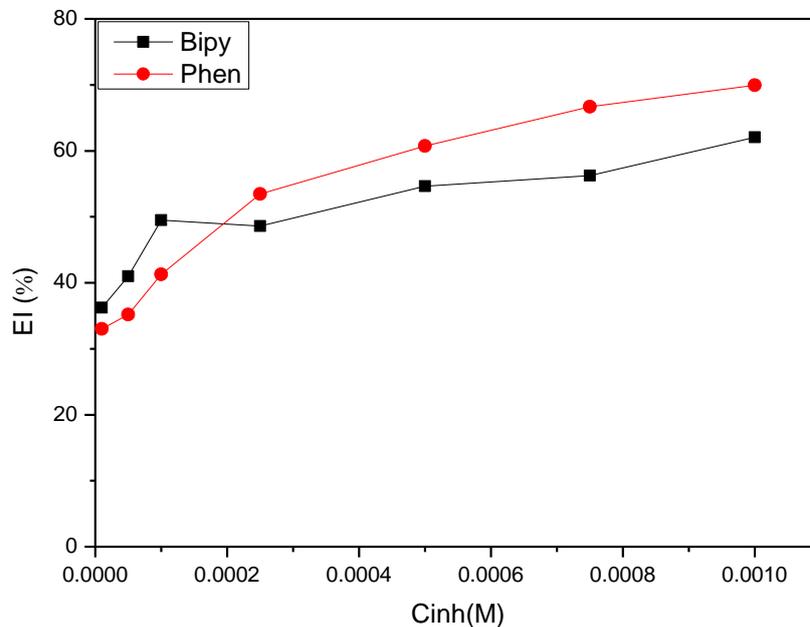
**Figure III.4 : Variation de la densité de courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de bipy et phen à différentes concentrations**

Cette diminution indique un taux de corrosion plus faible attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du XC48 et à la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif. Il est à noter que la valeur  $i_{corr}$  en présence de l'inhibiteur

phen est inférieure à celle de l'inhibiteur de bipy indiquant que phen possède un pouvoir inhibiteur plus fort.

### III.2.5 Efficacité inhibitrice

L'évolution de l'efficacité inhibitrice (EI%) de la bipy et du phen séparément en fonction de la concentration dans du HCl 1 M est illustré à la Figure III.5.



**Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de phen et bipy sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la polarisation**

La valeur d'EI% croît avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs. Par conséquent, plus la concentration d'inhibiteur est élevée, plus l'activité inhibitrice est importante, ce qui indique une diminution de la vitesse de corrosion. Cette augmentation a été attribuée à l'effet bloquant des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique sur les sites actifs à la surface de l'acier. La figure III.5 montre que (EI%) croît à 62% pour une concentration de  $10^{-3}$ M en bipy et à 70% pour une concentration de  $10^{-3}$ M en phen indiquant que la phen possède une efficacité inhibitrice meilleure que celle de la bipy.

### III.2.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les tracés de  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration pour la phen et la bipy séparément obtenus à partir des résultats de la polarisation donnent deux droites avec des coefficients de détermination  $R^2$  très proches de l'unité pour chacun d'eux (Figure III.6 et Tableau III.3). Ces résultats indiquent que l'adsorption du phen et de la bipy sur la surface d'acier XC48 en milieu HCl 1 M suit l'isotherme de Langmuir.

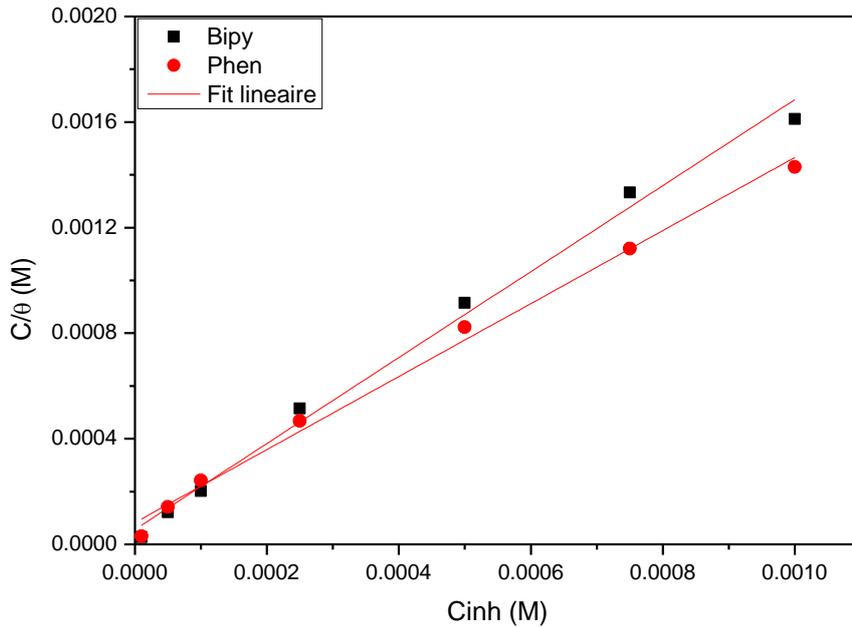


Figure III.6 : Isothermes de Langmuir de la polarisation linéaire.

Tableau III.3 : Tableau des paramètres de régression linéaire de l’adsorption de l’inhibiteur bipy et phen à partir des courbes de polarisation selon l’isotherme de Langmuir

Inhibiteur	R <sup>2</sup>	Pente	Ordonnée à l’origine	K <sub>ads</sub>	ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub> (J/mol.K)
Bipyridine	0.99197	1.62873	5.61581 10 <sup>-5</sup>	17806.8702	-34201.6161
Phenanthroline	0.99278	1.38355	8.22094 10 <sup>-5</sup>	12164.0591	-33257.3642

- L’énergie libre d’adsorption (ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup>) a été calculée à partir de l’isotherme de Langmuir selon l’équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (55,5 \times K_{ads}) \dots\dots\dots (III-4)$$

Où K : la constante d’équilibre adsorption/ désorption.

R : la constante universelle de gaz.

T : la température thermodynamique.

La valeur 55,5 représente la concentration de l’eau en solution.

Les valeurs de ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> pour la bipy et phen obtenues par polarisation sont -34.20 et -33.26 KJ.mol<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs indiquent que leur adsorption sur la surface de l’acier XC48 en milieu HCl 1 M est spontanée et de type physique et chimique à la fois. Les résultats obtenus par la méthode polarisation montrent clairement que les deux substances possèdent des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l’acier XC48 dans HCl 1M.

### III.3 Courbes d'impédance de l'acier

#### III.3.1 Courbe d'impédance de l'acier dans l'acide HCl 1M

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) est aujourd'hui très largement utilisée dans l'étude de la corrosion des métaux, notamment dans l'étude des propriétés électrochimiques telles que la résistance du milieu électrolytique, la résistance de polarisation  $R_p$ , la capacité de la double couche électrique,....

Les mesures d'impédance ont été réalisées après immersion de l'électrode en acier XC48 dans le milieu HCl 1M pendant 30 min. La tension sinusoïdale surimposée au potentiel d'abandon a une amplitude de 10 mV et une fréquence comprise entre 100 kHz et 40 mHz.

Le diagramme de Nyquist de la figure III.7 a été obtenu sur une électrode en acier XC48 immergée dans une solution de HCl 1M. Il montre la présence d'un demi-cercle plus ou moins aplati caractéristique des réactions électrochimiques se produisant à l'interface acier/électrolyte. Le diamètre du demi-cercle correspond à la résistance au transfert de charge de la réaction de corrosion de l'acier au contact de la solution d'électrolyte. Le point le plus haut du demi-cercle est souvent utilisé pour calculer la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte.

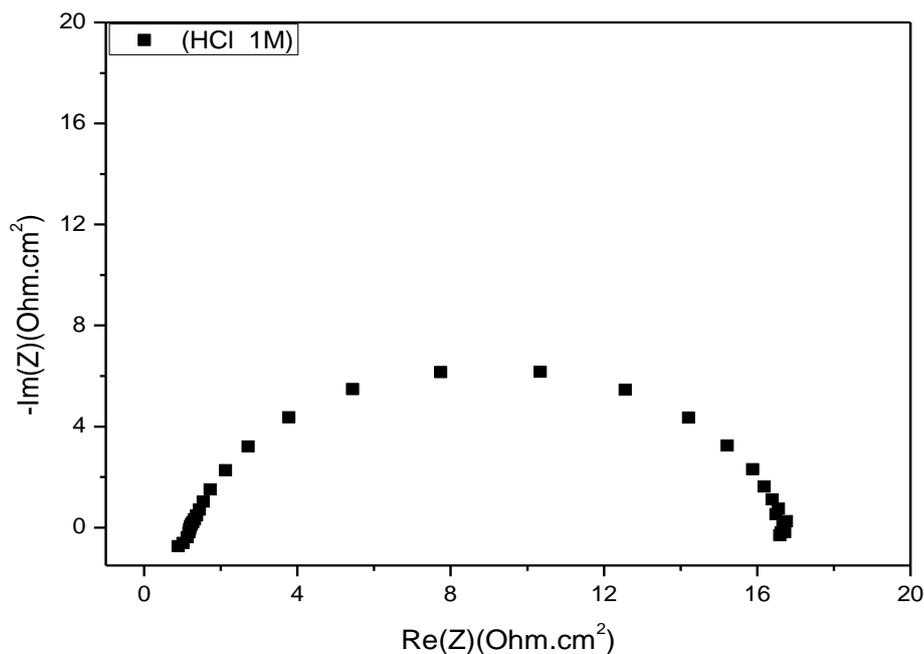


Figure III.7 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M

### III.3.2 Courbes d'impédance de l'acier en présence de la bipyridine

Les diagrammes de Nyquist de la figure III.8 ont été obtenus sur une électrode en acier XC48 immergée dans une solution de HCl 1M en présence de la bipy dans le domaine de concentration  $10^{-5}$  M à  $10^{-3}$ M.

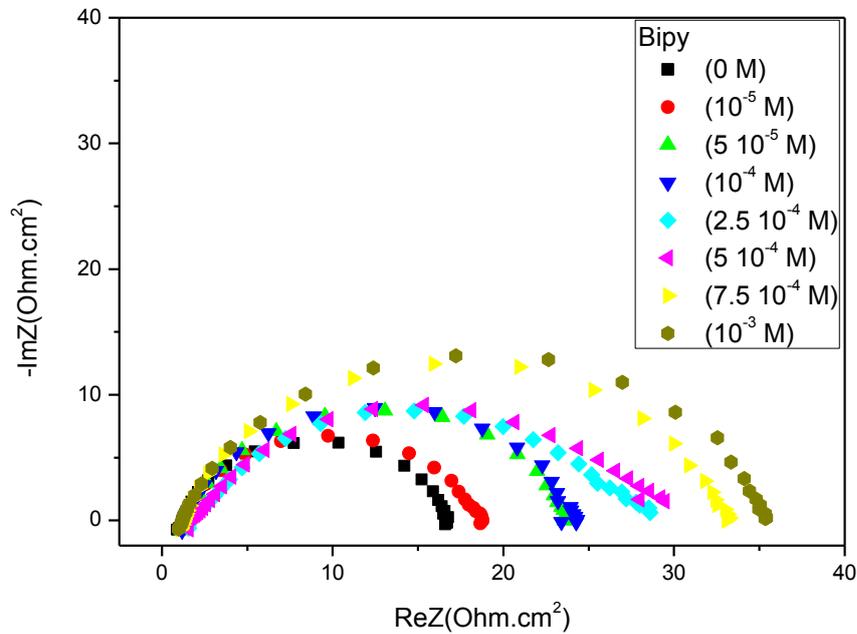


Figure III.8 : Courbes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de bipy

Le diagramme de Nyquist de la Figure (III.8) montre la présence d'un demi-cercle correspondant aux processus de transfert de charge associés aux réactions de corrosion se produisant à l'interface acier/électrolyte dont le diamètre augmente avec l'ajout de la bipy. Afin de déterminer les paramètres électrochimiques exacts de l'interface, le diagramme obtenu est modélisé par un circuit électrique équivalent (CEE1) (Figure III.9).

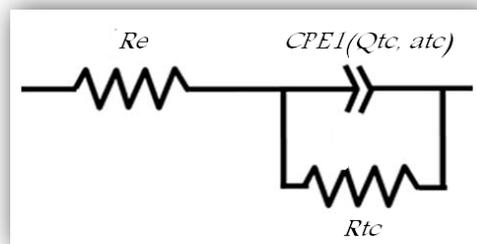


Figure III.9 : Circuit électrique équivalent CEE1 utilisé pour HCl 1M et en présence de bipy.

Le circuit CEE1 est constitué d'une résistance  $R_e$  liée à la résistance de l'électrolyte, d'une résistance  $R_{tc}$  liée à la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion connectée en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), qui permet de considérer

l'interface électrochimique acier/solution avec des propriétés non idéales.

Le tableau III.4 résume les paramètres de SIE pour l'acier XC48 immergé dans une solution de HCl 1 M en présence et en l'absence de bipy

**Tableau III.4 : Paramètres de SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de bipy ainsi que l'efficacité inhibitrice correspondante calculée.**

$C_{inh}$ (M)	Re ( $\Omega.cm^2$ )	$Q \times 10^4$	a -	Rtc ( $\Omega.cm^2$ )	$Cdl \times 10^4$	$\theta$ -	EI (%)	$C_{inh}/\theta$ (M)
0	1.25	7.02	0.86	15.47	3.38	-	-	-
$10^{-5}$	1.27	8.74	0.84	17.34	3.90	0.11	10.78	$9.27 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^{-5}$	1.35	5.89	0.84	22.34	2.59	0.31	30.75	$1.63 \times 10^{-4}$
$10^{-4}$	1.28	6.19	0.84	22.68	2.77	0.32	31.79	$3.15 \times 10^{-4}$
$2.5 \times 10^{-4}$	1.52	5.27	0.83	26.32	2.67	0.41	41.22	$6.06 \times 10^{-4}$
$5 \times 10^{-4}$	1.61	5.24	0.82	27.91	2.63	0.45	44.57	$1.12 \times 10^{-3}$
$7.5 \times 10^{-4}$	1.21	4.90	0.84	31.84	2.20	0.51	51.41	$1.46 \times 10^{-3}$
$10^{-3}$	1.23	4.38	0.84	34.11	1.99	0.55	54.65	$1.83 \times 10^{-3}$

Les valeurs d'efficacité inhibitrice (EI%) ainsi que les taux de recouvrement ont été calculés à partir des données Rtc en utilisant l'équation suivante :

$$EI_{SIE} \% = \frac{(R_{tcHCl})^{-1} - (R_{tc(HCl+inh)})^{-1}}{(R_{tcHCl})^{-1}} \times 100 = \theta \times 100 \dots\dots\dots (III-5)$$

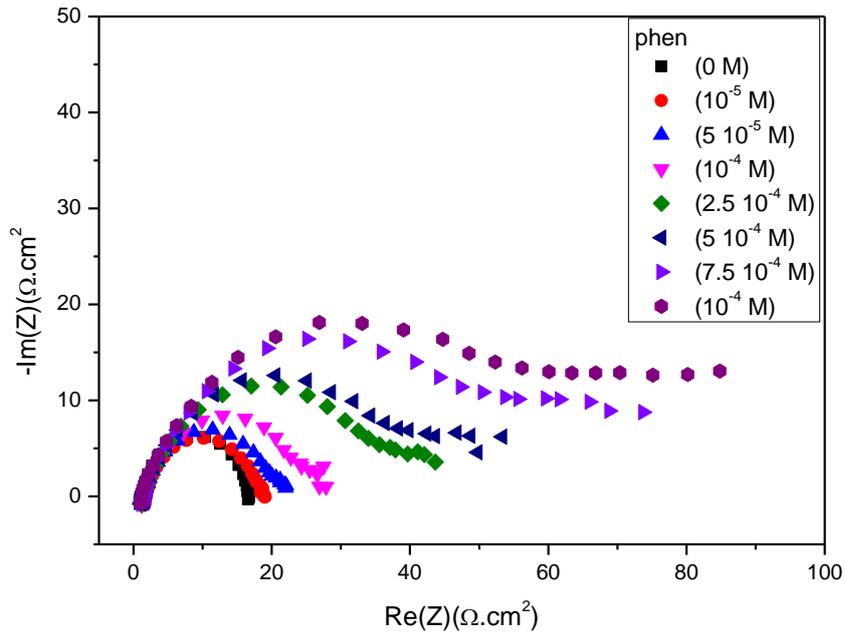
D'après le tableau III.4, on remarque que :

La Rtc en présence de bipy est plus élevée que sa valeur en l'absence de bipy indiquant que cet hétérocycle possède des propriétés inhibitrices de la corrosion.

L'analyse et l'interprétation des résultats des principaux paramètres obtenus (Rtc) et calculés (EI% et  $C_{inh}/\theta$ ) sera plus détaillée dans les paragraphes ci-dessous (III.2.4 à III.2.6).

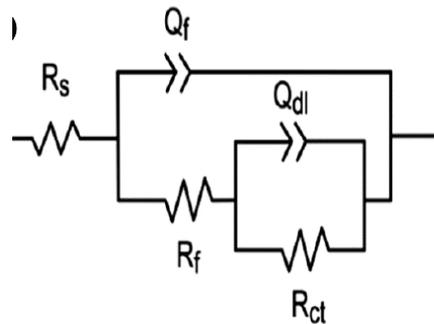
### III.3.3 Courbes d'impédance de l'acier en présence de la phénanthroline

Les diagrammes de Nyquist de la figure III.10 ont été obtenus sur une électrode en acier XC48 immergée dans une solution de HCl 1M en présence de phen dans le domaine de concentration  $10^{-5}$  M à  $10^{-3}$ M. Le diagramme de Nyquist de la figure (III.10) montre la présence d'un demi-cercle irrégulier correspondant aux processus de transfert de charge associés aux réactions de corrosion se produisant à l'interface acier/électrolyte variant avec l'ajout de l'inhibiteur.



**Figure III.10 : Diagramme de Nyquist de l’acier XC48 immergé dans HCl (1M) en absence et en présence de d’inhibiteur phen**

La modélisation des diagrammes de Nyquist de l’acier obtenus en présence de la phen a été réalisée en utilisant le CEE2 de la figure III.11 Le CEE2 proposé est constitué d’un circuit identique au CEE1 relatif à la double couche imbriquée dans un circuit plus externe comportant aussi un élément de résistance ( $R_f$ ) et un CPEf correspondant au film d’inhibiteur adsorbé qui protège la surface de l’acier contre la corrosion.



**Figure III.11 : Circuit électrique équivalent CEE2 utilisé en présence d’inhibiteur phen**

Le tableau III.5 résume les paramètres de SIE pour l’acier XC48 immergé dans une solution de HCl 1 M en présence et en l’absence de phen.

**Tableau III.5 : Paramètres de la SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de phen**

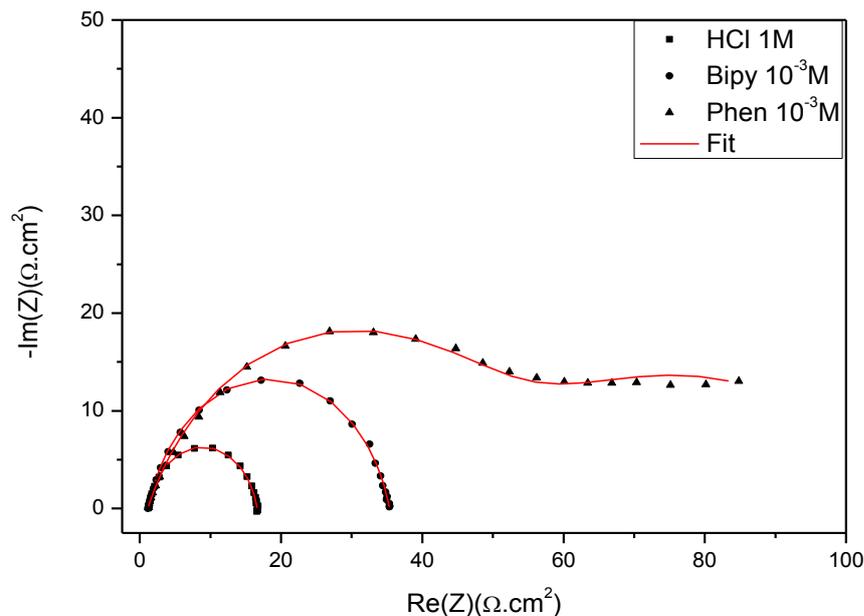
$C_{inh}$ (M)	R1 ( $\Omega.cm^2$ )	Qct	a1 -	Rct ( $\Omega.cm^2$ )	Qf	a2 -	Rf ( $\Omega.cm^2$ )	$\theta$ -	EI (%)	$C_{inh}/\theta$ (M)
0	1.25	$7.02 \times 10^{-04}$	0.86	15.47	-	-	-	-	-	-
$10^{-5}$	1.66	$1.30 \times 10^{-03}$	0.76	17.16	$3.33 \times 10^{+00}$	0.97	0.19	0.10	9.85	$1.02 \times 10^{-04}$
$5 \times 10^{-5}$	1.43	$1.43 \times 10^{-03}$	0.77	22.23	$1.27 \times 10^{+00}$	0.99	2.73	0.30	30.39	$1.65 \times 10^{-04}$
$10^{-4}$	1.40	$1.42 \times 10^{-03}$	0.76	25.10	$1.25 \times 10^{+00}$	0.93	2.24	0.38	38.35	$2.61 \times 10^{-04}$
$2.5 \times 10^{-4}$	1.23	$1.24 \times 10^{-03}$	0.73	34.55	$4.89 \times 10^{-01}$	0.94	6.37	0.55	55.22	$4.53 \times 10^{-04}$
$5 \times 10^{-4}$	1.22	$8.43 \times 10^{-04}$	0.75	37.36	$8.62 \times 10^{-02}$	0.65	17.37	0.59	58.59	$8.53 \times 10^{-04}$
$7.5 \times 10^{-4}$	1.24	$7.45 \times 10^{-04}$	0.73	44.81	$5.38 \times 10^{-02}$	0.70	23.29	0.65	65.47	$1.15 \times 10^{-03}$
$10^{-3}$	1.14	$6.87 \times 10^{-04}$	0.73	48.51	$3.55 \times 10^{-02}$	0.54	43.72	0.68	68.11	$1.47 \times 10^{-03}$

D'après le tableau III.5, on remarque que :

La Rtc en présence de phen est plus élevée que sa valeur en l'absence de phen indiquant que cet hétérocycle possède des propriétés inhibitrices de la corrosion.

L'analyse et l'interprétation des résultats des principaux paramètres obtenus (Rtc) et calculés (EI% et  $C_{inh}/\theta$ ) sera plus détaillée dans les paragraphes ci-dessous (III.2.4 à III.2.6).

La figure III.12 permet de vérifier le bon ajustement des diagrammes d'impédance expérimentaux et ainsi confirmer le bon choix des CEE utilisés



**Figure III.12: Diagrammes de Nyquist expérimentaux et simulations correspondantes (Fit) par CEE1 et CEE2.**

### III.3.4 Résistance de transfert de charge

La résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) est considérée comme un paramètre clé pour évaluer les performances de protection des inhibiteurs contre la corrosion de l'acier. Elle fournit des informations quantitatives sur la capacité de l'inhibiteur à empêcher la pénétration de substances corrosives. La figure (III.13) montre l'évolution de la  $R_{tc}$  pour la réaction de dissolution de l'acier XC48 en fonction de la concentration de phen et bipy séparément. Nous pouvons observer que la  $R_{tc}$  croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

La  $R_{tc}$  de l'acier XC48 dans HCl 1M a montré une valeur initiale de  $15,47 \Omega \cdot \text{cm}^2$  qui augmente avec l'ajout de l'inhibiteur. Elle augmente à  $48,51 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une concentration de  $10^{-3}\text{M}$  en phen et à  $34,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une concentration de  $10^{-3}\text{M}$  en bipy (Fig. III.13). Cette augmentation indique un taux de corrosion plus faible en raison de la présence d'inhibiteurs dans la solution. Elle confirme une capacité d'adsorption protectrice satisfaisante au niveau de la surface de l'électrode de travail, ce qui réduit la vitesse de la réaction de corrosion. Les valeurs obtenues de  $R_{tc}$  indiquent que l'inhibiteur phen est plus performant que l'inhibiteur bipy.

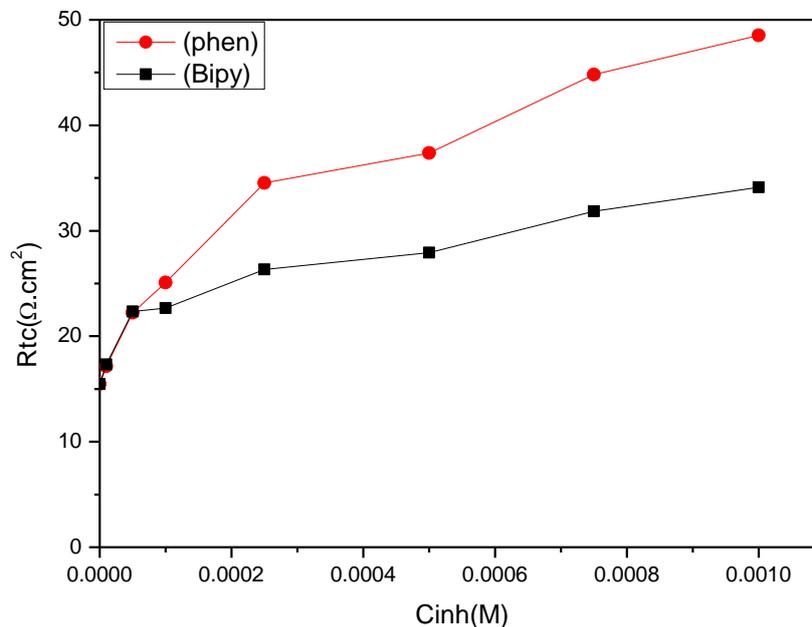
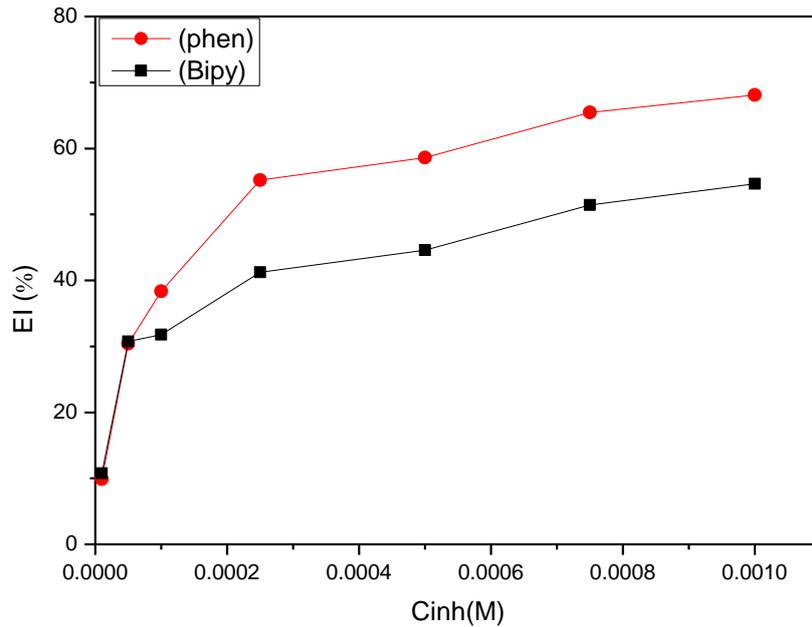


Figure III.13 : Variation de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de bipy et phen à différentes concentrations

### III.3.5 Efficacité inhibitrice

La figure (III.14) montre l'évolution de l'efficacité d'inhibition ( $EI\%$ ) de la corrosion de XC48 par la bipy et la phen séparément en fonction de la concentration.



**Figure III.14 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de phen et bipy sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE.**

Elle montre que l'EI% croît avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 55.32 % pour la bipy et de 68.11 % pour la phen à une concentration identique  $10^{-3}$ M. Cette augmentation est attribuée à l'adsorption des inhibiteurs de corrosion dans l'environnement corrosif et à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier XC48. Les valeurs obtenues indiquent que l'inhibiteur phen possède une EI% meilleure que bipy.

### III.3.6 Isothermes d'adsorption

Les tracés de  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration pour la phen et la bipy séparément obtenus à partir des résultats de l'impédance donnent deux droites avec des coefficients de détermination très proches de l'unité pour chacun d'eux (Figure III.15 et Tableau III.6). Ces résultats indiquent que l'adsorption du phen et de la bipy sur la surface d'acier XC48 en milieu HCl 1 M suit l'isotherme de Langmuir.

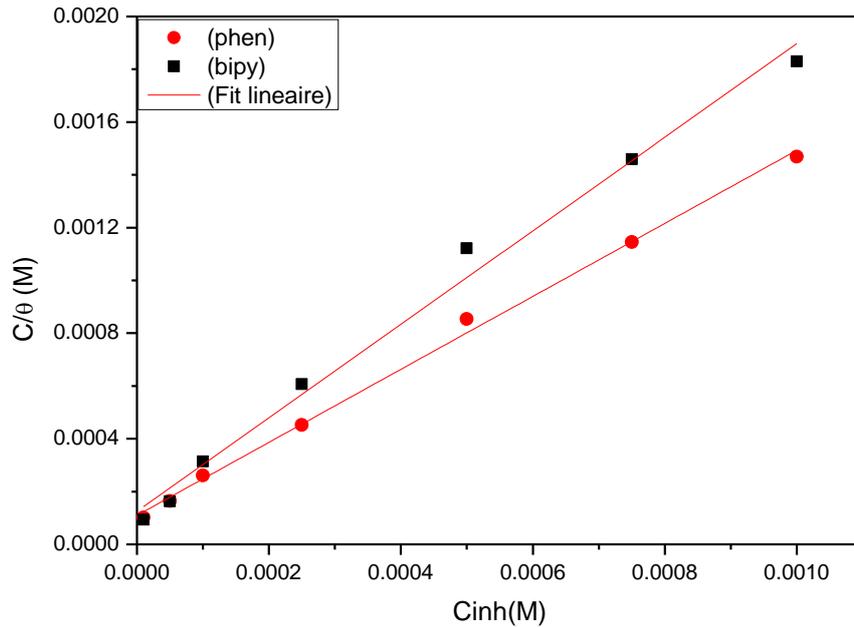


Figure III.15 : Isotherme de Langmuir de la SIE

Tableau III.6 : Tableau des paramètres de régression linéaire de l’adsorption de l’inhibiteur bipy et phen à partir des diagrammes de Nyquist selon l’isotherme de Langmuir.

Inhibiteur	R <sup>2</sup>	Pente	Ordonnée à l’origine	K <sub>ads</sub>	ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub> (J/mol.K)
Bipyridine	0.98984	1.7724	1.24606 10 <sup>-4</sup>	8025.29573	-32226.9167
Phenanthroline	0.99702	1.38324	1.09601 10 <sup>-4</sup>	9124.00434	-32544.8322

- L’énergie libre d’adsorption (ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup>) a été calculée à partir de l’isotherme de Langmuir selon l’équation III-4.

Les valeurs de ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> pour la bipy et phen obtenues par impédance sont -32.22 et -32.54 KJ.mol<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs indiquent que leur adsorption sur la surface de l’acier XC48 en milieu HCl 1 M est spontanée et de type physique et chimique à la fois. Les résultats obtenus par la méthode d’impédance montrent clairement que les deux substances possèdent des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l’acier XC48 dans HCl 1M.

### III.4 Analyse de surface

#### III.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

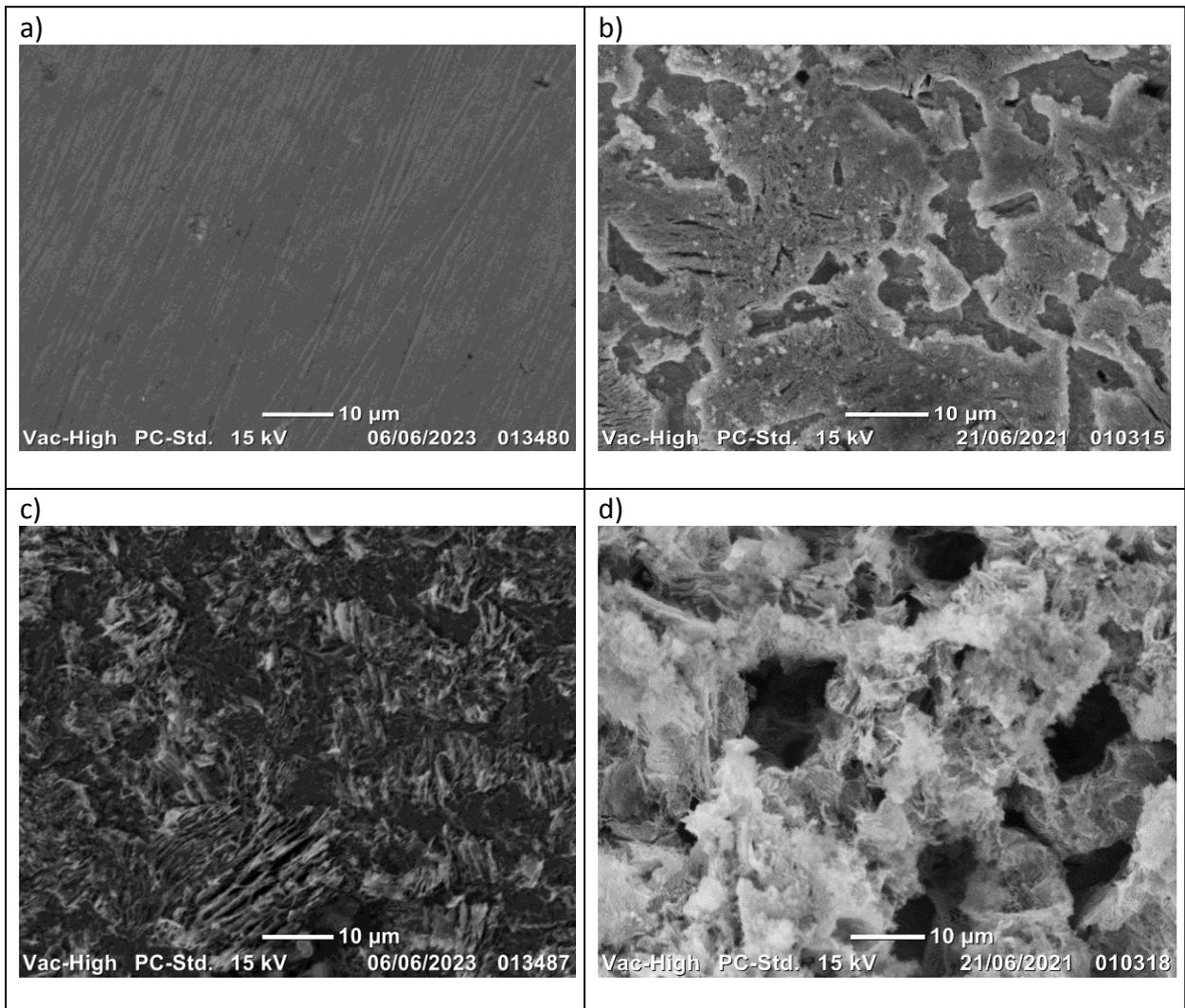
Pour une meilleure compréhension du mécanisme d’inhibition, nous avons effectué des analyses de surface de l’acier au carbone utilisé dans notre étude par

microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies MEB de la surface de l'acier XC48 avant immersion ainsi que celles obtenues après 24h d'immersion à 25°C dans 1M HCl en absence et en présence de phen et bipy a  $10^{-3}$ M sont représentées respectivement dans la figure III.16 (a, b, c et d) .

On remarque sur l'image microscopique que la surface de l'acier après 24 heures d'immersion dans l'acide chlorhydrique (Figure b) a été sévèrement attaquée et endommagée indiquant que l'acier a été soumis à la corrosion provoquée par la solution acide.

Par contre, en présence de bipy et de phen (Figure c et d), on constate que la surface est recouverte d'une couche protectrice. Cette observation démontre que l'inhibition observée est due à la formation de dépôts adhérents qui protègent la surface de l'acier des agressions des agents corrosifs.



**Figure III.16 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 : a) Acier avant immersion, b) Acier après immersion dans acide HCl 1M, c) Acier après immersion dans acide HCl 1M en présence de bipy  $10^{-3}$ M et d) Acier après immersion dans acide HCl 1M en présence de phen  $10^{-3}$ M.**

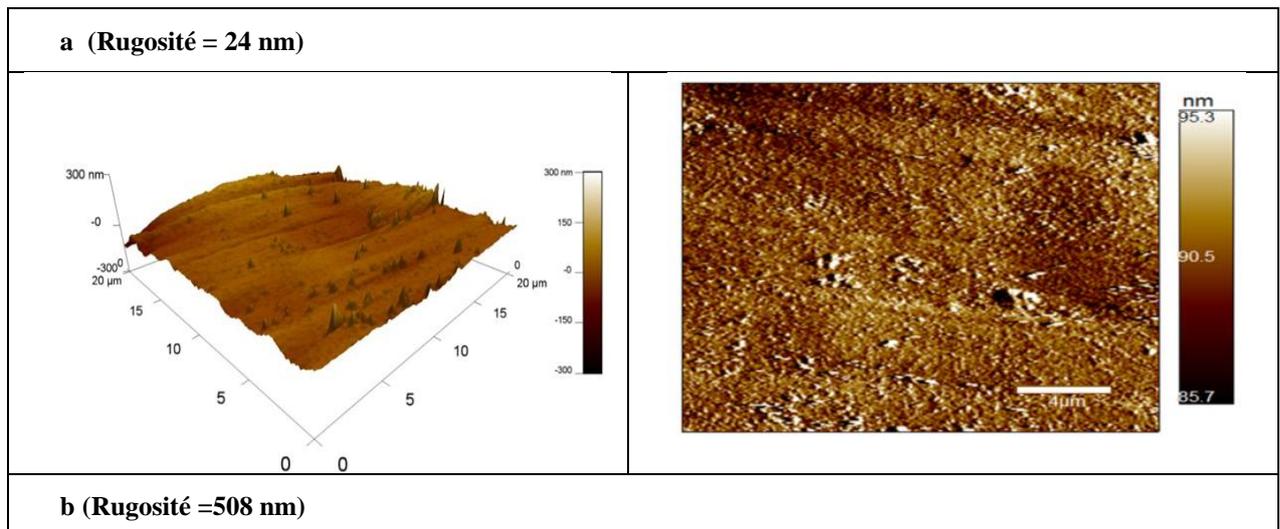
### III.4.2 Microscopie à force atomique (AFM)

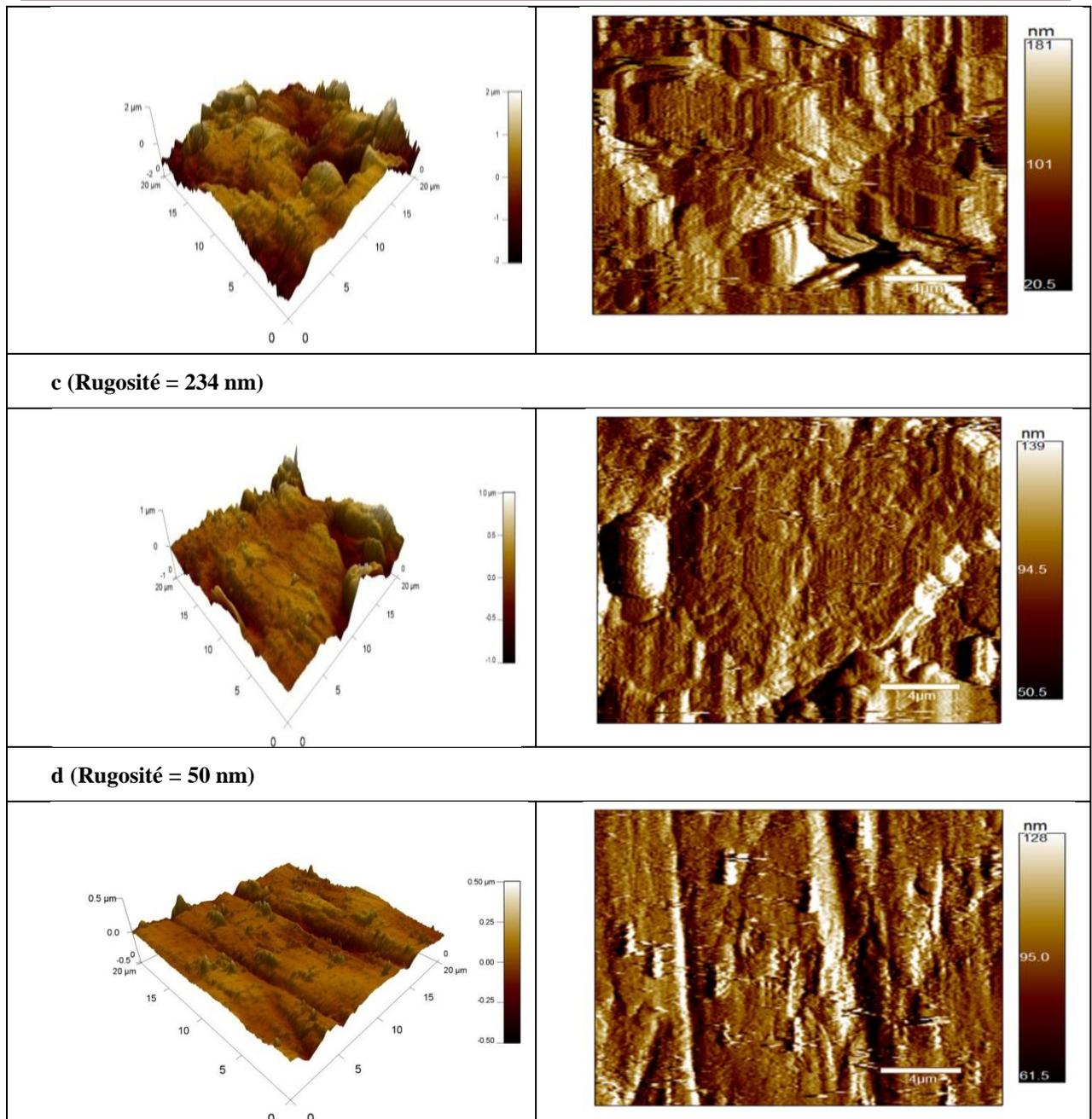
La méthode AFM est une technique utilisée pour étudier l'effet des inhibiteurs de corrosion aux interfaces (métal/électrolyte). C'est une technique puissante pour étudier la morphologie de surface à l'échelle nanomètre et du micromètre.

Les micrographies AFM de la surface de l'acier XC48 avant immersion ainsi que celles obtenues après 24h d'immersion à 25°C dans 1M HCl en absence et en présence de phen et bipy à  $10^{-3}$ M sont représentées respectivement dans la figure III.17 (a, b, c et d) .

La micrographie AFM de la figure (a) de XC48 avant qu'il ne soit immergé montre qu'il n'a subi aucune corrosion ou attaque de surface et présente une rugosité très faible égale à 24 nm. Après l'immersion de l'acier XC48, Figure (b), dans une solution de HCl 1M pendant 24 heures, on remarque que l'acier a été attaqué et érodé, ce qui a provoqué une rugosité très élevée de 508 nm due à la solution acide.

Nous remarquons également sur les figures (c) et (d) que l'acier XC48, bien qu'immergé dans une solution HCl 1M, a diminué de rugosité, ce qui indique que les inhibiteurs dissouts ont protégé la surface. On note également que la rugosité de surface en présence de bipy ( $R=234$  nm) est supérieure à la rugosité de surface en présence de phen ( $R=50$  nm). Ceci indique que le pouvoir de protection en présence de phen est supérieur à celui lors de la présence bipy. Nous concluons que l'inhibiteur phen a une plus grande efficacité de protection de surface que l'inhibiteur bipy.





**Figure III.17 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 : a) avant immersion b) après immersion dans acide HCl 1M, c) après immersion dans acide HCl 1M en présence de bipy  $10^{-3}$ M d) après immersion dans acide HCl 1M en présence de phen  $10^{-3}$ M.**

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été la comparaison de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'orthophenanthroline et de bipyridine sur l'acier XC48 dans l'acide chlorhydrique 1M.

Les effets des inhibiteurs ont été étudiés par les méthodes électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse de surface a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM):

- ✓ Les courbes de polarisation ont montré que la présence de la phenanthroline et la bipyridine provoque une diminution de la densité du courant de corrosion et une faible modification du potentiel de corrosion indiquant qu'ils sont des inhibiteurs mixtes. L'efficacité inhibitrice maximale correspondant à la concentration  $10^{-3}$ M est 70% pour phen et 62% pour bipy.
- ✓ Les diagrammes d'impédance ont montré que la présence de la phenanthroline et bipyridine provoque une augmentation de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion de l'acier étudié. L'efficacité inhibitrice maximale correspondant à la concentration  $10^{-3}$ M est 68% pour phen et 55% pour bipy.
- ✓ L'adsorption de la phenanthroline et la bipyridine sur la surface de l'acier XC48 suit l'isotherme de Langmuir. L'adsorption des deux inhibiteurs est physique et chimique à la fois.
- ✓ L'analyse par AFM a révélé que la rugosité moyenne de la surface de l'acier était significativement réduite en présence de phenanthroline ( $R=50$  nm) en comparaison à celle observée avec la bipyridine ( $R=234$  nm). Ceci confirme la formation d'un film inhibiteur protecteur adsorbé sur la surface de l'acier XC48.
- ✓ L'analyse par MEB a permis de vérifier l'existence d'un film inhibiteur de phenanthroline et bipyridine et a confirmé les résultats obtenus par AFM.

L'ensemble des résultats obtenus montrent clairement que l'inhibiteur phenanthroline possède des propriétés intéressantes d'inhibition de la corrosion sur l'acier XC48 en HCl 1M et confirme son efficacité par rapport à la bipyridine.

## **Perspectives**

Plusieurs points peuvent être retenus à la fin de ce travail :

- Étudiez l'effet de la température;
- Recherche sur les effets hydrodynamiques

Les films inhibiteurs peuvent être caractérisés par :

- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS),
- Diffraction des rayons X (DRX),

---

**Références bibliographiques**

- [1] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [2] “La corrosion des aciers.” <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-connaître-les-matériaux-de-la-construction-43804210/la-corrosion-des-aciers-tba1054/la-corrosion-des-aciers-introduction-s110061881.html>
- [3] “BACCALAURÉAT PROFESSIONNEL RÉPARATION DES CARROSSERIES.” [https://ww2.ac-poitiers.fr/vehicules-matériels/sites/vehicules-matériels/IMG/pdf/la\\_corrosion\\_prof.pdf](https://ww2.ac-poitiers.fr/vehicules-matériels/sites/vehicules-matériels/IMG/pdf/la_corrosion_prof.pdf)
- [4] H. Bougrab and K. Inal, “Analyse micromécanique des coefficients de fourier des raies de diffraction en relation avec les microstructures de dislocations,” *Matériaux Tech.*, vol. 92, no. 3–4, pp. 13–17, 2004.
- [5] I. B. S. BENTAYEB, “Suivi de la corrosion de l’acier par la spectroscopie d’impédance électrochimique.” Faculté des Sciences et Technologies, 2021.
- [6] “Synthèse et caractérisation d’inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction.” A. Chekkat ; « Etude de l’efficacité inhibitrice de la corrosion sur l’acier, le cuivre, et Al’aluminium dans un milieu aqueux par (2-Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).
- [7] “La Corrosion.” B. Grosgeat, P.Colon, Cours sur la corrosion, p. (5) (2010).
- [8] “ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES ALLIAGES DE CUIVRE EN MILIEU SALIN.” A.Lekoui, Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, Amémoire de Magister, université de 20 Aout 1955 de Skikda, 2014.
- [9] S. HANNICHE, “Comportement électrochimique d’une base de Schiff vis-a-vis de la corrosion de l’acier XC48 dans un milieu acide.” 2015.
- [10] “Etude De L’effet De La Température Sur La Corrosion De L’acier Xc52 En Présence Du Sulfarlem Et Leur Sel Correspondent Dans Un Milieu H2so4 20%.” A. Habchi, étude de l’effet de la température sur la corrosion de l’acier XC52 en présence du sulfarler et leur sel correspondant dans un milieu H2SO4 20 % 25, mémoire de master, université de KasdiMerbah Ouargla, Algérie, 2013
- [11] “BIBLIOTHÈQUE CENTRALE UNIVERSITÉ SÉTIF 1 FERHAT ABBAS.” Boucherit, L., effet anti corrosif d’une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l’acier X52 en milieu HCl 1M, magister, université ferhatabbas setif,2012,

- 
- [12] “Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers.” OULABBAS, A., Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019
- [13] “UNIVERSITE HASSAN II AIN CHOK Faculté de Médecine Dentaire de Casablanca.” [Online]. Available: Guermai, K., cours de la corrosion. université Haddan II ainchok.
- [14] M. E. Bernard, “Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel,” *Essai Nomencl. des roches sédimentaires*.
- [15] B. Lefèvre, “Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles.” Chimie ParisTech, 2004.
- [16] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.-P. Millet, and B. Normand, “Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: characterization by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 19, pp. 4011–4018, 2006.
- [17] M. el Mokhtar MANSOURI, “Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs”.
- [18] P. O. Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines,” NACE International, Houston, TX (United States), 1998.
- [19] F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux, G. Béranger, and F. Dabosi, “B. Facteurs métallurgiques: joints de grain et d’in terphases, ségrégations et précipitations,” 2022.
- [20] Y. I. Kuznetsov, “Organic inhibitors of corrosion of metals: Plenum Press,” *New York London*, pp. 201–209, 1996.
- [21] “Electrochimie des concepts aux application.” FMIOMANDRE SCULLY, Electrochimie des concepts aux application, Edition Dunod, (2009)
- [22] M. Henriquez Gonzalez, “Etude d’un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l’acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub>.” 2011.
- [23] S. K. Sharma and A. Sharma, “Green corrosion inhibitors: status in developing countries,” *Green Corros. Chem. Eng. Oppor. challenges*, pp. 157–180, 2011.
- [24] A. NADJI, “Synthèse et étude de l’effet inhibiteur contre la corrosion d’un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique.” Université laarbi tebessi tebessa, 2020.
- [25] “Metals and alloys corrosion in aqueous medium; Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages,” *Crolet, J L Beranger, G*, vol. 150, p. 9\_15, 1998, [Online]. Available: G.L.CROLET, G.BERANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, techniques de L’Ingénieur, Référence M150, (1998)
- [26] “Corrosion\_Engineering\_Principles\_and\_Solved\_Problems\_Branko\_N\_Popov @

- www.academia.edu.” [Online]. Available:  
[https://www.academia.edu/73970881/Corrosion\\_Engineering\\_Principles\\_and\\_Solved\\_Problems\\_Branko\\_N\\_Popov](https://www.academia.edu/73970881/Corrosion_Engineering_Principles_and_Solved_Problems_Branko_N_Popov)
- [27] G. Žerjav and I. Milošev, “Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and brasses in simulated urban rain,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 2696–2715, 2014.
- [28] M. A. Migahed and I. F. Nassar, “Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2877–2882, 2008.
- [29] J. G. THOMAS and R. A. JARMAN, “Corrosion Control.” Oxford: Butterworths Heinemann, 1994.
- [30] P. Bommersbach, “Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques,” *PhD, Inst. Appl. Sci. Lyon, Villeurbanne*, 2005.
- [31] D. Asefi, N. M. Mahmoodi, and M. Arami, “Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 355, no. 1–3, pp. 183–186, 2010.
- [32] O. BELGHERBI, “Electrodéposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications,” 2020.
- [33] D. Landolt, “‘Corrosion et Chimie de Surface des Métaux’, *Traité des Matériaux*,” *Press. Polytech. Univ. Rom.*, vol. 12, 1993.
- [34] F. Bandrabur, “Coroziune și tehnologii electrochimice,” *Florin Bandrabur. Iași*, pp. 146–147, 1998.
- [35] N. Abdulwali, “Inhibition de la corrosion de l’acier doux dans l’acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles,” *Univ. Mohammed V–Rabat*, p. 27, 2016.
- [36] F. Mansfeld, “Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies,” *Corrosion*, vol. 37, no. 5, pp. 301–307, 1981.
- [37] O. Larabi, “Contribution à l’étude de l’inhibition de corrosion d’un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif.” 09-01-2018, 2017.
- [38] M. Chergui, “Effet d’immersion sur le comportement électrochimique d’AL et de ses alliages dans une solution a 3% en poids de NACL.” UMMTO, 2017.
- [39] C. Gabrielli, “Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie,” *Spectra 2000*, vol. 19, no. 159, pp. 24–34, 1991.
- [40] H. Uhlig and J. Voeltzel, “Corrosion et protection,” Dunod Paris, 1970.

- [41] L. DIN-STIRBU, “Comportement à la corrosion des alliages d’aluminium dans l’industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage.” Thèse de doctorat, université de Pitesti Roumanie, 2005.
- [42] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella, *Cinétique électrochimique*. Hermann, Éditeurs des Sciences et des Arts, 1996.
- [43] L. Lartundo-Rojas, “Influence de l’adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d’un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse.” Chimie ParisTech, 2007.
- [44] S. Brulot, M. Maillefert, and J. Joubert, “Stratégies d’acteurs et gouvernance des démarches d’écologie industrielle et territoriale,” *Développement durable Territ. Économie, géographie, Polit. droit, Sociol.*, vol. 5, no. 1, 2014.
- [45] M. Siham and B. Mouna, “Suivi de la corrosion de l’acier par la méthode gravimétrique.” Faculté des Sciences et Technologies, 2021.

**Abstract**

This work compared the corrosion-inhibiting effect of orthophenanthroline and bipyridine on XC48 steel in 1M HCl. The study was carried out using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Surface analysis was carried out by SEM and AFM:

- The polarization results showed that the maximum EI% is 70% for phen and 62% for bipy.
- Impedance spectroscopy results showed that the maximum EI% is 68% for phen and 55% for bipy.
- AFM analysis revealed that steel surface roughness was greatly reduced in the presence of phenanthroline (R=50 nm) compared to that in the presence of bipyridine (R=234 nm).
- SEM analysis verified the existence of adsorbed phenanthroline and bipyridine films.

Overall, the results show that phenanthroline has better corrosion-inhibiting properties than bipyridine.

**Key words: corrosion, inhibitor, phenanthroline, bipyridine,**

**Résumé :**

Ce travail a été consacré à la comparaison de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'orthophenanthroline et de bipyridine sur l'acier XC48 dans HCl 1M. Cette étude a été effectuée par les courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse de surface a été réalisée par MEB et AFM:

- Les résultats de la polarisation ont montré que l'EI% maximale est 70% pour phen et 62% pour bipy.
- Les résultats de la spectroscopie d'impédance ont montré que l'EI% maximale est 68% pour phen et 55% pour bipy.
- L'analyse par AFM a révélé que la rugosité de la surface de l'acier était fortement réduite en présence de phenanthroline (R=50 nm) en comparaison à celle en présence de la bipyridine (R=234 nm).
- L'analyse par MEB a permis de vérifier l'existence des films adsorbés de phenanthroline et de bipyridine.

L'ensemble des résultats montrent que la phenanthroline possède des propriétés inhibitrices de la corrosion meilleures que celles de la bipyridine.

**Mots clés : corrosion, inhibiteur, phènanthroline, bipyridine,**

**ملخص**

قارن هذا العمل تأثير تثبيط التآكل لأورثوفينانثرولين وبيبيريدين على فولاذ XC48 في حمض الهيدروكلوريك M1. أجريت الدراسة باستخدام

منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. تم إجراء تحليل السطح بواسطة SEM و AFM:

- أظهرت نتائج الاستقطاب أن أقصى EI% هو 70% للفين و 62% للببيبي.
- أظهرت نتائج التحليل الطيفي للمقاومة أن الحد الأقصى لنسبة EI هو 68% للفين و 55% للببيبي.
- أظهر تحليل AFM أن خشونة سطح الفولاذ قد انخفضت بشكل كبير في وجود الفينانثرولين (R = 50 نانومتر) مقارنة مع وجود الببيبيريدين (R=234 نانومتر).

تحقق تحليل SEM- من وجود أفلام فينانثرولين وبيبيريدين كثيفة.

بشكل عام ، أظهرت النتائج أن الفينانثرولين يتمتع بخصائص أفضل لمنع التآكل من إبيبيريدين.

**الكلمات الأساسية: التآكل ، المانع ، الفينانثرولين ، بيبيريدين ،**