

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou
Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : **Master**

Filière : Chimie
Option : Chimie analytique

THÈME :

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par
les méthodes électrochimiques.**

Préparé par : BENATMANE RADHIA
Et AIDEL ISMAHANE
Soutenu le :/09/2020

Devant le jury :

M^{me} I. CHIKOUCHE	Examineur	M.C.B	Université Bordj Bou Arreridj
Mr F. TENNAH	Rapporteur	M.C.B	Université Bordj Bou Arreridj
M^{me} M.BOUABDALLAH	Examineur	M.C.B	Université Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2019-2020

Dédicace

Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout au monde

« Que dieu les protège ».

A mon frère sallah et mes sœurs bassma et bouthina .

A toute la famille grande et petite.

Benatmane Radhia

Dédicaces

*Tous d'abord je remercie le bon Dieu qui m'a donné le courage pour
arriver à ce stade de fin d'étude.*

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus
pénibles de ce long chemin,*

*Ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma
vie, Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce
que je suis.*

A mes très chères

sœurs A mes très chers

frères,

A toute ma famille des remerciements spéciale.

Aidel Ismahane

Remerciement

Nous remercions tout d'abord ALLAH qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile de porter quelque chose à la science

Nous remercions Mon encadreur Dr Tennah, maitre de conférences, pour avoir accepté de m'encadrer et pour m'avoir guide tout au long de ce travail avec beaucoup de patience, ainsi que pour ses conseils judicieux et ses Encouragement.

Nous exprimons tous nous remerciments à le Président du jury et membres du jury, pour avoir bien voulu accepte de juger ce travail.

Un grand merci à mes camarades de la promotion (2019 -2020) Chimie analytique université Mohamed El Bachir el Ibrahimi.

Nous remercions tous les personnes de la faculté de science de la matière pour aide et leur gentillesse. Merci à toutes les personnes qui ont cru en nous afin que nous réalisations ces merveilleux défis.

Résumé

Cette étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide a été effectuée principalement par les méthodes électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les courbes théoriques de polarisation obtenues montrent que le rapport i/i_0 (en valeur absolue) est quasi-indépendant ou diminue très faiblement avec l'augmentation de la température mais croît avec l'augmentation de la valeur du paramètre α . La densité de courant i croît avec l'augmentation de la valeur de i_0 . Les résultats obtenus montrent aussi que la pente anodique de Tafel (b) diminue avec l'augmentation de α .

Mot clés : corrosion, inhibiteur, courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique

Abstract

This study of the inhibition of corrosion of steel in an acidic medium was carried out mainly by electrochemical methods: polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy EIS. The theoretical polarization curves obtained show that the ratio i/i_0 (in absolute value) is quasi-independent or decreases very slightly with the increase in temperature but increase with the increase in the value of the parameter α . The current density increase with increasing values of i_0 . The results obtained also show that the anodic slope of Tafel (b) decreases with the increase of α .

Key words: corrosion, inhibition, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy

ملخص

أجريت هذه الدراسة الخاصة بتثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمضي بشكل أساسي بالطرق الكهروكيميائية: منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS)، وقد أظهرت منحنيات الاستقطاب النظرية التي تم الحصول عليها أن النسبة i/i_0 تكون i_0 بالقيمة المطلقة) مستقلة تقريباً أو تنخفض بشكل طفيف جداً مع زيادة درجة الحرارة ولكنها تزداد مع زيادة قيمة المعلمة. تزداد كثافة التيار بزيادة قيمة i_0 . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن منحدر انوديك للتافل (ب) يتناقص بزيادة α .

الكلمات المفتاحية: التآكل، المانع، منحني الاستقطاب، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية

Introduction générale01

Références bibliographiques

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction03

I- Généralités sur la corrosion03

1- Définition de la corrosion.....03

2- Importance de l'étude de corrosion.....03

3- Importance économique de la corrosion.....04

4- Facteurs de corrosion.....04

5- Les paramètres influence sur la vitesse de corrosion.....05

6- Classification de corrosion.....07

 6-1 Corrosion sèche.....07

 6-2 Corrosion humide.....08

7- Les modes de corrosion.....09

 7-1 Corrosion chimique.....09

 7-2 Corrosion électrochimique.....09

 7-3 Corrosion bactérienne.....10

8- Morphologie de la corrosion.....11

 8-1 Corrosion uniforme ou généralisée.....11

 8-2 Corrosion localisé.....11

 ➤ Corrosion galvanique.....12

 ➤ Corrosion par piqûre.....13

 ➤ Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse.....14

 ➤ Corrosion intergranulaire.....14

 ➤ Corrosion sélective.....15

 ➤ Corrosion sous contraintes.....15

 ➤ Corrosion filiforme.....16

 ➤ Corrosion érosion et cavitation.....16

II- Lutte contre la corrosion	17
1- Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	18
2- Prévention par une forme adaptée des pièces.....	18
3- Protection électrochimique.....	21
3-1 Protection cathodique.....	21
➤ Protection cathodique par anode réactive ou sacrificielle.....	22
➤ Protection cathodique par courant imposé.....	23
3-2 Protection anodique.....	23
4- Protection par revêtement.....	24
4-1-Revêtement métallique.....	24
➤ Revêtement anodique.....	25
➤ Revêtement cathodique.....	25
4-2 Revêtement organique.....	25
III- Protection par inhibiteur	27
1- Historique.....	27
2- Définition d'inhibiteur.....	28
3- Propriétés.....	28
4- Utilisation industrielles courantes.....	29
5- Conditions d'utilisation.....	30
6- Les classes des inhibiteurs.....	30
6-1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	31
➤ Inhibiteur organique.....	31
➤ Inhibiteur minéraux.....	32
6-2 Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	32
➤ Inhibiteur anodique ou passivant.....	33
➤ Inhibiteur cathodique.....	34

➤ Inhibiteur mixte.....	34
6-3 Selon le domaine d'application.....	35
6-4- Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	35
7- influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	37
<i>Conclusion</i>	37

Références bibliographiques

CHAPITRE II : METHODES D'ETUDE DE LA CORROSION

<i>Introduction</i>	39
I- Méthodes électrochimique	39
1- Méthodes stationnaires.....	39
1-1 Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	39
1-2 Courbe de polarisation.....	40
A- Cinétique d'activation pure ou transfert de charge.....	42
B- Cinétique de diffusion pure ou transfert de matière.....	46
C- Cinétique mixte (activation et diffusion).....	46
2- Méthodes transitoires (SIE).....	48
2-1 Expression analytique de l'impédance électrochimique.....	49
2-2 Impédance de quelques éléments électriques simples.....	50
2-3 Représentation graphique.....	54
II-Méthode gravimétrique	56
III- isothermes d'adsorptions	57
<i>Conclusion</i>	59
Références bibliographiques	

CHAPITRE III : CALCUL DES COURBES DE POLARISATION ET DEL'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

I- Calcul de la courbe de polarisation	61
1- Courbe de polarisation pour un transfert de charge.....	61
2- Influence de la température.....	61
3- Influence du paramètre α	62
4- Influence de i_0	63
5- Influence du paramètre α sur la pente de Tafel.....	64
II- Calcul de l'impédance électrochimique	65
1- Diagramme de Nyquist.....	66
2- Influence de la résistance de transfert de charge.....	67
3- Influence de la capacité de la double couche.....	68
CONCLUSION GENERALE	69

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température.....

Figure I-2 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.....

Figure I-3 : Corrosion uniforme.....

Figure I-4 : la corrosion localisée et corrosion uniforme.....

Figure I.5 : Les différentes formes de la corrosion localisée.....

Figure I-6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.....

Figure I-7 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....

Figure I-8 : Corrosion caverneuse.....

Figure I-9 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.....

Figure I-10 : Corrosion sélective.....

Figure I-11 : Corrosion sous contrainte.....

Figure I-12 : Corrosion filiforme.....

Figure I-13 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente.....

Figure I-14 : diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique pendant les temps morts : vidange incomplète (a), favorisant la corrosion ; vidange complète (b), diminuant le risque de corrosion.....

Figure I-15 : Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.....

Figure I-16 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....

Figure I-17 : Diminution des risques de corrosion – érosion et de corrosion – cavitation.....

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

Figure I-19 : Principe de la protection cathodique par courant imposé.....

Figure I-20 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$

Figure I-21 : Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple.....
Figure I.22 : Propriétés des inhibiteurs.....
Figure I-25 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques.....
Figure I-26 : Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs.....
Figure II- 1 : schéma de principe d'un montage à 3électrodes.....
Figure II-2 : Détermination de l'intensité de courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.....
Figure II-3 : Définition de la Résistance de polarisation.....
Figure II-4 : Représentation schématique des courbes intensité-potential caractéristique d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c).....
Figure II-5 : Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.....
Figure II- 6 : Schéma d'une fonction de transfert.....
Figure II-7 : Application d'une perturbation en tension E(t) et obtention d'une réponse en i(t).....
Figure II.8 : diagramme d'impédance d'une résistance R.....
Figure II.9 : Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C.....
Figure II.10 : diagramme d'impédance d'une bobine inductance.....
Figure II- 11 : Schémas des Circuits électrochimiques.....
Figure II-12 : Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution.....
Figure II-13 : Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.....
Figure III.1 : Courbes théoriques de polarisation pour différentes valeurs de température dans une solution électrolytique.....
Figure III-2 : Des courbes représentant la variation de la surtension en fonction de i/i_0 différents valeurs α

- Figure III-3** : Des courbes représentent la variation de la surtension en fonction du courant avec différents valeurs de i_0
- Figure III.4**: Droites théoriques de Tafel, la variation de \log^i/i_0 en fonction de surtension avec différents valeurs α
- Figure III-5** : Circuit électrique équivalent de l'interface acier / acide en absence et en présence de l'inhibiteur.....
- Figure III-6** : Diagramme théorique de Nyquist représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution.....
- Figure III-7** : Diagrammes théoriques de Nyquist représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution pour différents valeurs de R.....
- Figure III-8** : Diagrammes théoriques de Nyquist représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution pour différents valeurs de C.....

La liste des tableaux

Tableau I-1: les facteurs de corrosion.....

Tableau III.1 : variation de i/i_0 en fonction des températures dans le cas de η est constante ($\eta = 0,150V$).....

Tableau III.2 : variation de i/i_0 en fonction de α dans le cas de η est constante ($\eta = 0,100V$).....

Tableau III.3: variation de i_0 en fonction i dans le cas de η est constante ($\eta = 0,200V$).....

Tableau III.4 : variation de b en fonction α

Liste des symboles et Abréviations

E_{corr} : Le potentiel de corrosion.

E_{eq} : Potentiel d'équilibre de l'électrode.

E° : C'est le potentiel standard d'un couple Ox/Red.

I_{corr} : Le courant de corrosion.

I^* : le courant corrigé de la diffusion.

I_L : le courant du palier de diffusion.

R_p : résistance de polarisation.

R_e : résistance d'électrolyte.

R_{tc} : résistance de transfert de charge.

C_{dc} : capacité de double couche.

W : Le taux de corrosion.

α : Coefficient de transfert de charge.

η : Surtension à l'électrode.

$E_i \%$: efficacité inhibitrice.

f : la fréquence de perturbation.

ω : La pulsation.

$Z(\omega)$: l'impédance électrochimique.

Z_{Re} : Impédance réel.

Z_{Im} : Impédance imaginaire.

θ : la fraction de sites occupés par l'inhibiteur.

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$: l'énergie libre standard d'adsorption

INTRODUCTION GENERALE

Introduction général

De tout temps, l'Homme a exploité des différents matériaux pour répondre à ses besoins, qu'ils soient d'ordre matériel ou symbolique. Le plus souvent, il les a transformés suivant différents processus (mécaniques, thermiques, chimiques, biochimiques) à des fins techniques, symboliques ou énergétiques. Malheureusement, ces transformations ne sont pas éternelles. La prévision du comportement à long terme d'ouvrages et en particulier métalliques, c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important notamment sur le plan économique, scientifique et sûrement environnementale [1].

Le phénomène de corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique .Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau [2].

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.)[3].

Les processus de corrosion dans les milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant[4].

L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques.

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion.

L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au Moyen Age où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Par ailleurs, l'inhibition a été employée en chimie et particulièrement en corrosion depuis 1907-1910 [5].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques : abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important [6].

Ce mémoire de thèse est constitué d'une introduction, de trois chapitres et d'une conclusion.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion de l'acier dans un milieu acide avec une bibliographie exhaustive sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le second chapitre présente les techniques et conditions expérimentales de l'étude de la corrosion et axé principalement sur les techniques électrochimiques.
- Le troisième chapitre montre le calcul des courbes théoriques de polarisation et de l'impédance électrochimique d'une réaction électrochimique de corrosion.
- Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.

- [1] H .Derouf-Talbi, «étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (xc38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M», doctorat en sciences spécialité chimie, 11/07/2019 à Tlemcen.
- [2] J. Bard, L. Faulkner, *Électrochimie, Principes, méthodes et applications*, Paris, 1983.
- [3] J.J. Lamoureux, *Précis de Corrosion*, MASSON,(1994).
- [4] J.Bénard, A.Michel, J.Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs(1969).
- [5] S.Mahdia et C.Zaoui, «Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique Approche électrochimique et théorique (DFT) », mémoire de master, Université de djilali bounaama de khemis miliana. Génie Des Procédés Spécialité : Génie Pharmaceutique, 2017-2018.
- [6] F. Constantin, «étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement». Autre. INSA de Lyon, 2011.Français.

CHAPITRE I :
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions, en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects plus variés [1].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [2].

1- Généralités sur la Corrosion

1- Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 : 2000, la corrosion est définie comme une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Dans le cadre de notre problématique, cette interaction est de nature électrochimique, c'est-à-dire mettant en jeu au moins une réaction anodique et une réaction cathodique.

Le processus de corrosion implique au minimum deux « demi-réactions » électrochimiques interfaciale distinctes, mais couplées, qui constituent une électrode dite « Mixte » [3].

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, à quelques rares exceptions près comme l'or et plus généralement tous les métaux de la famille du platine que l'on connaît à l'état natif (cuivre, argent, fer de provenance météoritique...), le métal se trouve dans la croûte terrestre sous forme oxydée dans les minerais. Ces espèces oxydées sont le plus souvent mélangées à des impuretés qui forment la gangue [4].

2- Importance de l'étude de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

➤ Le premier est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur,...etc.

Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, Que nous allons examiner

➤ La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

- **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs etc.

- **Pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.

- **Pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations[5].

3- Importance économique de la corrosion

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 million de tonnes /an ou encore 5 tonnes/second. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

Le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaire pour effectuer les réparations. Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent à plusieurs milliards de dollars par an dans la plupart des pays industrialisées [6].

4- Les facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés dans le **tableau I.1** [7] :

Facteurs relatifs au milieu et définissant les modes d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S,) • Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité • Température, Pression • Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines • Procédés d'élaboration • Impuretés dans l'alliage, inclusions • Traitements thermiques, mécaniques • Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication • Forme de pièces • Sollicitations mécaniques • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,) • Croûtes d'oxydes superficielles • Force électromotrice extérieure (électrolyse)
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques internes ou externes • Température-Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous • Modification des revêtements protecteurs • Apparition d'un dépôt(calcaire ou autre)

Tableau I-1 : les factures de corrosion

5- Les paramètres influence sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂.

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est 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.

La vitesse de corrosion est donnée par l'équation de Faraday. Elle permet de déterminer la perte de métal.

$$m = A \cdot i_{\text{corr}} \cdot t / nF \quad (I.1)$$

Avec :

m: perte de masse(gramme)

i_{corr}: intensité du courant de corrosion(A).

t: temps.

n: nombre de valence du métal (n = 2 pour le Fer).

F : 96500 Coulomb : nombre de Faraday (C).

A : nombre atomique de métal (A = 55,85, pour le Fer (g)).

On exprime la vitesse de corrosion en perte d'épaisseur par année en millimètres (mm/an) ou en perte de masse par décimètre carré et par jour (mg/dm².d).

Pour étudier la corrosion il est particulièrement important de connaître l'évaluation des potentiels d'électrode quand un courant circule entre l'anode et la cathode c'est-à-dire de pouvoir mesurer la variation des potentiels de l'anode et de la cathode en fonction du courant (ou densité de courant) [8].

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction 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 fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par 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 [9].

➤ **La salinité**

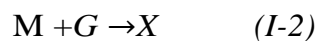
Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité une influence sur la conductivité du milieu [10].

6- Classification de corrosion

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite de la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est gazeux il s'agit de corrosion sèche, s'il est liquide on parle de corrosion humide (en solution).

6-1 Corrosion sèche

La corrosion sèche est l'attaque d'un métal par un gaz, conduisant à la formation d'un troisième composé [1]. Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type :



Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Les gaz considérés sont souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S.

En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable. Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La Figure I schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

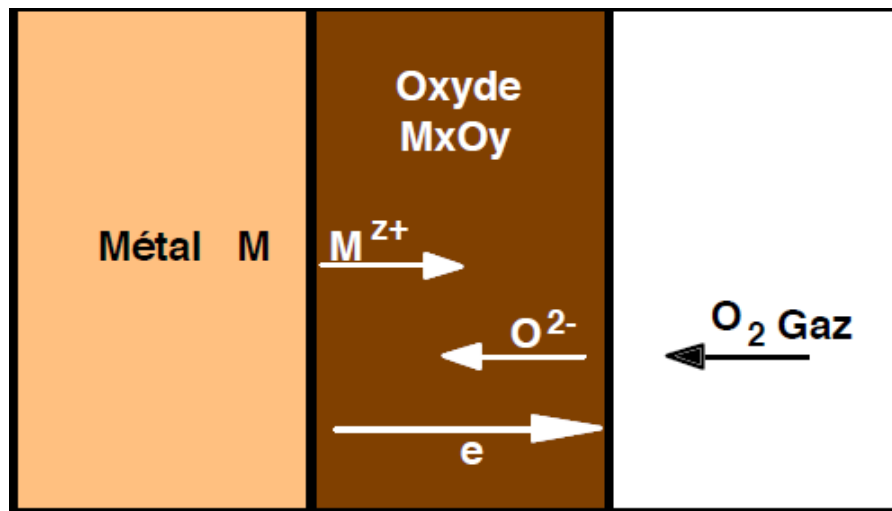


Figure I-1 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température.

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal oxyde. Les électrons libérés à cette interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique [11].

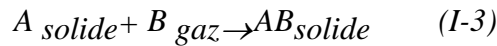
6 -2 Corrosion humide

La corrosion humide est un phénomène électrochimique. Les deux réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface du métal sont l'oxydation du métal, et la réduction de l'eau. Par exemple pour le fer [12]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans la réaction. L'existence de cette hétérogénéité conduit à la formation d'une pile, ainsi la zone constituant l'anode (borne négative de la pile) de cette pile est corrodée. Les hétérogénéités dans le métal peuvent être des inclusions. D'impuretés précipitées et celles de l'électrolyte des gradients de concentration d'ions ou de gaz dissout. La corrosion électrochimique représente par ailleurs la grande majorité des problèmes de corrosion rencontrés car liée à la présence de l'eau au contact des métaux. C'est le cas en particulier des environnements naturels, tels que les eaux douces, l'eau de mer ou les sols. C'est aussi le cas de la plupart des milieux liquides de l'industrie, ainsi que des gaz conduisant à des condensations liquides contenant de l'eau (seulement si l'eau acide ou contient de l'oxygène dissous)[8].

7 Les modes de la corrosion

7-1 Corrosion chimique

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température [7].

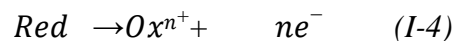
7-2- Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [13].

Mécanisme de la corrosion électrochimique

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif.

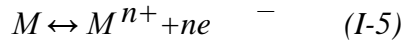
La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction:



Où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

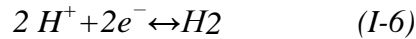
La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu : [14]

Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions $Mn+$

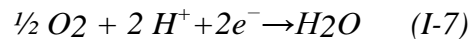


Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

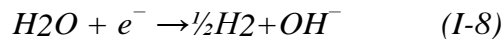
- En milieu acide et désaéré :



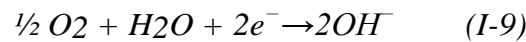
- En milieu acide et aéré :



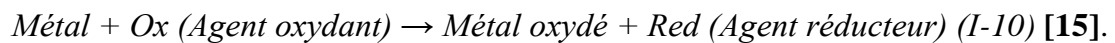
- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



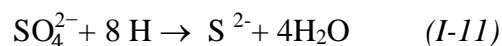
7-3 Corrosion bactérienne

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

✚ Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3

Ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

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



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



✚ Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène[6].

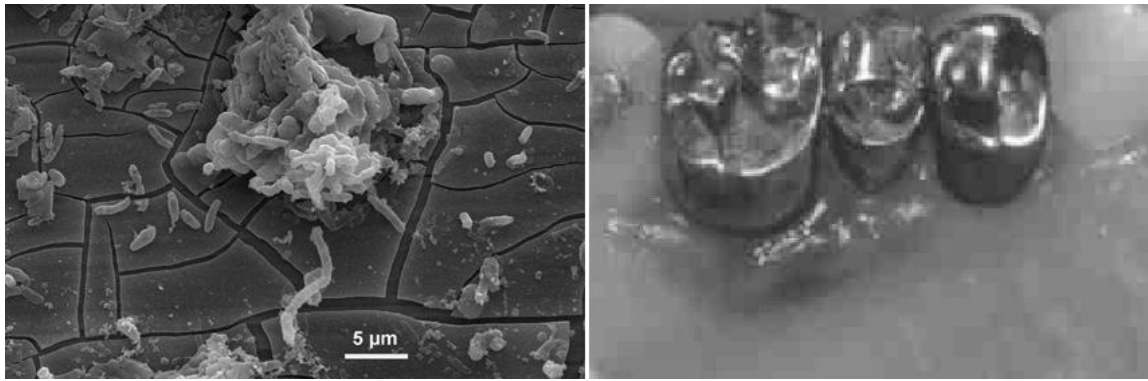


Figure I-2 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [16].

8- Morphologie de la corrosion

8-1- Corrosion uniforme ou généralisée

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte [17]. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [18].



Figure I-3 : Corrosion uniforme [11].

8-2- Corrosion localisée

La corrosion localisée est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la matière ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème à l'ingénieur que la corrosion uniforme [19].

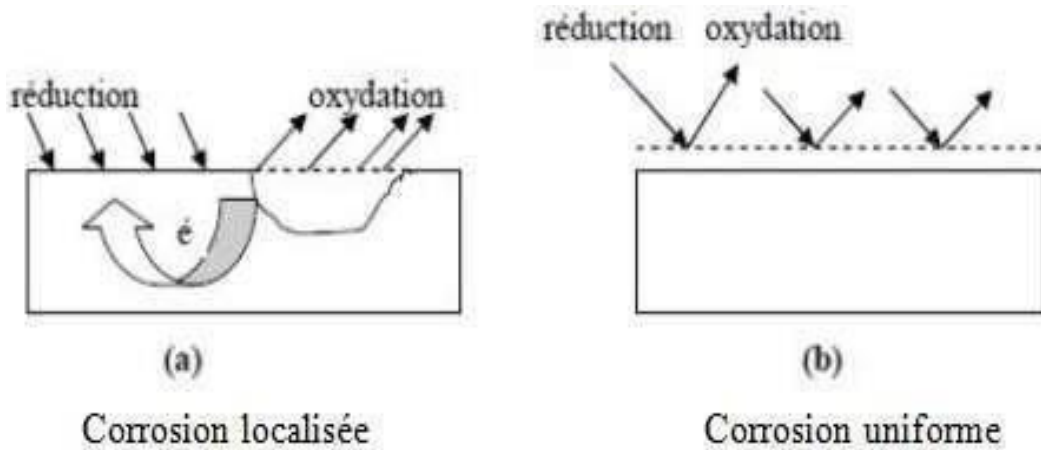


Figure I-4 : la corrosion localisée t corrosion uniforme.

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

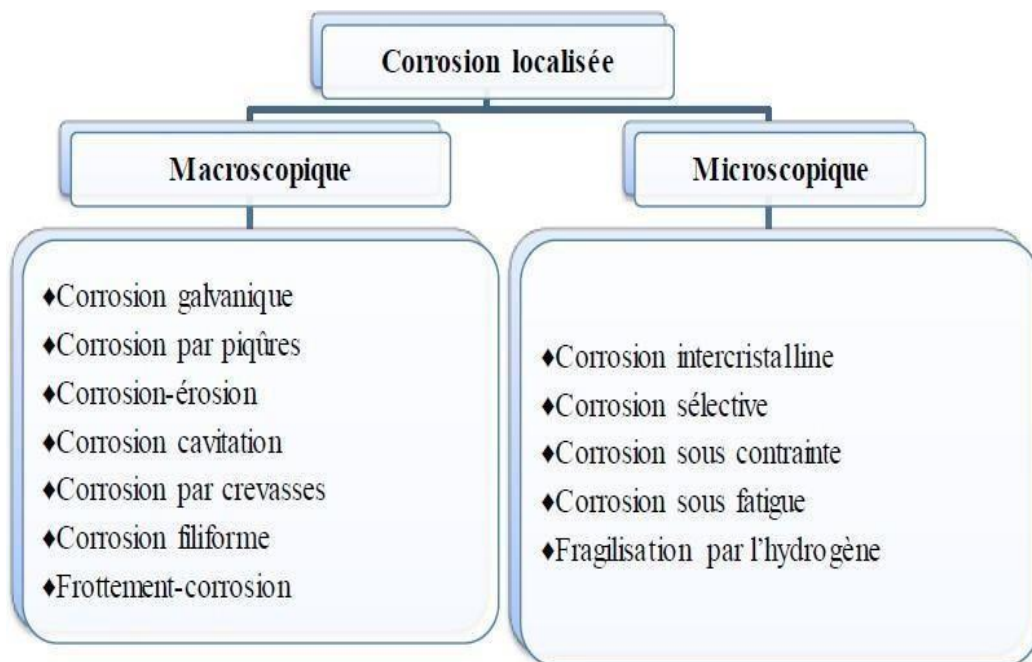


Figure I.5 : Les différentes formes de la corrosion localisée [18].

➤ **La corrosion galvanique**

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesure.

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit forme. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble.

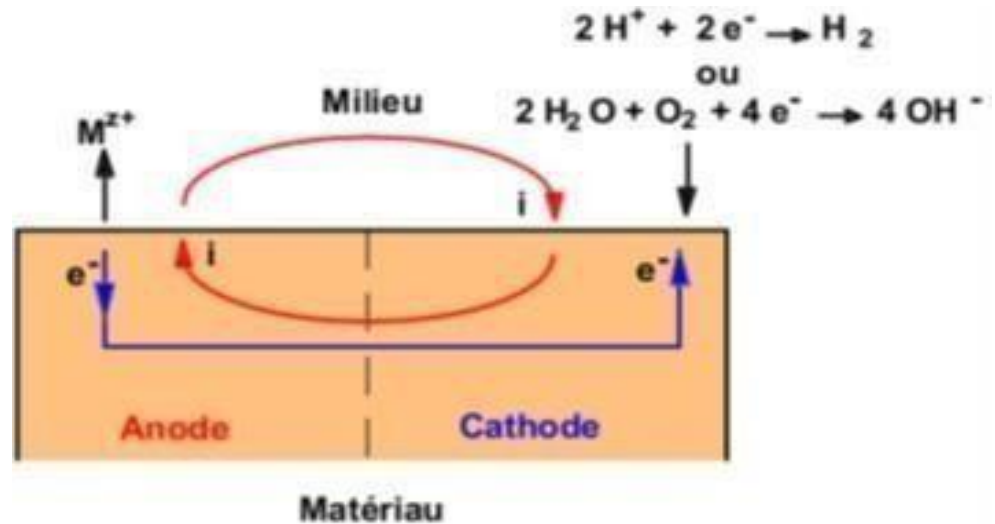


Figure I-6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

➤ Corrosion par piqûre

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou), et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre [20].



Figure I-7 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.

➤ *Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse*

Elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle est généralement localisée dans des zones confinées de faible volume ou dans des milieux stagnants, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est lié à une modification locale de la composition du milieu [21].

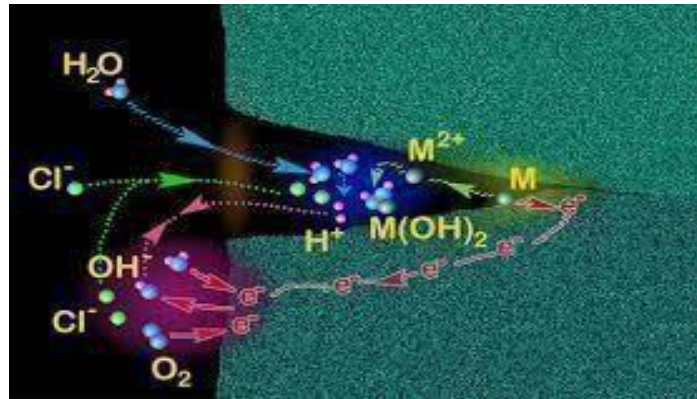


Figure I-8 : Corrosion caverneuse [22].

➤ *Corrosion intergranulaire*

Corrosion intergranulaire correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs. Les milieux susceptibles d'entraîner l'attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides... Les phénomènes observés ont plusieurs origines. Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains peut entraîner, suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en un élément constituant la matrice. C'est le cas de la corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables, austénitiques ou ferritiques, sensibilisés [23].



Figure I-9 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.

➤ **Corrosion sélective**

Corrosion sélective se produit dans les alliages tels que le laiton lorsqu'un composant ou une phase est plus susceptible d'être attaqué qu'un autre et se corrompt préférentiellement laissant un matériau poreux qui s'effrite. C'est mieux évité par la sélection d'un matériau résistant [24].

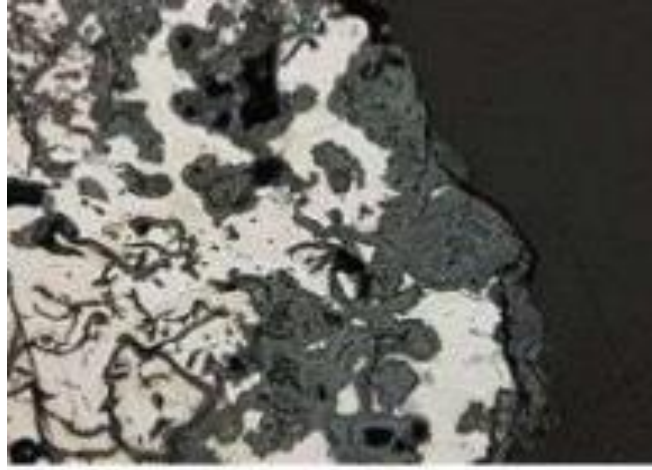


Figure I-10 : Corrosion sélective.

➤ **Corrosion sous contraintes**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, d'initiation et de propagation. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température [22].

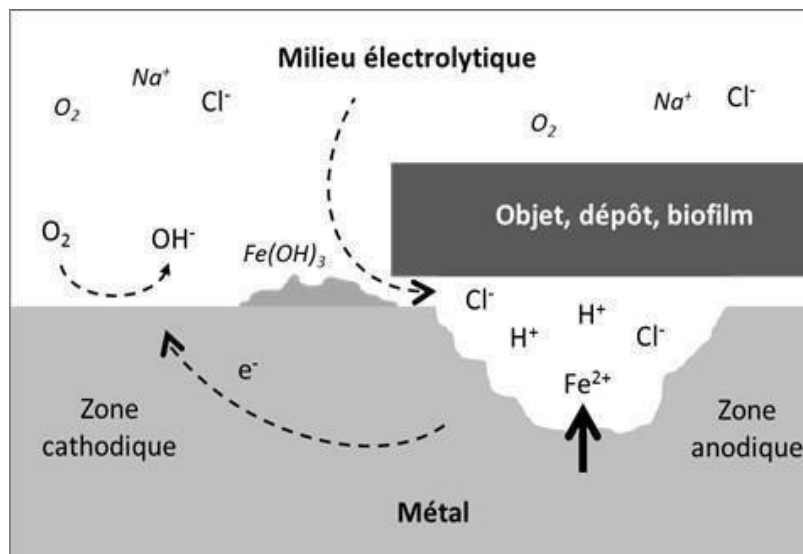


Figure I-11 : Corrosion sous contrainte.

➤ **Corrosion filiforme**

Elle est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. La présence d'ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} - CO_3^{2-} favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du PH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant des produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement [22].

Type de corrosion des métaux apparaissant sous la forme de filaments sous des matériaux de revêtement, débutant généralement au niveau d'arêtes non revêtues ou d'un endommagement localisé du revêtement. En général, les filaments ont une longueur et une direction de propagation irrégulières, mais ils peuvent aussi être presque parallèles et de longueur approximation égal. Il convient de noter qu'une corrosion filiforme peut apparaitre sous différences revêtements protecteurs [25].



Figure I-12 : Corrosion filiforme.

➤ **Corrosion érosion et cavitation**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin.

Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une pique allongée.

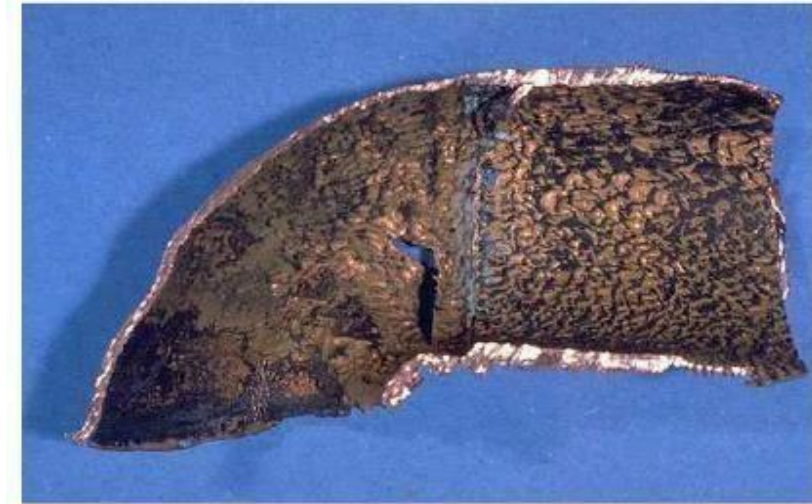


Figure I-13 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente [20].

II - lutte contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution (réactif), d'autre part. Il sera impossible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est, la plus part du temps, impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré[26].

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification en d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Dans certains cas (aviation, centrales nucléaires, réacteurs chimiques, etc.), la minimalisation des risques d'accidents prime sur toute autre considération.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- prévention par une forme adaptée des pièces
- prévention par un choix judicieux des matériaux
- protection par revêtements
- protection par inhibiteurs
- protection électrochimique [19].

1- Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas des métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant[16].

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants:

- ❖ Domaine d'utilisation,
- ❖ Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- ❖ Traitements sélectionnés,
- ❖ Prix et disponibilité des matériaux [27].

2- Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter [16].

➤ Les zones humides

La corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un bon drainage on évite une accumulation d'humidité, diminuant ainsi le risque de corrosion. De même, dans l'industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients de toute sorte pendant les phases de non-utilisation la figure I indique comment la forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une vidange complète [19].

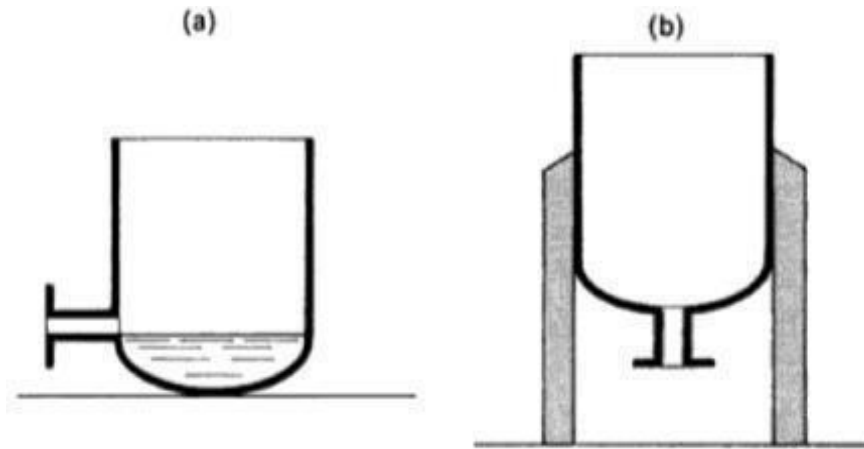


Figure I-14: diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique pendant les temps morts : vidange incomplète (a), favorisant la corrosion ; vidange complète (b), diminuant le risque de corrosion

➤ **Contact entre matériaux différents**

Un contact électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion. Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas. Par exemple, le cas de la **Figure I-15**, représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier.

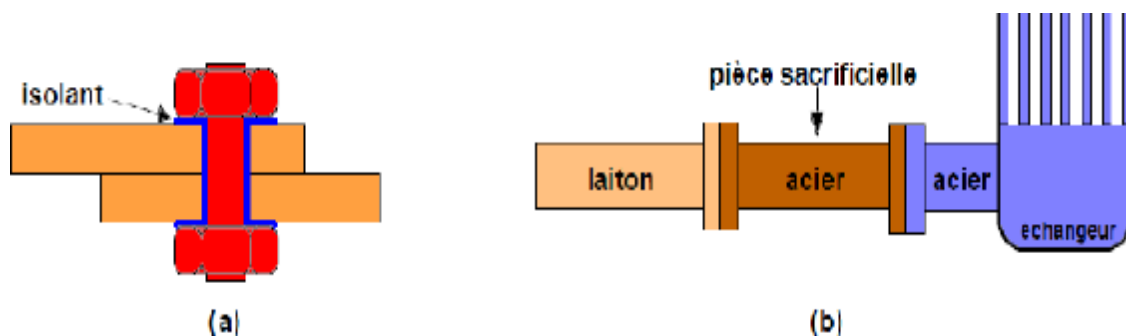


Figure I-15 : Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.

➤ *Sous contraintes*

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon par exemple, évite la concentration des contraintes. L'exemple que voici met en relief la diminution du risque de corrosion sous contrainte d'une tête devis.

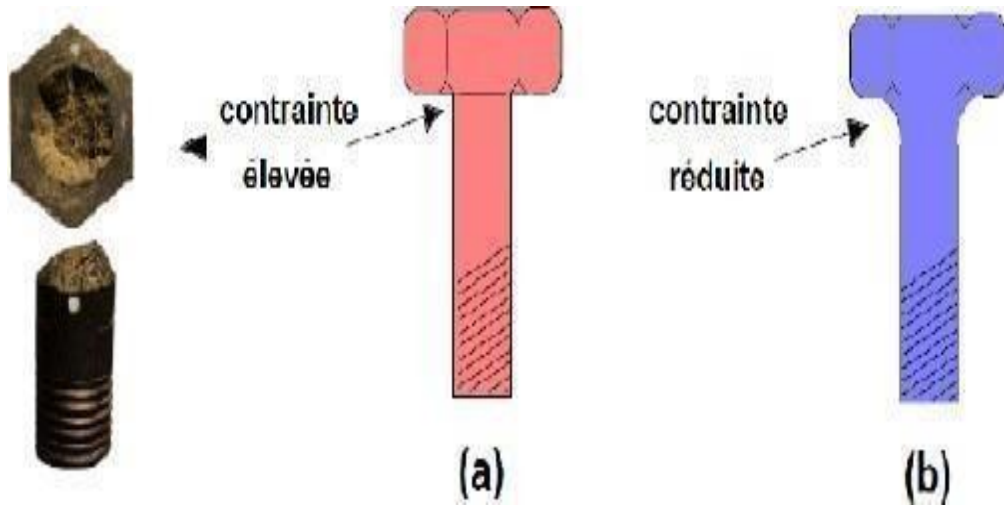


Figure I-16 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis

➤ *Écoulement des fluides*

Une conception judicieuse des canaux pour l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (**Figure I-17**)[28].

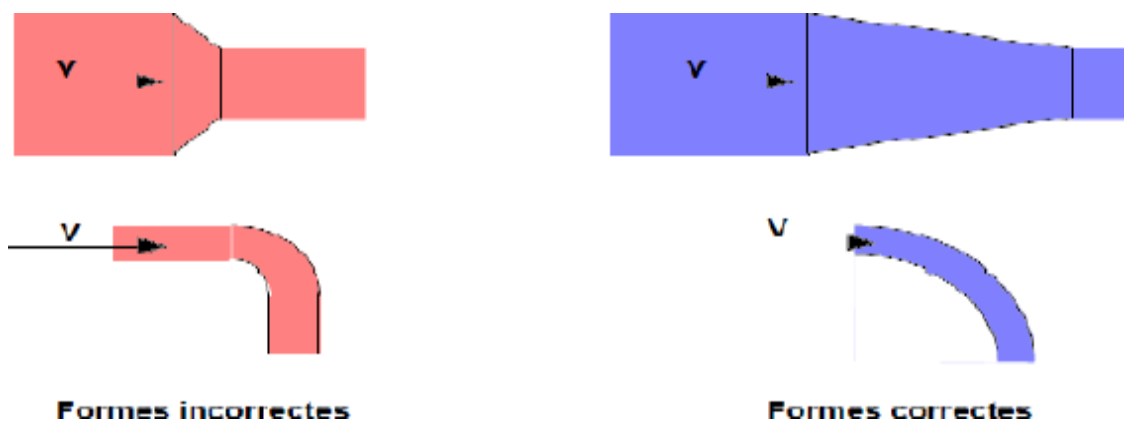


Figure I-17 : Diminution des risques de corrosion – érosion et de corrosion – cavitation.

3- Protection électrochimique

Les méthodes de protection électrochimique de matériaux métalliques exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire leur 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 peuvent être appliquées industriellement, ces méthodes s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée. En se basant sur la norme ISO 8044 « corrosion des métaux et alliages termes principaux et définitions » [29].

On distingue :

3-1 Protection cathodique

Corrosion d'une pièce métallique peut être empêchée par la protection cathodique. Elle a été déjà employée avant le développement de la science de l'électrochimie. Humplrey Davy a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger un bateau de guerre britannique contre la corrosion. Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. L'avantage de la protection cathodique est la grande économie avec une utilisation pratiquement illimitée. La protection cathodique a obtenu aussi une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz. [26]. La protection cathodique est une électrochimie obtenue par diminution du potentiel de corrosion à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative [29].

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

- Le potentiel de protection (E_{prot}) est défini par l'équation de Nernst : [16] En électrochimie, l'équation de Nernst donne la tension d'équilibre (E) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E^0) du couple redox mis en jeu. Elle n'a de sens que si un seul couple redox est présent en solution (l'équation de Nernst ne s'applique donc pas aux potentiels mixtes) et que si les deux espèces de ce couple sont présentes.

$$E_{prot} = E^0 + \left(\frac{T}{nF}\right) \ln 10^{-6} \quad (I-13)$$

Pour $T=25^\circ\text{C}$:

$$E_{prot} = E^0 - 0.354/n \quad (I-14)$$

Avec : E: potentiel d'oxydoréduction du couple ox/red en Volt,
 E : potentiel standard du couple ox/red,
 R : constante des gaz parfaits, égale à 8,314 462 1 J mol⁻¹K⁻¹,
 T : température absolue en kelvin,
 n : est le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction [30].

Si le potentiel du métal est égal ou inférieur au potentiel de protection la vitesse de corrosion ne peut dépasser une valeur que l'on suppose négligeable. Ainsi, on peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que : $E \leq E_{prot}$.

- Le courant de protection (I_{prot}) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_{prot} :

$$I_{prot} = i_{prot} A \quad (I-15)$$

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la Figure. Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à $E < E_{prot}$. La densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut : $i_c = i_{prot}$ [16].

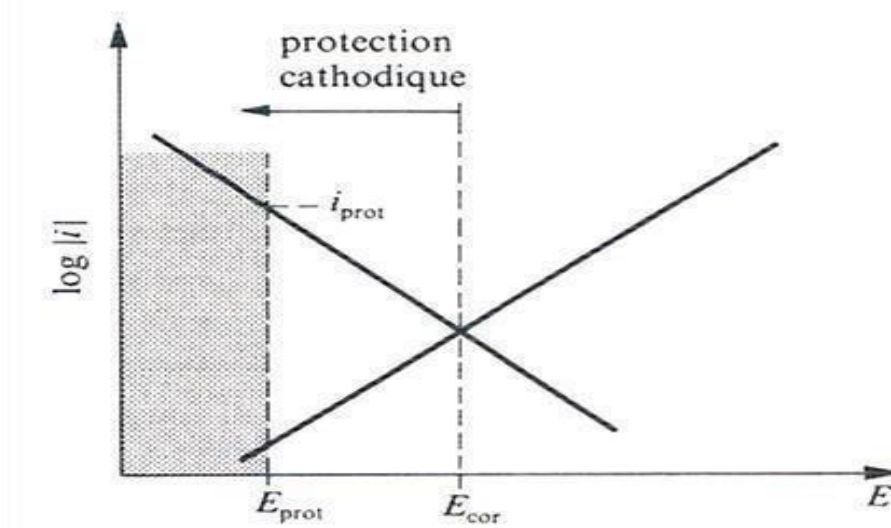


Figure I-18 :Principe de la protection cathodique.

Deux méthodes de protection cathodique sont souvent utilisées en pratique :

- Protection cathodique par anode réactive ou sacrificielle

Ce mode de protection métal partir le phénomène de corrosion bimétallique. En connectant électriquement la structure à protéger à des masses d'un métal moins noble (aluminium, zinc ou magnésium, dans le cas de protection de l'acier) celles-ci vont se corroder préférentiellement et fournir un courant cathodique à la structure.

Il suffit de mettre un nombre suffisant de telles anodes sacrificielles (appelées également anodes solubles ou réactives) pour que le seuil de protection soit bien atteint en tous points de la structure à protéger. L'emploi de ce système est bien approprié aux électrolytes très conducteurs, comme l'eau de mer. L'emploi des anodes sacrificielles est généralement réservé à des milieux de résistivité inférieure à 50Ω [31].

✚ Protection cathodique par courant imposé

protection par courant imposé utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable) Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». La méthode est illustrée par la Figure I-19 [32].

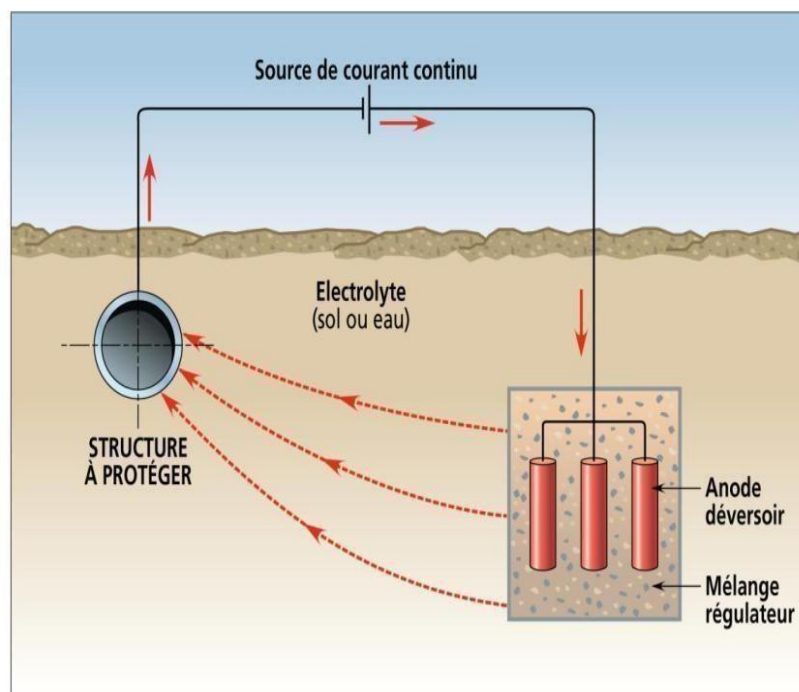


Figure I-19 : Principe de la protection cathodique par courant imposé

3-2 Protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique, en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive (diagramme de Pourbaix) Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux passivable.

Pour obtenir une protection anodique, il faut élever la valeur du potentiel de corrosion jusqu'à E_P ($E_P < E_F$) ; le courant de corrosion est alors i_P le courant de corrosion à l'état passif [33].

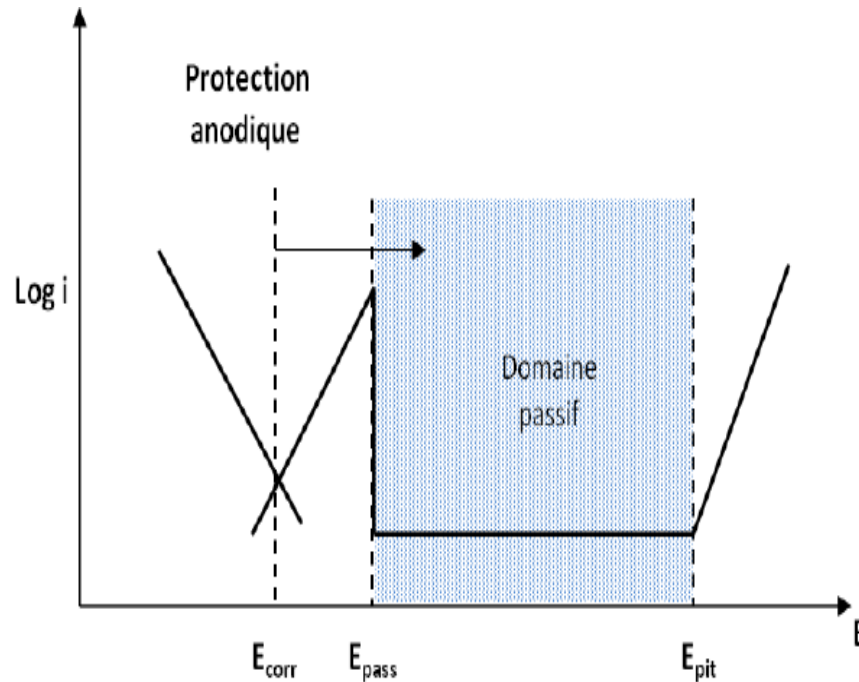


Figure I-20 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$.

4- Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux ferreux est particulièrement importante [28]. Les revêtements peuvent être organiques, ces derniers forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [34].

4-1 Revêtement métallique

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, les revêtements métalliques remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques [28] :

➤ **Les revêtements anodiques**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente.

Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [16]. C'est donc le zinc qui est attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui (protection cathodique).

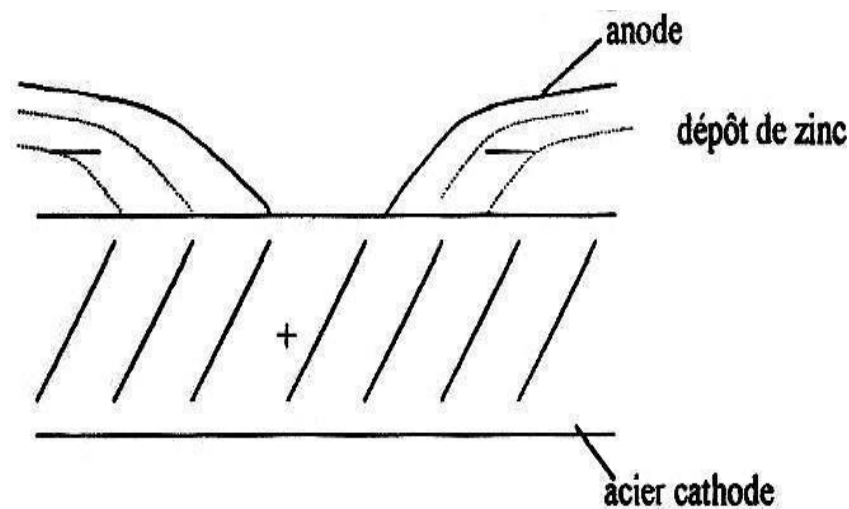


Figure I-21 : Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple [26].

➤ **Les revêtements cathodiques**

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [16].

4.2 Les revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- Les revêtements polymériques
- Les peintures et vernis [28].

✚ Les revêtements polymériques

Les revêtements polymériques sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc. Leur efficacité dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts[16].

✚ Les bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

✚ Les peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 µm comprenant [28]:

Il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

Peintures primaires :

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

Peintures de finition :

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable[35].

Résumé des moyens de protection contre la corrosion :

Il est exposé ci-dessous, un résumé des cinq principaux moyens de protection contre la corrosion :

- Choix du matériau.
- Par forme adaptée.
- Protection passive.
 - Revêtements non métalliques: Bitume, houille de braie et goudron, Peinture.
 - Revêtements métallique : revêtements anodiques. Revêtements cathodiques.
- Protection active (protection électrochimique).
 - Protection anodique.
 - Protection cathodique: Courant imposé, Anode sacrificielle. Courant anodique.
- Inhibiteurs de corrosion.
 - Inhibiteur anodique.
 - Inhibiteur mixte.
 - -Inhibiteur cathodique [26].

III. Protection par inhibiteur

1- Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [36], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers.

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].

2- Définition

Le mot « **inhiber** » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêté, retenir. Le mot « Inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [18].

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux) et qui vient protéger le métal contre la corrosion si on en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif.

✚ Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [37].

✚ Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [38].

3- Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur doit :

➤ abaisser la vitesse de corrosion du métal, sans en affecter les caractéristique physico- chimique en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);

➤ être stable en présence d'autres constituants en milieu, en particulier vis-à-vis des

Oxydants ;

- être stable aux températures utilisation;
- être efficace à faible concentration;
- être compatible avec les normes de non-toxicité;
- être peu onéreux ;[39].

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [40].

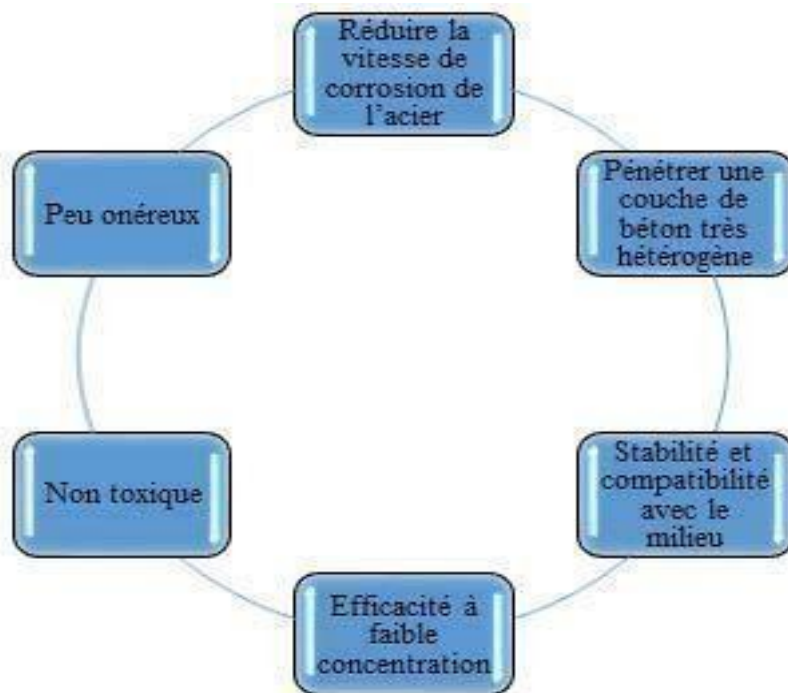


Figure I.22 : Propriétés des inhibiteurs [41].

4- Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.);
- ❖ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- ❖ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux[8].

5- Conditions d'utilisation

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

- soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion; une surveillance de l'installations impose;
- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc[39].

6- Les classes d'inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

✚ Leur composition chimique:

- Inhibiteurs organiques;
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux);

✚ la nature électrochimique du processus:

- Inhibiteurs anodiques;
- Inhibiteurs cathodiques;
- inhibiteurs mixtes

✚ Leur mode d'action:

- Inhibiteurs d'adsorption;
- Inhibiteurs passivant(ils forment des films de passivation); par domaine d'application;

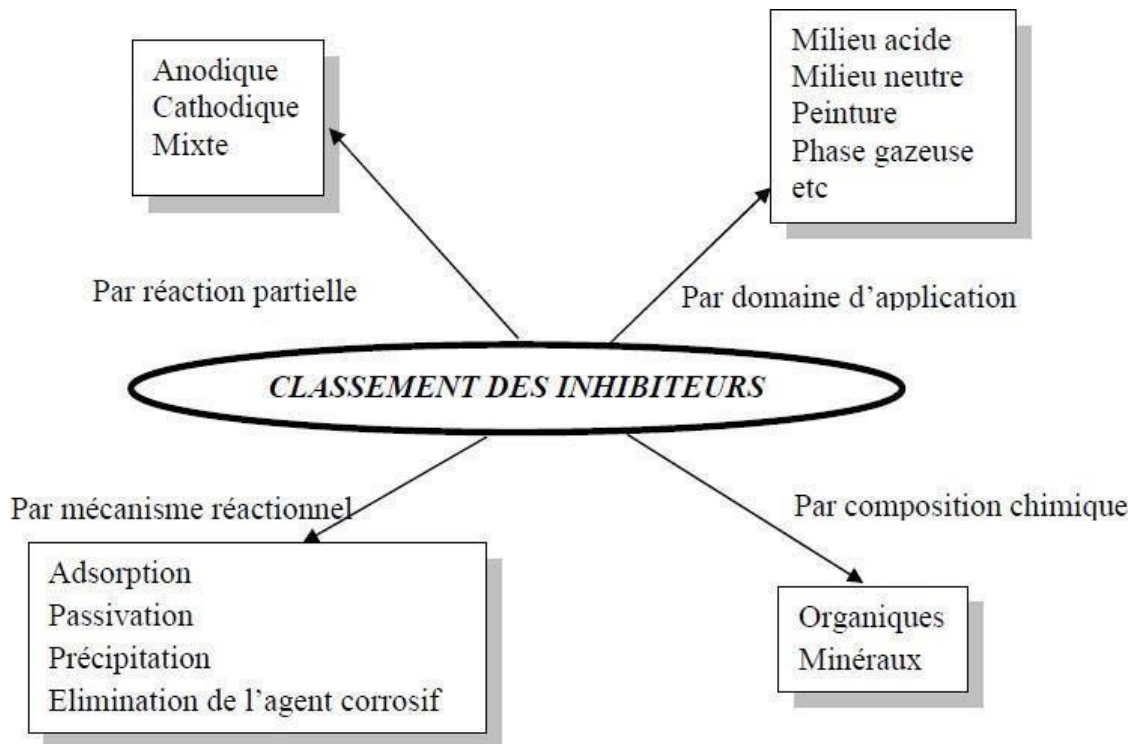


Figure I-23. : Classement des inhibiteurs de corrosion [19].

6-1- Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

✓ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

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

- ❖ Le radical aminé (-NH₂).
- ❖ Le radical mercaptan (-SH).
- ❖ Le radical hydroxyle (-OH)[42].

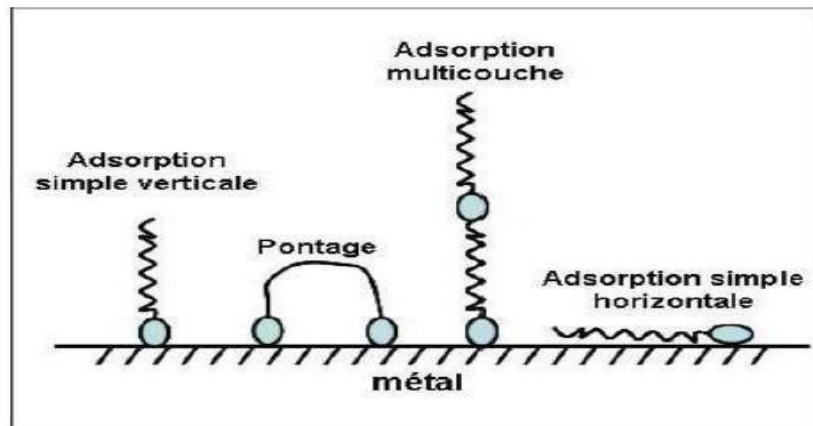


Figure I-24: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécule organiques inhibitrice sur une surface métallique.[40].

✓ Les inhibiteurs minéraux

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

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [2].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés[43].

6-2- Selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique (Fig. II.2), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

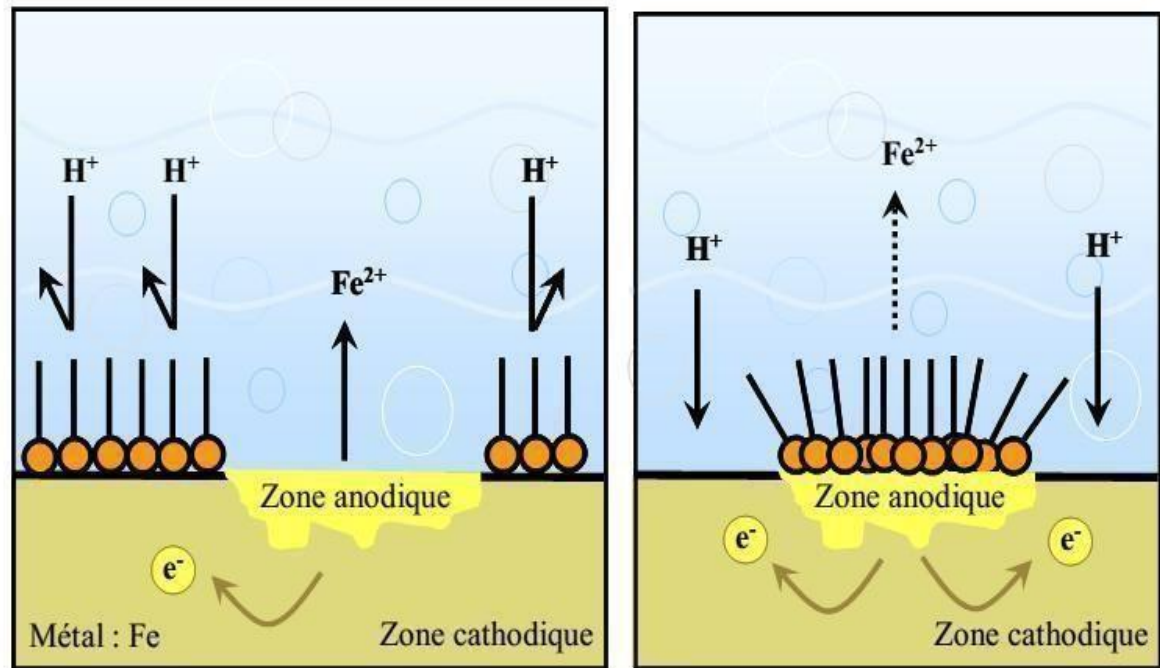


Figure I-25 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques [40].

✓ Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Ces inhibiteurs sont surtout employés en milieu neutre pour former ou faciliter la formation d'un film protecteur qui inhibe la dissolution anodique du métal. Ces inhibiteurs doivent être injectés avec des concentrations suffisantes car, si cela n'est pas le cas, ils peuvent accélérer la dissolution anodique.

Les inhibiteurs anodiques peuvent être classés selon leur mécanisme d'action sur l'inhibition de la corrosion :

- Inhibiteurs oxydants comme les chromates, CrO_4^{2-} . les nitrites NO_2^- ou, avec un pouvoir moins efficace, les molybdates MoO_4^{2-} et nitrates NO_3^- . Toutefois, en raison de leur toxicité, ces inhibiteurs ne sont préconisés que pour des systèmes et circuits sans rejet vers l'extérieur (comme les circuits fermés d'eaux de refroidissement).
- Inhibiteurs ayant un pouvoir tampon pour maintenir un le PH élevé au voisinage de la surface, ce qui facilite la passivation. pour stabiliser le h en milieu neutre ou alcalin, des sels basiques, comme des silicates, borates, carbonates ou phosphates, sont employés [44].

Modification de la cinétique de dissolution anodique

Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution d'un métal [45].

✓ *Les inhibiteurs cathodiques*

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure I-26). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories:

- Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.

- Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un PH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le PH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.

- Les désoxygénant : au-dessus d'un PH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire [11].

✓ *Inhibiteurs mixtes*

Des nombreux inhibiteurs, et principalement les formulations organiques, ont des actions permettant de ralentir les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion. Leur efficacité est étroitement liée à leur pouvoir d'adsorption et de recouvrement des surfaces métallique et de la nature de l'électrolyte [44].

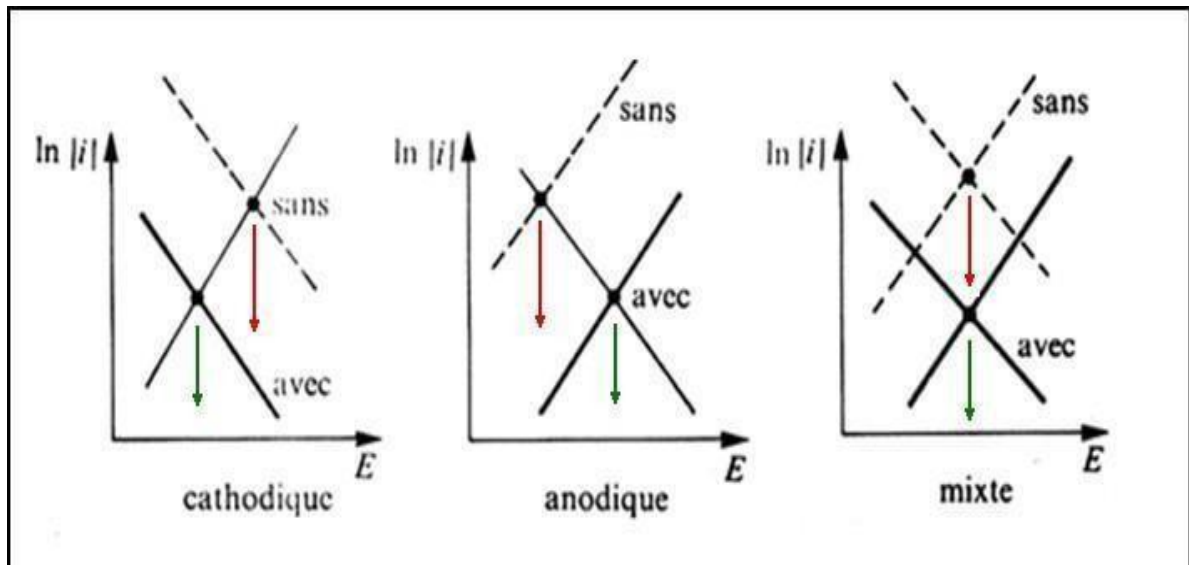


Figure I-26 : Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs.

6-3- Selon le domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, nous pouvons distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du PH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [19].

6-4- Selon le mécanisme d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase".

Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat [1].

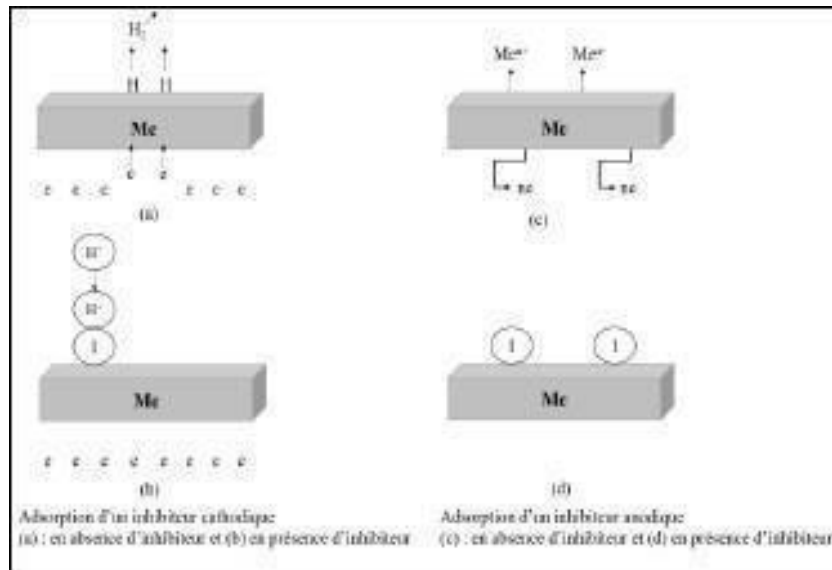


Figure I-26 : Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.

✚ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité [46]. Adsorption des molécules Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

- La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ◇ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- ◇ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ◇ Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

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

Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

- 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 doublets 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 [40].

Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Le deuxième type de mécanisme d'action s'appuie sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur. Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [46].

7 - Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin [2].

Conclusion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique avec toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères,...) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures,...) et qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. Il existe deux types de corrosion des métaux : la corrosion sèche et la corrosion humide.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

- [1] I. Ichchou, «étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone xc38», Mémoire de magister en chimie, université de Tlemcen, 2011.
- [2] Milcard Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [3] M. Barbalat, « Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées ». Université de La Rochelle, 2012. Français.
- [4] J. Muller, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. Matériaux », Université Paris- Est, 2010. Français.
- [5] B. Laidi, «étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin», Mémoire de magister, Université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, 2008.
- [6] N. Deghfel, R. Rehamnia, « introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion» Université Mohamed Boudiaf Institut de chimie Msila.
- [7] Eric Vrignaud, Le monde enterré des canalisations publiques, Mém. D.U, "Eau et Environnement", univ Picardie. Amiens, p53,(1998).
- [8] F Lekmine, « généralité sur la corrosion », 2012, disponible sur le site <http://thesis.univ-biskra.dz/3476/2/Chapitre%20I.pdf>29/05/2020.
- [9] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci.45(2003)33.
- [10] S. Payan, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France(2001).
- [11] M. Hélie, « matériaux métalliques phénomènes de corrosion » .Université d'Evry - Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux.
- [12] Frédéric Legrand « corrosion humide » licence Créative Commons, disponible sur le [f-legrand.fr/scidoc/srcdoc/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion-pdf.pdf](http://legrand.fr/scidoc/srcdoc/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion-pdf.pdf).
- [13] B. Sutter, «Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion»,(1998).

- [14] B. Messaoudi «Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques», Thèse de docteur d'état, Université de Sétif, Algérie(2003).
- [15] Robert Perrin, Jean Pierre CCHARFF, «Chimie industrielle », 2ème édition,(1999)240.
- [16] H. Bensabra «cours de corrosion» Université deJIJEL2016.
- [17] Chambre Syndicale de la Recherche et de la Production du pétrole et gaz naturel comité des techniciens «corrosion et inhibiteur des puits et collectes» éditions techniparis1981.
- [18] S. Mahdia et C. Zaoui, «Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique Approche électrochimique et théorique (DFT) », Mémoire de master, Université de Djilali Bounaama de khemis Miliana. Génie Des Procédés Spécialité : Génie Pharmaceutique, 2017-2018.
- [19] D. Landolt, «corrosion et chimie de la surface des métaux», Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition, 1993.
- [20] Raphael Iuliano, «corrosion des métaux », disponible sur le site <https://www.researchgate.net/publication/329415371>.
- [21] M. Oly, «Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé», thèse de doctorat, 2011, Toulouse, France.
- [22] A. Oulabbas, «effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides», thèse de doctorat en sciences, Option chimie-physique des matériaux université hadji Mokhtar– Annaba, 2019.
- [23] M. Froment. « Corrosion intergranulaire. Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques ». Journal de physique colloques, 1975, 36 (c4), pp.c4-371-c4-385.
- [24] Gareth Hinds, «Beginners Guide to Corrosion», National Physical Laboratory, 2003.<https://www.researchgate.net/publication/265106000200>.
- [25] ISO 8044 :2015.
- [26] S .Bensaada, «Cours de corrosion» Université de Biskra ,2019.
<https://www.researchgate.net/publication/337089317>
- [27] W Harz Allah, «Corrosion et moyen de protection», 2006
[.http://thesis.univbiskra.dz/2425/3/Chapitre%2001.pdf](http://thesis.univbiskra.dz/2425/3/Chapitre%2001.pdf).
- [28] kangnivi Clarisse, « moyen de protection contre la corrosion» EPAC/GME5.
- [29] Bernard Normand, «Prévention et lutte de corrosion ; une approche scientifique et technique», PPUR presses polytechniques,2004.

[30] Wikipedia .

[31] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et gaz naturel comité des techniciens «Protection cathodique guide pratique » édition technip, paris1986.

[32] Marcel Roche, «l'essentiel sur la protection cathodique», disponible sur le site <http://www.protectioncathodique.net>.2015.

[32] J-P, Bailon, J-M. doklot « des matériaux », Presses internationales polytechnique troisième édition2000.

[33] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de poly pyrole par électro polymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion», Thèse de doctorat, Université Paris VI, France,(2002).

[34] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson édition, France, 1969

[35] H.E. Waldrip, Corrosion, 4(1948)611.

[36] A, Sylvain, B, Gérard, «anticorrosion et durabilité dans le bâtiment le génie civil et les ouvrage» presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.

[37] P, Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques » thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[38] Fiaud Christian, « inhibiteurs de corrosion », disponible sur www.techniques-ingenieur.fr,1990.

[39] H. Messaoudi, « nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », mémoire de magister, université du 20 août 1995-Skikda, 2015.

[40] S. Chakri, « Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique », Génie chimique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français.

[41] http://csidoc.insa-lyon.fr/thèse/2005/Bommersbach/07_chap1.pdf. « La lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs», consulté cette pagele09/06/20.

[42] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).

[43] F, Ropital, «corrosion et dégradation des matériaux métalliques», éditions technip paris 2009.

[44] F, Constantin. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Autre. INSA de Lyon;2011.Français.

[45] I. Bouali, «Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'ortho phosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés synthèse, caractérisations et applications », Université de Lor- raine ; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc),2018.Français.

CHAPITRE II :
METHODE ETUDE DE
CORROSION

Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion [1].

I - Méthodes électrochimiques

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

1-Méthodes stationnaires

1-1-Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OPC : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimie mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg /Hg₂Cl₂/KCl (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

1-2-Courbes de polarisation

La corrosion métallique se produit en raison du couplage de deux réactions électrochimiques différentes sur la surface du matériau.

Si, comme supposé dans la discussion sur la cinétique de la dissolution du fer ci-dessus, seules l'oxydation et la réduction du fer étaient possible, la conservation de la charge exigerait qu'en l'absence de polarisation externe, l'équilibre du fer bien thermodynamique. Annule ces conditions, la dissolution non définitive se produit avec régularité, gardant les corrosifs employés et hors de la rue. [2]

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliés à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre électrode, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

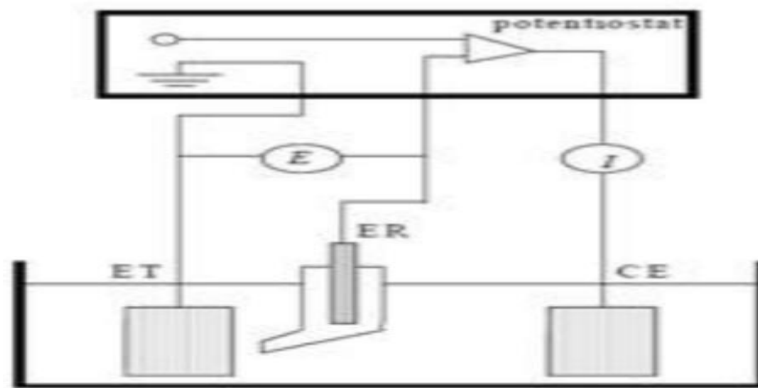


Figure II-1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes[3] et [4].

Avec :

- ❖ ET : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.
- ❖ ER : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.
- ❖ CE : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

Remarque :

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, on atteint une valeur E_{eq} qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.

- ❖ Si $E > E_{eq}$ → favorise une réaction d'oxydation.
- ❖ Si $E < E_{eq}$ → favorise une réaction de réduction.

Cette méthode présente un certain nombre de limitations :

❖ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

❖ Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction

A. Cinétique d'activation pure ou de transfert de charges

Dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré [5].

$$E = b \log i + a \text{ (loi de Tafel)} \quad (II-1)$$

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion. La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail [6].

L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr} [1].

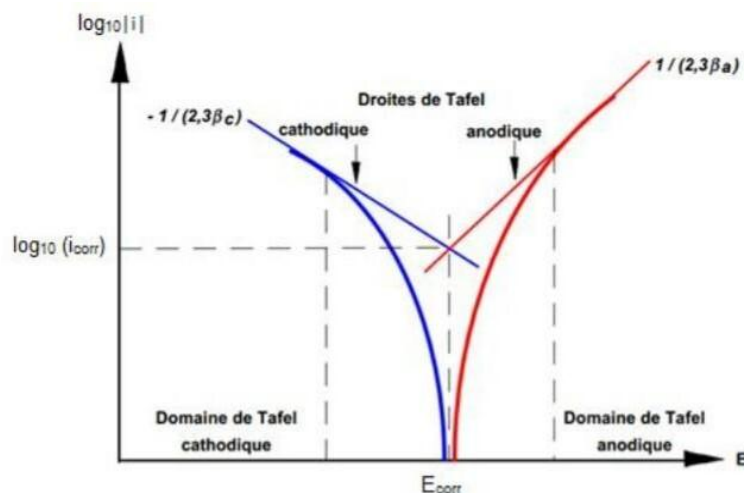


Figure II-2 : Détermination de l'intensité de courant d'échange par la méthode des droites de Tafel [7].

✚ L'équation de Butler-Volmer

L'équation de Butler-Volmer fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Elle est applicable en régime pur de transfert c'est-à-dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction (pas de limitation par transport de matière diffusif ou convectif) et lorsque celle-ci se déroule en une étape. Considérons une réaction de transfert de charge de type:



La densité de courant s'écrit alors:

$$i(t) = FV = (V_{ano} - V_{cath}) \quad (II-3)$$

Sachant que :

V_{ano} , V_{cath} sont les vitesses de la réaction d'oxydation et de réduction respectivement, n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday.

$$V_{ano} = K_{ano} \cdot C_{Ox} = 0 \quad (II-4)$$

$$V_{cath} = K_{cath} \cdot C_{Red} = 0 \quad (II-5)$$

K_{ano} et K_{cath} sont les constants de vitesse et C_{Ox} et C_{Red} sont les concentrations des espèces Ox et Red Avec:

$$K_{ano} = k_0 \cdot e^{(1-\alpha)(E-E^0)/RT} \quad (II-6)$$

$$K_{cath} = K_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right) \quad (II-7)$$

Avec :

K_0 : c'est la constante de vitesse standard de la réaction ($m \cdot s^{-1}$),

α : c'est le coefficient de transfert de charge $0 < \alpha < 1$,

E : c'est le potentiel d'un couple Ox/Red,

E^0 : c'est le potentiel standard d'un couple Ox/Red.

Donc l'équation de la densité de courant s'écrit :

$$i_{ano} = n F K_0 C_{Ox(0,t)} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right) \quad (II-8)$$

$$i_{cath} = nFK_0C_{Red(0,t)}exp\left(\frac{-\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right) \quad (II-9)$$

On a la Surtension $\eta = E - E^0 \rightarrow E = \eta - E^0$ (II- 10)

Et $i_{total} = i_{cath}$ (II-11)

A l'équilibre on définit i_0 le courant d'échange correspondant à $E_{\text{éq}}$:

$$i_0 = i_{ano} = |i_{cath}| \quad (II-12)$$

$$i_0 = n F K_0 C_{Red(0,t)} exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (II-13)$$

$$i_0 = n F K_0 C_{Ox} exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (II-14)$$

Donc l'équation globale de l'intensité de courant [8] :

$$i = i_0 \cdot exp\left[\alpha \cdot \left(\frac{nF}{RT}\right) \cdot \eta\right] - exp\left[-(1 - \alpha) \cdot \left(\frac{nF}{RT}\right) \cdot \eta\right] \quad (II-15)$$

Le paramètre α est adimensionnel et est appelé coefficient de symétrie de transfert de charge

Cette équation peut être simplifiée Selon l'ordre de grandeur de la surtension :

➤ Pour de faibles surtensions ($\eta \approx 0$), un développement limité au premier ordre conduit à une relation linéaire entre la densité de courant et la surtension $I = f(\eta)$ (aucun des courants i_{ano} i_{cath} n'est prédominant, aucun des deux réactions oxydation ou réduction à l'électrode n'est négligeable devant l'autre):

$$i = i_0 \left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \cdot \eta - 1 + (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \cdot \eta \right) \quad (II-16)$$

$$i = i_0 \left(\alpha \frac{nF}{RT} \cdot \eta + (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \cdot \eta \right) \quad (II-17)$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \cdot \eta \quad (II-18)$$

$$\eta = i \frac{RT}{nFi_0} \quad (II-19)$$

La courbe $i = f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne, la loi d'Ohm est vérifiée et on définit une résistance de polarisation R_p . La mesure de R_p permet de déterminer le courant d'échange i_0 .

$$R_p = \frac{RT}{nF i_0} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (II-20)$$

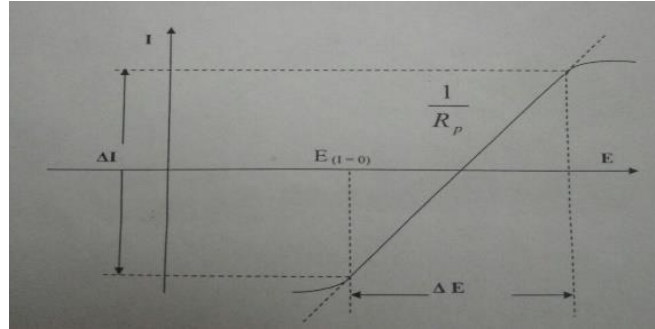


Figure II-3 : Définition de la Résistance de polarisation.

➤ Pour des valeurs de surtension suffisamment importantes, l'un des termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable.

Branche anodique (Cas où la $\eta \gg 0$) :

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \exp\left(\frac{(1-\alpha)}{RT} \cdot \eta \rightarrow 0\right)$$

D'où
$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (II-21)$$

Donc le courant total sera le courant d'oxydation et la surtension anodique Devient [7] :

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta \quad (II-22)$$

$$\eta = -\frac{RT}{nF\alpha} \ln i_0 + \frac{RT}{nF\alpha} \ln i \quad (II-23)$$

$$\eta = \frac{RT}{nF\alpha} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (II-24)$$

Branche cathodique (Cas où la $\eta \ll 0$) :

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \rightarrow 0$$

$$\text{D'où} \quad i = -i_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) \quad (\text{II-25})$$

Le courant total sera le courant de réduction et la surtension devient :

$$\eta = \frac{RT}{nF(1 - \alpha)} \cdot \ln i_0 - \frac{RT}{nF(1 - \alpha)} \cdot \ln i \quad (\text{II-26})$$

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir de la densité de courant selon la relation :

$$E_i\% = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100 \quad (\text{II-27})$$

Où i_0 et i_{inh} sont les densités de courant de corrosion de l'acier après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur [8][9].

B- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

C- Cinétique mixte (activation + diffusion)

Grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{i_L} \quad (\text{II-28})$$

Où i est le courant mesuré, correspondant au processus mixte, i^* le courant corrigé de la diffusion et i_L le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

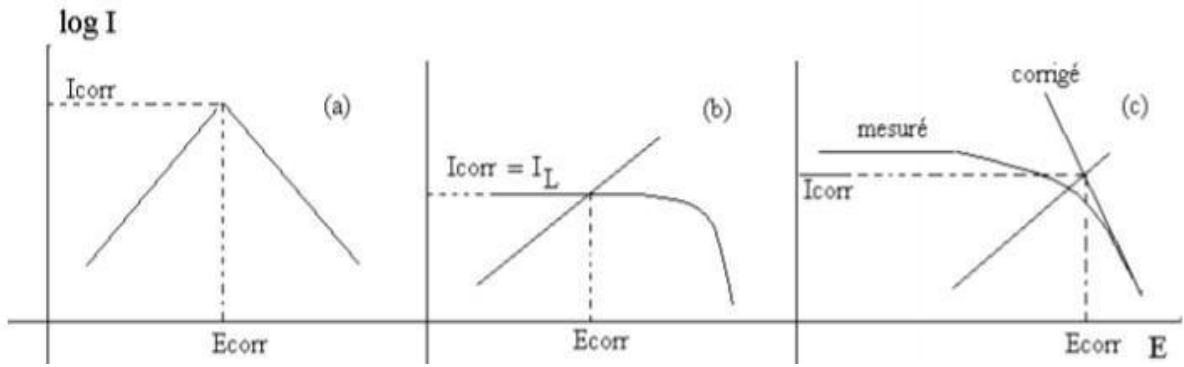


Figure II-4: Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique : d'activation (a) sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c) [6] et [10].

Remarque

L'impossibilité de mesurer directement le taux de corrosion à l'aide de tests électrochimiques semble décourageante. L'application de la théorie du potentiel mixte permet la détermination du taux de corrosion en utilisant une méthode connue sous le nom d'extrapolation de Tafel. Le taux de corrosion du fer peut être directement prédit à partir du diagramme d'Evans en considérant deux faits :

- La mesure d'un matériau immergé en solution donne une valeur de potentiel signalé à tout instant t . Ainsi toute réaction doit de produire au même potentiel.
- La conservation de la charge exige qu'en condition de repos (l'absence de tout potentiel ou courant appliqué), tous les électrons produits dans les réactions d'oxydation doivent être consommés dans la réaction de réduction.

Les lignes Evans sont la clé de la méthode d'extrapolation Tafel. A des potentiels bien éloignés du potentiel de corrosion, la densité de courant appliquée reflète la cinétique d'une seule des réactions. L'extrapolation des portions linéaires des courbes de polarisation trouvées à des potentiels bien éloignés d' E_{corr} conduit à une intersection à E_{corr} . Cette intersection correspond à I_{corr} , la vitesse de corrosion [2].

2- Méthodes transitoires : La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte **Figure II –5**.

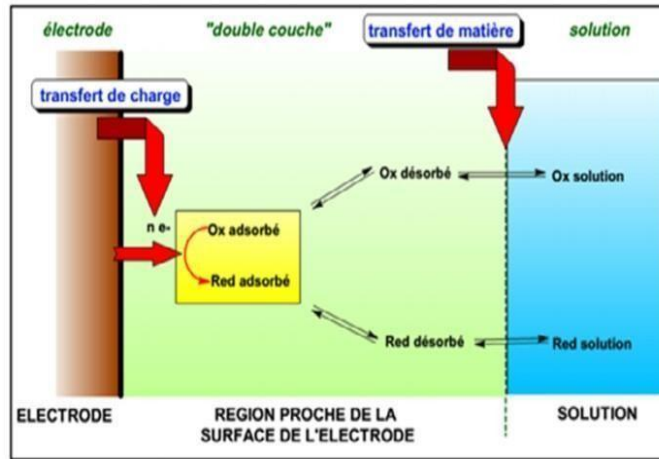


Figure II-5: Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode. La caractérisation de l'électrode comprend la détermination de la vitesse de corrosion de la résistance de polarisation et du mécanisme électrochimique. L'utilité de cette méthode permet l'analyse des données d'impédance de courant alternatif, qui basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique [11].

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global [12].

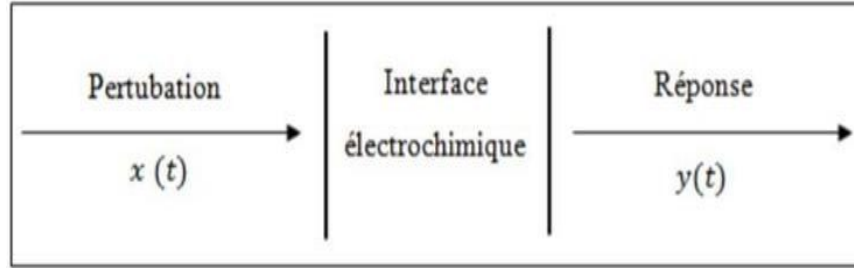


Figure II-6 : Schéma d'une fonction de transfert [4].

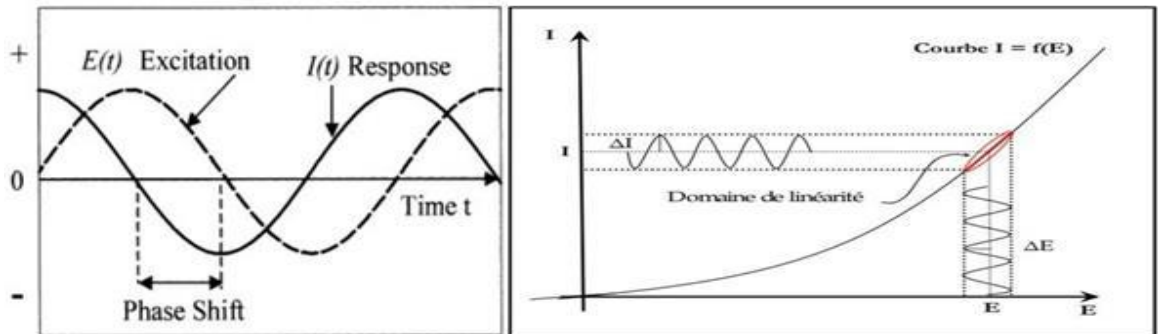


Figure II-7: Application d'une perturbation en tension $E(t)$ et obtention d'une réponse en $I(t)$ [13] et [4] [14].

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (II-29)$$

Avec $f = 2\pi$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ . Son expression est de l'équation suivante [4]:

$$i(t) = i_0 + |\Delta i| \sin(\omega t + \varphi) \quad (II-30)$$

2-1-Expression analytique de l'impédance électrochimique

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = |Z| \exp^{j\omega t} \quad (II-31)$$

Où j est l'unité imaginaire L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (II-32)$$

Avec $j = \sqrt{-1}$

Et
$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (II-33)$$

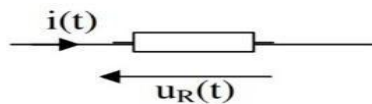
$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (II-34)$$

Avec : $-\pi < \varphi \leq +\pi$ [15] et [16]

2-2-Impédance de quelques éléments électriques simples

❖ Cas du conducteur ohmique de résistance R:

L'impédance d'une résistance Z_R est indépendante de la fréquence du courant alternatif qui le traverse, elle est égale à la résistance R du conducteur ohmique. $Z_R = R$



La tension instantanée $U_R(t)$ ou $E(t)$ aux bornes d'un conducteur ohmique de résistance R, parcouru par un courant d'intensité instantanée $i(t)$, s'écrit :

$$U_R(t) = R \times i(t). \quad (II-35)$$

On en déduit que $E(t)$ et $i(t)$ sont en phase, donc que l'angle entre \vec{i} et \vec{U} est nul



Donc la forme de diagramme d'impédance d'une résistance R est comme suite :

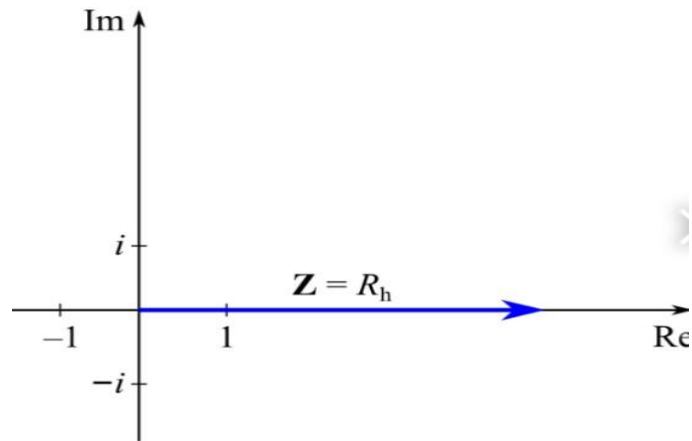
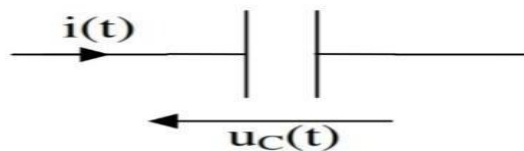


Figure II.8 : diagramme d'impédance d'une résistance R

❖ Cas du condensateur de capacité C:

Un condensateur est caractérisé par sa capacité, notée C. L'impédance d'un condensateur, que l'on appelle aussi sa réactance de capacité, notée X_C ou Z_C est inversement proportionnelle à sa capacité et à la pulsation ω du courant. Un condensateur oppose d'autant moins de « résistance » au passage du courant alternatif que sa capacité est grande et la fréquence élevée.

$$Z_C = X_C = 1/C_{dc} \omega \quad (II-36)$$



Tension instantanée $U_C(t)$ aux bornes d'un condensateur est en retard de $\frac{\pi}{2}$ rad sur le courant d'intensité instantanée $i(t)$. On dit aussi que le déphasage d' $U_C(t)$ par rapport à $i(t)$ est de $-\frac{\pi}{2}$ rad. On en déduit que l'angle entre \vec{i} et \vec{U} vaut $-\frac{\pi}{2}$ rad soit -90° .

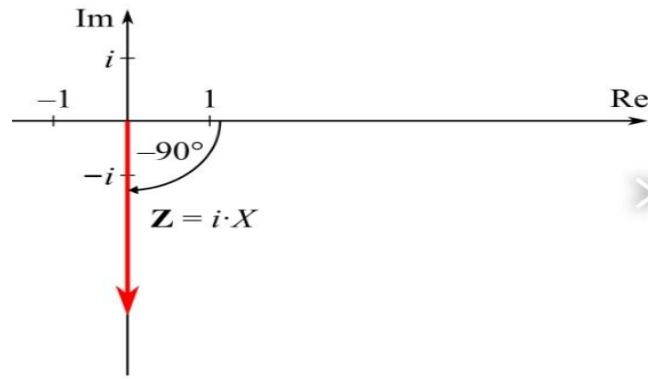
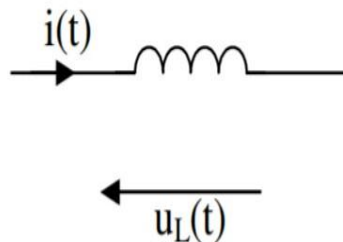


Figure II.9 : Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C.

❖ Cas de la bobine d'inductance :

Une bobine parfaite est caractérisée par son coefficient d'auto-induction ou inductance notée L qui se mesure en henry, dont le symbole est H. L'impédance Z_L d'une bobine, appelée aussi réactance d'induction, notée X_L , est proportionnelle à son inductance et à la pulsation ω du courant.

$$Z_L = X_L = L\omega \quad (II-37)$$



La tension instantanée $U_L(t)$ aux bornes d'une bobine est en avance de $\frac{\pi}{2}$ rad sur le courant d'intensité instantanée $i(t)$.

On dit aussi que le déphasage de $U_L(t)$ par rapport à $i(t)$ est de $\frac{\pi}{2}$ rad.

On en déduit que l'angle entre \vec{i} et \vec{U} vaut $\frac{\pi}{2}$ rad soit 90° .

Donc la forme de diagramme d'impédance d'inductance est comme suit :

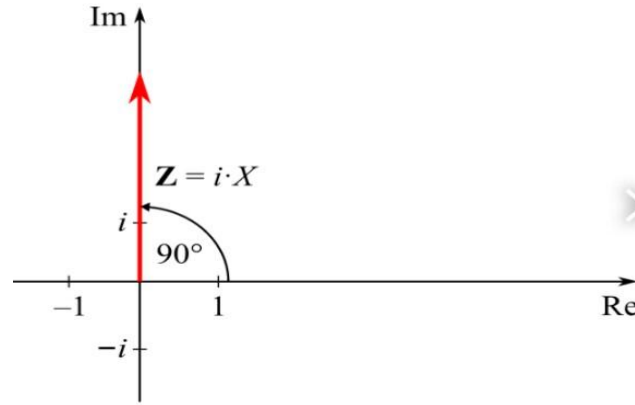


Figure II.10 : diagramme d'impédance d'une bobine inductance [17][18].

L'impédance réel et imaginaire d'un circuit équivalent est donnée par :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \quad (II-38)$$

Et
$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{(\omega C_{dc} R_{tc}^2)}{(1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2)} \quad (II-39)$$

Donc l'impédance totale du circuit est donnée par la relation suivant :

$$Z(\omega) = \left(R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (R_{tc}\omega C_{dc})^2} \right) - j \left(\frac{R_{tc}^2 \omega C_{dc}}{1 + (R_{tc}\omega C_{dc})^2} \right) \quad (II-40)$$

Par l'éliminant de la pulsation entre la partie réel et imaginaire :

$$(Z_{Re}(\omega) - R_e + \frac{R_{tc}}{2})^2 + Z_{Im}^2(\omega) = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (II-41)$$

C'est l'équation d'un demi-cercle représenté dans le domaine complexe du rayon $(R_{tc}/2)$ centré à $(R_e + R_{tc}/2)$ sur l'axe réel, c'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire Z_{Im} en fonction de la partie réel Z_R [16][15].

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- ❖ Un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_{tc} ,
- ❖ Un autre, dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique $Z_F(R_t + Z_d)$ qui se traduit le courant de conduction.

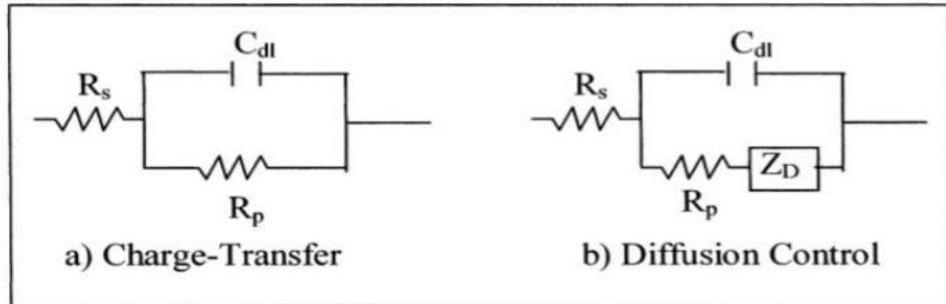


Figure II- 11 : Schémas des Circuits électrochimiques.

Sachant que :

C_d : capacité de la double couche.

Z_d : Impédance de diffusion.

R_p ou R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

R_e Ou R_s : Résistance de l'électrolyte.

La représentation graphique de cette équation est obtenue en traçant la partie imaginaire $Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ et se comporte pour une réaction contrôlée par le type de processus qui régit :

- ❖ Transfert de charge ou cinétique d'activation pure.
- ❖ Transfert de charge et de matière ou mixte[19].

2-3- Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- La représentation de Nyquist (figure II-9) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{Re}(\omega)$ pour les différentes fréquences.

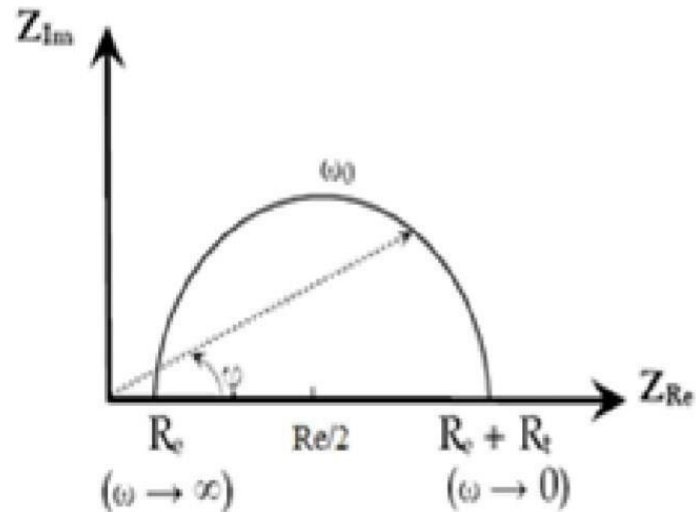


Figure II-12 : Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution

➤ La représentation de Bode (figure II-10) comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

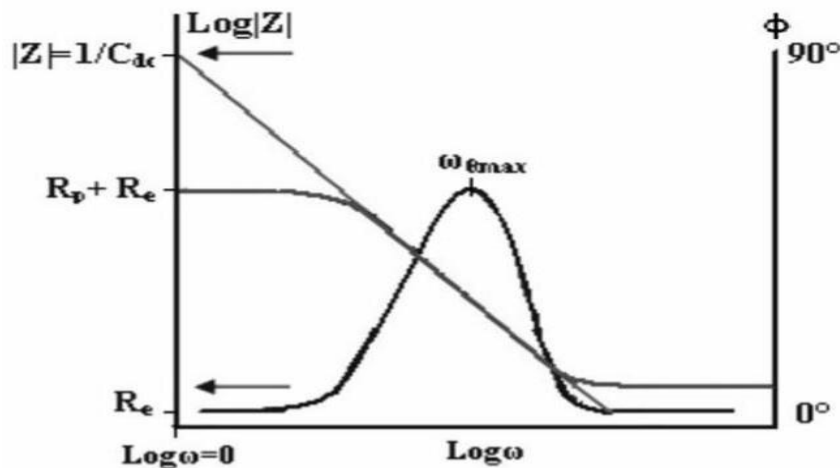


Figure II-13 : Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accéderons à R_T , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge (R_T) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels

La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = 1/RT2\pi f_c \quad (II-42)$$

F_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

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

$$E\% = \frac{R_{tc} - R_{tc_0}}{R_{tc}} \times 100 \quad (II-43)$$

Où R_{T0} et R_T sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur [15][20].

II- La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion $\mathbf{9}$ et de la perte de poids subie par un échantillon de surface S , pendant un temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante. Le taux de corrosion est déterminé par la formule suivante :

$$W = K/t \quad (II-44)$$

Où : W : vitesse de corrosion t : temps d'immersion en heures. K : consommation de matière (perte de poids (mg/cm²))

$$K = (m_0 - m_t)/S \quad (II-45)$$

Avec m_0 , m_t et S sont respectivement : masse initiale, masse à l'instant t et la surface de l'échantillon étudié [15]. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que cette vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface [10].

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 25°C. La valeur est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle donnée par la relation suivante :

$$E\% = (W_0 - W_{inh})/W_0 \times 100 \quad (II-46)$$

Où W_0 et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion du fer après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur [21].

III -Isothermes d'adsorption

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique est l'un des sujets importants de l'étude de la corrosion car elle fournit des informations importantes sur la double couche électrique ainsi que sur la nature thermodynamique de la corrosion métallique. Dans notre étude actuelle, afin de clarifier la nature et la force de l'adsorption, les isothermes de Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés. Ces isothermes peuvent être mieux représentées en suivant les relations :

➤ Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau soient fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. Selon l'isotherme Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par la relation suivante

$$C_{inh}/\theta = 1/K + C_{inh} \quad (II-47)$$

Où θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) ou le taux de recouvrement, K_{ads} est la constante d'équilibre pour les processus d'adsorption –désorption, C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur [22].

➤ Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est linéairement représenté par l'équation :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (II-48)$$

Où K_{ads} et f sont la constante isotherme de Temkin et la chaleur de sorption (J / mol) respectivement.

Où f est donné par l'équation :

$$b = f R T \quad (II-49)$$

Avec : R est la constante de gaz (J/mol.k), b est la constante d'isotherme de Temkin liée au paramètre d'énergie

➤ Isotherme de Freundlich

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur. La relation entre le taux de recouvrement et la concentration est de forme exponentielle représenté par l'équation :

$$\theta = K_{ads} C_{inh} \quad (II-50)$$

➤ Isotherme de Frumkin

L'équation de Frumkin (également appelée Frumkin- Fowler-Guggenheim, FFG, Équation) a été spécialement développée pour tenir compte des interactions latérales en surface. Dans l'équation FFG, le terme $\theta / (1-\theta)$ est multiplié par le facteur $\exp(-2\alpha\theta)$ qui reflète l'étendue des interactions latérales :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-2\alpha) = K_{ads} C_{inh} \quad (II-51)$$

- ❖ Si $\alpha = 0$ Equation de Frumkin est réduite à l'équation de Langmuir;
- ❖ Si $\alpha > 0$ indique l'attraction, l'énergie libre d'adsorption diminue;
- ❖ Si $\alpha < 0$ signifie répulsion, est l'énergie augmente [22][21].

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenues à partir de l'étude gravimétrique ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur.

Le taux de recouvrement (θ) de la surface par les molécules de l'inhibiteur, peut être déterminé par la relation suivante :

$$\theta = \omega_0 - \omega_{inh} / \omega_0 \quad (II-52)$$

Où ω_0 et ω_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} . Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est linéaire, indiquant que l'adsorption du produit se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir. La valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) a été calculée et liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -2,303 R T \log(55,5 K_{ads}) \quad (II-53)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}). Les valeurs des K_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads}° , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir :

$$K_{ads} = \left(1/55,55\right) \exp\left(-\Delta G_{ads}^\circ / RT\right) \quad (II-54)$$

La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) La valeur de ΔG_{ads}° calculée montre que l'adsorption de l'inhibiteur est chimique [23][21].

Conclusion

Pour réaliser l'étude d'inhibition de corrosion de fer en milieu acide nous avons utilisé la méthode de perte de masse « gravimétrie » en jouant sur la température et la concentration et seulement sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques « stationnaire et transitoire ». Sachant que :

- ✓ L'étude gravimétrique montre que l'addition des composés étudiés provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteurs.

- ✓ La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'addition de l'inhibiteur, à des concentrations de plus en plus importantes, entraîne une diminution des densités des courants dans les deux branches cathodiques et anodiques avec un léger déplacement du potentiel de corrosion dans le sens cathodique.

- ✓ La méthode électrochimique transitoire atteste de résistances de transfert de charges plus élevées accompagnées de plus en plus faibles de valeurs des capacités de double couche lorsque la concentration de l'inhibiteur croît. Ces résultats justifient l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique.

- [1] O. Bouzekri, « contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier c38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-thiazoles », mémoire, Université Sidi Mohammed ben Abdellah, 2016.
- [2] : Robert g. Kelly and john r. scully. David w. shoe smith. Rudolph g. buchheit. « Electrochemical techniques in corrosion science and engineering » Marcel Dekker, Inc. New York. Basel, 2003.
- [3]: C. Duan. v. y. Karolin. Abrasive erosion and corrosion of hydraulic machinery. Imperial college press, 2002.
- [4]: M. Faustin, « étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », université des Antilles et de la Guyane, 18 janvier2013.
- [5]: S. Saadoune, « synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », mémoire, Université Ferhat Abbas-Sétif, département de génie des procédés, 22 / 06 /2010.
- [6]: B. Assouli, « étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection cuivre-zinc (40/50) en milieux neutre et alcalin », Université ibn tofail (Kenitra-Maroc), 28 décembre2002.
- [7] : Thi Trang phan , « étude élaboration et caractérisation électrochimie de revêtement sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion », université de lille1, 17 novembre 2015.
- [8] : Z. Ousmane, « application des méthodes électrochimiques a la caractérisation des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition : n-wse2 et mooswosse2 », université de thèse, Ouagadougou, 15 juin1998.
- [9] : Philip a. Schweitzer, p.e. paint and coatings applications and corrosion résistance, Taylor & Francis group, Boca Raton London New York, 2006.
- [10] : F. Melle beldjilali, « essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier xc38 en milieu acide HClO₄ 1M », mémoire université de Tlemcen, 22 novembre2006.
- [11] : Nestor Perez, electrochemistry and corrosion science, department of mechanical engineering university of Puerto rico , Kluwer academic publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.

- [12] : H. Derfouf-talbi, « étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (xc38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M », thèse université Abou-bekr Belkaid – Tlemcen, 11/07/2019.
- [13]: I. Ichchou, « étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone xc38 », mémoire magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2011.
- [14]: Philippe Marcus, corrosion mechanisms in theory and practice, Philip a. Schweitzer, p.e.
- [15] : mina boulkroune thèse inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, université de Constantine 1, 04/ 02/2014.
- [16] : Philippe Marcus Florian Mansfield, analytical methods, corrosion science and engineering, Taylor & Francis group, Boca Raton London New York Singapore é2006.
- [17] : Cours – GC – impédance –2007.
- [18] : Impédance .PDFww2.ac-poitiers.fr.
- [19] : Ouissi. H, « synthèse des composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl », thèse université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, 09/10/2013.
- [20] : L. Sail, f. Ghomari, a. khelidj, a. Bezzar and o. Benalithe « effect of phosphate corrosion inhibitor on steel in synthetic concrete solutions » article · September 2013, <https://www.researchgate.net/publication/264147985>.
- [21] : Laamari my Rachid, J , Benzakour, F. Berrekhis, A .derja, Villemin Didier. « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 m par l'acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphoriques « » technologies de laboratoire - 2010, volume 5,n°20.
- [22] : Chandrabhan Verma, m.a. Quraishi, NeerajKumar gupta « «2-(4-{[4-methyl-6-(1-methyl- 1h-1,3-benzodiazol-2-yl)-2-propyl-1h-1,3-benzodiazol-1-yl] methyl} phenyl) benzoic acid as green corrosion inhibitor for mild steel in1M hydro chloric acid, département of Chemistry Indian institute of technology, Banaras Hindu University, Varanasi221005, India received 11 January2016; revised 23 June 2016, accepted 10 July2016.

[23] : E .Zouaoui, F Krid, S. Kharraf and M.S. Medjram, « corrosion inhibition of carbon steel a 283 c using the acetylsalicylic acid, laboratoire de recherche de génie chimique et environnement, loge, faculté de technologie, université du 20 août 1955- Skikda, Algérie, algérien journal of naturel Products 2 :3 (2014)105-114.

CHAPITRE III :
CALCUL DES COURBES DE
POLARISATION
ET DEL'IMPEDANCE
ELECTROCHIMIQUE

I- Calcul de la courbe de polarisation

1-Courbe de polarisation pour un transfert de charge

Pour une réaction électrochimique dont la vitesse est contrôlée par le transfert de charge, la courbe de polarisation (courant-potentiel) est donnée par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \cdot \exp [\alpha \cdot (nF/RT) \cdot \eta] - \exp[-(1 - \alpha) \cdot (nF/RT) \cdot \eta] \quad (III-1)$$

Cette équation peut être rendue adimensionnelle en calculant le rapport i/i_0 :

$$i/i_0 = \exp \exp [\alpha \cdot (nF/RT) \cdot \eta] - \exp[-(1 - \alpha) \cdot (nF/RT) \cdot \eta] \quad (III-2)$$

Remarque

Dans les calculs à température constante, la température standard 298 K° est utilisée.

1.2-Influence de la température

L'équation adimensionnelle de Butler-Volmer ne dépend que de la température (à α constante). En faisant varier la température pour les valeurs : 20 C °, 30 C ° et 40 C ° pour $\alpha=0.50$, nous avons tracé les courbes théoriques de polarisation montrées sur la **Figure III.1**.

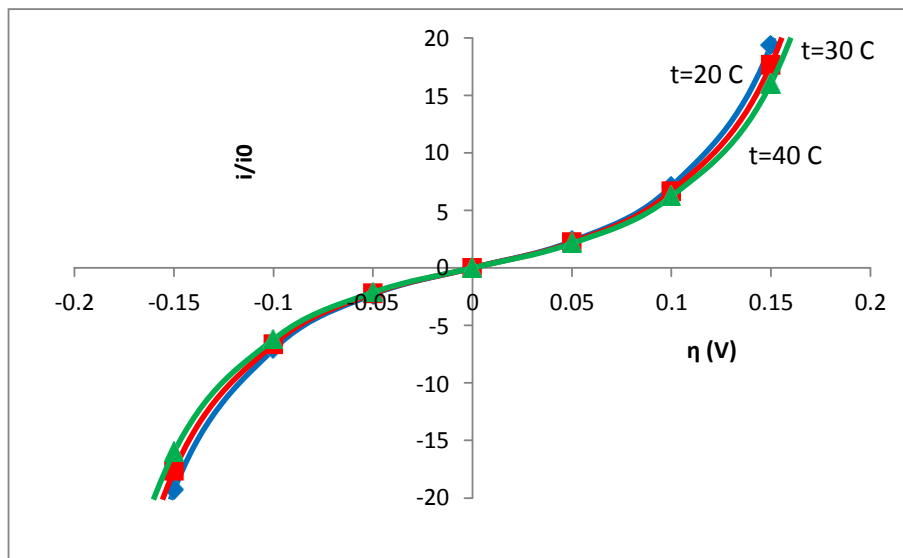


Figure III.1 : Courbes théoriques de polarisation pour différentes valeurs de température dans une solution électrolytique.

Les courbes théoriques de polarisation obtenues montrent que le rapport i/i_0 (en valeur absolue) est quasi-indépendant ou diminue très faiblement avec l'augmentation de la température. A titre d'exemple, pour $\eta = 0,150\text{V}$, nous avons les résultats montrés dans le

$\eta = 0,150\text{ V}$			
T (K°)	293.15	303.15	313.15
i/i_0	19.33	17.64	16.02

Tableau III.1 : Variation de i/i_0 en fonction des températures dans le cas η est constante ($\eta = 0,150\text{ V}$).

1.3-Influence du paramètre α

L'équation adimensionnelle de Butler-Volmer ne dépend que du paramètre α (à température constante). En faisant varier α pour les valeurs : $\alpha = 0.25, 0.50, 0.75$, nous avons tracé les courbes théoriques de polarisation montrées sur la **Figure II-2**

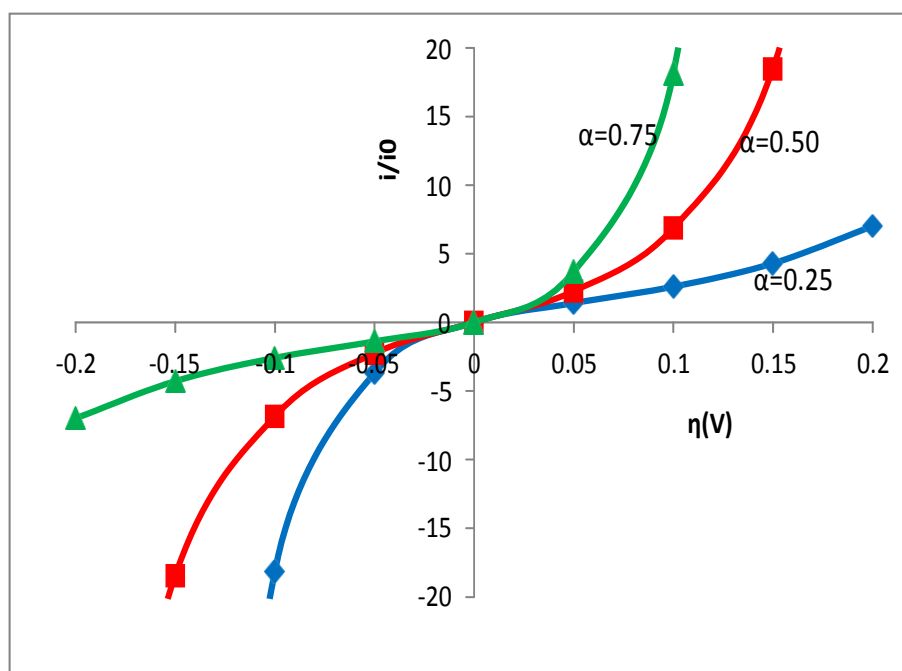


Figure III-2 : Courbes de polarisation représentant la variation de la surtension en fonction de i/i_0 avec différents valeurs de α .

Les courbes théoriques de polarisation obtenues montrent que le rapport i/i_0 (en valeur absolue) croît avec l'augmentation de la valeur α . A titre d'exemple, pour $\eta = 0,100V$, nous avons les résultats montrés dans le **Tableau III.2**:

$\eta = 0,100 V$			
α	0,25	0,50	0,75
i/i_0	2.59	6.85	18.13

Tableau III.2 : Variation de i/i_0 en fonction de α dans le cas de η est constante ($\eta = 0,100 V$).

I- 4 Influence de i_0

Pour $\alpha = 0.50$, nous avons tracé la variation de i à différentes valeurs de $i_0 = 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ et $10^{-3} A/cm^2$. Nous avons obtenu les courbes théoriques de polarisation montrées sur la **Figure III-3**.

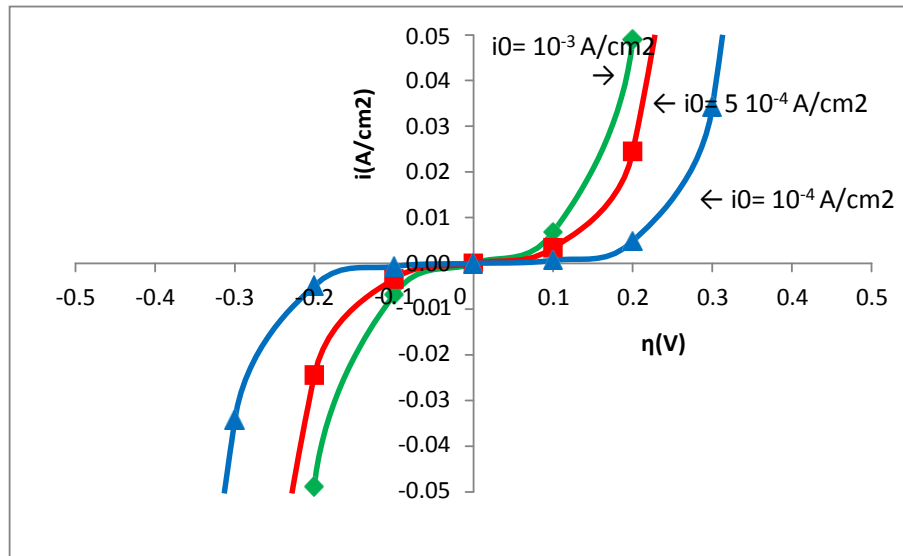


Figure III-3 : Courbes de polarisation représentent la variation de la surtension en fonction de la courant avec différents valeurs de i_0 .

Les courbes théoriques de polarisation obtenues montrent que i croît avec l'augmentation de la valeur de i_0 . A titre d'exemple, pour une $\eta = 0,200V$, nous avons les résultats suivants **Tableau III.3**:

$\eta = 0,200 \text{ V}$			
$i_0 \text{ (A/cm}^2\text{)}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	0.0048	0.0244	0.0489

Tableau III.3: Variation de i_0 en fonction i dans le cas de η est constante ($\eta = 0,200 \text{ V}$).

1.4- Influence du paramètre α sur la pente de Tafel

La représentation de Tafel permet de calculer les pentes de Tafel en fonction de α (à température constante) grâce à la linéarisation de la loi de Butler-Volmer qui donne ainsi pour la branche anodique et a surtension élevée:

$$\eta = -2.3 \cdot \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right) \cdot \log i_0 + 2.3 \cdot \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right) \cdot \log i \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{III-4})$$

η Peut être écrite en fonction du courant adimensionnel (i/i_0):

$$\eta = 2,3 \cdot \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right) \cdot \log \left| \frac{i}{i_0} \right| \quad (\text{III-5})$$

Dans ce cas, la pente anodique de Tafel (b) est donnée par l'équation:

$$b = 2.3 \cdot \left(\frac{RT}{F}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad (\text{III-6})$$

En faisant varier α pour les valeurs : $\alpha = 0.25, 0.50, 0.75$, nous avons tracé les droites théoriques de Tafel montrées sur **la Figure III.4**.

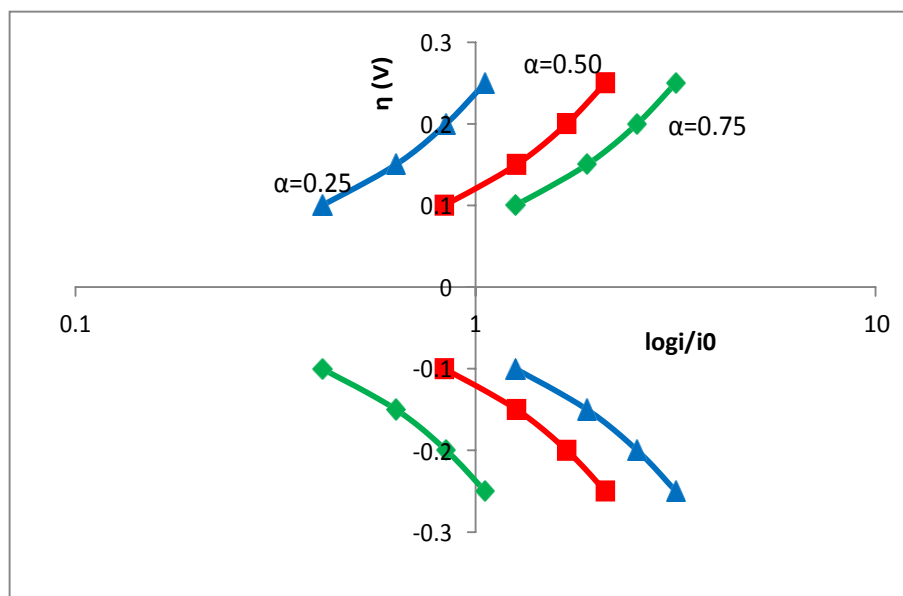


Figure III.4 : Droites théoriques de Tafel, la variation de $\log i/i_0$ en fonction de surtension avec différents valeurs de α .

A partir des courbes de Tafel, nous avons calculé les valeurs théoriques de (b) correspondantes. Les résultats obtenus montrent que la pente anodique de Tafel (b) diminue avec l'augmentation de α (**Tableau III.4**):

α	0,25	0,50	0,75
$b = 2.303 \cdot \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right)$	0.0592/0.25 =0.236	0.0592/0.50 =0.118	0.0592/0.75 =0.079

Tableau III.4 : Variation de b en fonction α .

A titre d'exemple, pour $\alpha = 0,50$, la pente théorique de Tafel (b) est égale à 0,118 V/décade.

II- Calcul de l'impédance électrochimique

Pour une réaction électrochimique dont la vitesse est contrôlée par le transfert de charge, l'interface électrode/solution, peut être modélisée par le circuit électrique équivalent :

Re-R/C

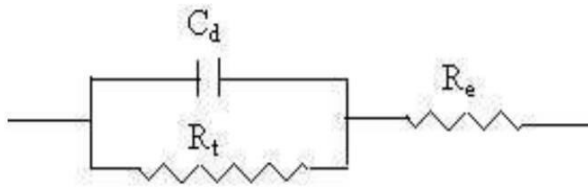


Figure III-5 : Circuit électrique équivalent de l'interface acier / acide.

Avec

R_t : résistance de transfert de charge,

C_d : capacité de la double couche.

R_e : résistance de l'électrolyte.

L'impédance électrochimique de cette interface électrode/solution est donnée par l'équation :

$$Z(\omega) = Z_{Re} + j Z_{Im} = \left(R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (R_{tc}\omega C_{dc})^2} \right) - j \left(\frac{R_{tc}^2 \omega C_{dc}}{1 + (R_{tc}\omega C_{dc})^2} \right) \quad (III-7)$$

Z_R et Z_{Im} sont fonctions des variables R , C et ω ($\omega=2\pi f$).

Remarque :

Dans tous les calculs qui suivent, R_e sera prise égale à 0 Ohm/cm² (pour simplification).

II.1-Diagramme de Nyquist

Pour $R= 50$ Ohm/cm² et pour $C=10^{-5}$ Farad/cm², nous avons tracé le diagramme théorique de Nyquist de l'interface électrode/solution **Figure III-6** :

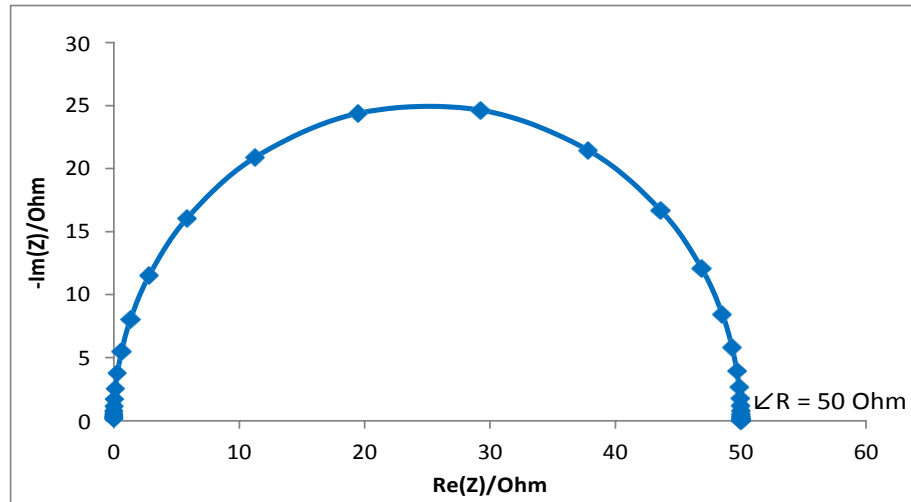


Figure III-6 : Diagramme théorique de Nyquist représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution.

Diagramme de Nyquist obtenu est formé d'un demi-cercle dont le diamètre est égal à la résistance de transfert de charge ($R=50\text{ohm}$)

II-2 Influence de la résistance de transfert de charge

Pour $C=10^{-5}\text{ F/cm}^2$ et $R=50,100,150\text{ Ohm/cm}^2$. Nous avons tracé le diagramme théorique de Nyquist de l'interface électrode/solution **Figure III-7** :

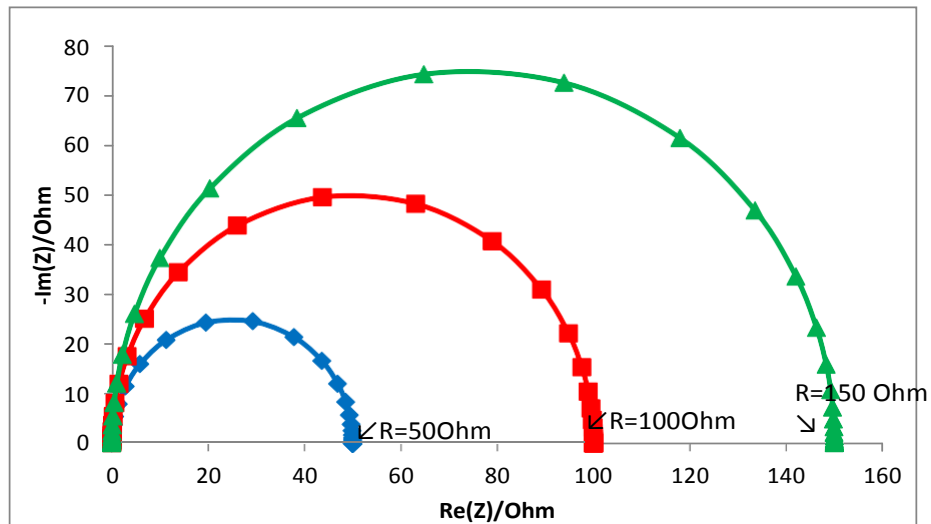


Figure III-7 : diagrammes théoriques de Nyquist représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution pour différents valeurs de R.

Le diagramme de Nyquist obtenu montre 3 demi-cercles dont les diamètres sont égaux aux résistances de transfert de charge (R).

II -3 Influence de la capacité de la double couche

Pour $R=50 \text{ Ohm/cm}^2$ et pour $C=10^{-5}, 5.10^{-5}, 10^{-4} \text{ F/cm}^2$. Nous avons tracé le diagramme théorique de Nyquist de l'interface électrode/solution **Figure III-8**:

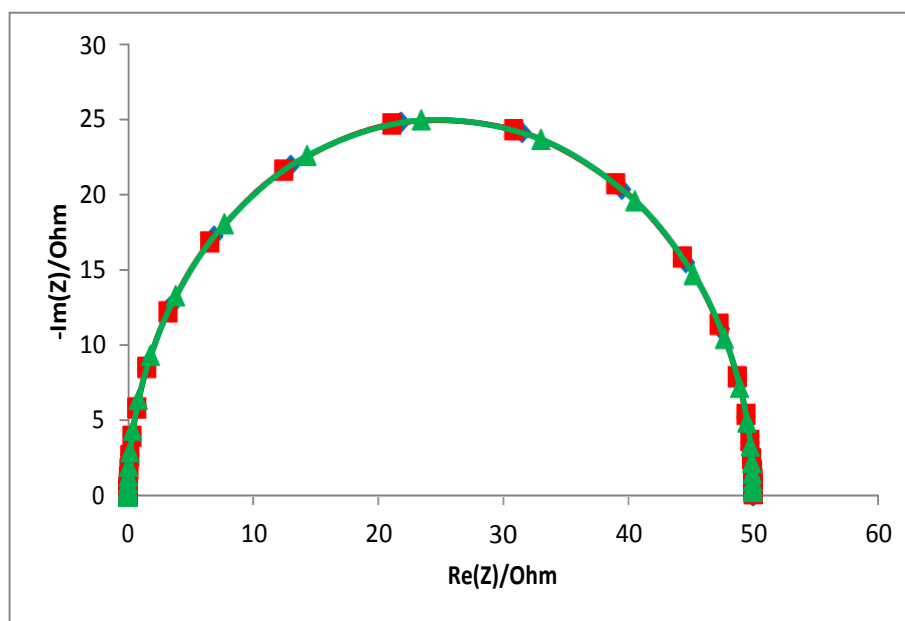


Figure III-8 : diagrammes théoriques de Nyquist représentent la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle dans l'interface électrode/solution pour différents valeurs de C.

Le diagramme de Nyquist obtenu montre 3 demi-cercles superposés dont le diamètre est égal à la résistance de transfert de charge (R=50 Ohm).

Conclusion générale

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple).

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par l'ajout des inhibiteurs de corrosion. Ces dernières constituent au moyen original pour lutter contre la corrosion.

L'objectif de cette mémoire était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'un acier par tel composé organique en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

L'étude de l'inhibition de corrosion par ces méthodes donne les résultats suivants :

- ✓ L'augmentation de température n'affecte pas visuellement sur l'intensité de courant mais seulement légèrement.

- ✓ La diminution de l'efficacité inhibitrice dans une solution acide avec l'augmentation de la température peut donner une indication sur le type d'adsorption suggérant que c'est une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de métal.

- ✓ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration des inhibiteurs résulte de la forte interaction de ces inhibiteurs avec la surface du métal, en effet ces inhibiteurs s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal.