



Mémoire de fin d'études

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

Filière : Chimie analytique
Option : Chimie analytique

THÈME

**Suivi de la corrosion de l'acier par la spectroscopie
d'impédance électrochimique.**

Préparé par :

IKRAM BELMERABET
SOUMIA BENTAYEB

Soutenu le : 14/09/2021

Devant le jury :

Président :	KHELLADI Mohamed redha	Pr	UMEBEI/BBA
Rapporteur :	TENNAH Farid	MCB	UMEBEI/BBA
Examineur :	CHIKOUCHE Imene	MCA	UMEBEI/BBA

Année Universitaire 2020-2021

Dedication

It is with genuine gratitude and warm regard to dedicate this work to:

The light of my life, the center of my universe, the woman whose words of encouragement and push for tenacity ring in my ears ... *My beautiful mother Latifa* ...

The biggest hardworking man who has been a source of strength and on his wings only have I soared ... *my great father Abdelkader*...

The constant source of support and encouragement ... my dear sisters *Imene* and *Israa*, and my protective brother *Islem*...

The charming soul who has been a soul mate since my childhood ... my soul mate ...*Hassiba*...

The source of my joy who has accompanied me during the years of university ...my dearest friend ...*Amina*...

The friend who has shared me this humble work ...*Soumia*...

And my lovely cousin ...*Romaissa*...

My honorable teachers from the primary school to the university; and everyone has stood by my side during my journey...

Ikram

Dédicaces

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baissé les bras, et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

À mon père Abd Aziz, Merci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études.Que Dieu vous préserve des malheurs de la vie afin que vous demeuriez le flambeau illuminant mon chemin.... J'aimerais pouvoir vous rendre tout l'amour et la dévotion que vous m'avez offerts.

A ma mère Aziza, dont le sourire est mon objectif et sous ses pieds est mon paradis...A celle qui m'a porté dans son ventre et m'a donné à boire dans sa poitrine....et son cœur m'a calmé, et elle m'a comblé de son amour. Que Dieu vous protège vous et votre famille et fasse du paradis votre demeure.

A mes frères Hocine. Soufien et Ma sœur Imane, avec qui j'ai partagé toute ma vie, à ceux qui ont encouragé mes pas quand les jours étaient débordés.

À mon partenaire de vie Zineelabidine, qui m'ont soutenu et encouragé à terminer mon parcours universitaire. Qui à quiconque a contribué à tout le bien dans lequel je suis. Avec mes remerciements, mon amour et mes prières.

A ma grand-mère, ma seconde mère, dont les prières et les paroles ont été ma compagne vers l'excellence.

Soumia

Remerciements

Le grand remerciement revient à dieu qui m'a donné la force et le courage à réaliser et terminer ce modeste travail.

*Je voudrais adresser mes sincères remerciements à mon encadreur de mémoire, Monsieur **Farid Tennah**, Professeur à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, qui m'a aidé, Conseillé et fortement orienté pour que ce mémoire puisse bien débuter et se terminer convenablement. Pour m'avoir conseillé, encourage et soutenu avec patience. Je salue ses conseils judicieux apportés tout au long de ce mémoire.*

*J'adresse également mes sincères remerciements aux les membres de jury de soutenance, Monsieur **Mohamed Redha khelladi** Professeur à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj qui a accepté de présider de ce jury. Et j'adresse également mes remerciements à Madame **Imene Chikouche**, Professeur université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.*

*Je tiens à remercier Mr Ait **Maamar Slimane** ingénieure du laboratoire de chimie analytique et Mme **Farida Habbich** ingénieure du laboratoire de chimie de l'environnement département gènie des procédés, Pour ses réalisations techniques et sa bonne humeur tout au long de cette année.*

Enfin, Merci également aux taus les enseignants du département chimie et les membres du groupe M2 chimie analytique pour tous les bons moments passés.

Sommaire

Titres	Pages
I. Liste des figures.	
II. Liste des tableaux.	
III. Liste des symboles.	
IV. Liste des abréviations.	
Introduction générale	01
Références bibliographiques.	03
Chapitre I : Etude bibliographique	
<i>Partie 1 : Le phénomène de la corrosion</i>	
I.1. Généralités sur la corrosion	04
I.1.1 Définition de la corrosion	04
I.1.2. L'origine de la corrosion	04
I.1.3. Différents modes de corrosion	05
I.1.3.1. Corrosion chimique	05
I.1.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne).....	05
I.1.3.3. Corrosion électrochimique (humide)	05
I.1.3.4. Corrosion par érosion	06
I.1.4. Morphologie de la corrosion	07
I.1.4.1. la corrosion généralisée (uniforme)	07
I.1.4.2. Corrosion localisée	08
I.1.4.2.a. Corrosion galvanique	08
I.1.4.2.b. Corrosion par piqûre	09
I.1.4.2.c. Corrosion inter granulaire	10
I.1.4.2.d. Corrosion érosion	10
I.1.4.2.e. Corrosion sous contrainte	11
I.1.4.2.f. Corrosion caverneuse	11
<i>Partie 2 : Généralité sur les aciers</i>	
I.2. Généralités sur les aciers	13
I.2.1. Histoire de l'acier	13

I.2.2. Définition d'un acier	13
I.2.3. Les différentes classes d'aciers	14
I.2.3.1 : Aciers non alliés et aciers alliés	15
I.2.3.2 Aciers de qualité	15
A. Aciers de qualité non alliés	15
A.1 Aciers au carbone pour appareils à pression	15
A.2 Aciers pour emboutissage et pliage à froid	15
B. Aciers de qualité alliés	16
I.2.3.3 Les aciers spéciaux	16
A- Aciers spéciaux non alliés	16
B- Aciers spéciaux alliés	17
I.2.3.4 Aciers inoxydables	17
I.2.3.5 Aciers à outils	17
I.2.3.5.1 Généralités sur les aciers à outils	17
A- Propriétés générales d'emplois	17
B- Propriétés de mise en œuvre	17
I.2.4. Elaboration de l'acier	18
I.2.4.1. Les matières premières nécessaires pour l'élaboration de l'acier	18
I.2.5. Composition chimique de l'acier et Influence des éléments chimiques sur ses propriétés	18
Partie 3 : Protection contre la corrosion	
I.3 Différents moyens de protection contre la corrosion	19
I.3.1. Prévention par une forme adaptée des pièces	19
• Zones humides	19
• Contraintes	20
• Ecoulement des fluides	20
I.3.2. Protection électrochimique (active)	20
I.3.2.1. Protection cathodique	21
I.3.2.2. Protection anodique	21
I.3.3. Prévention par un choix judicieux des matériaux	22
I.3.4. Les Revêtements protecteurs	22
I.3.5. Protection d'inhibition	24
I.3.5.1. Définition d'inhibiteur	24
I.3.5.2. Propriétés	24

I.3.5.3. Classement des inhibiteurs	24
I.3.5.3.1. selon la nature chimique des molécules de l'inhibiteur	25
A. Inhibiteurs organiques	25
B. Les inhibiteurs minéraux	26
I.3.5.3.2. Classement selon le mécanisme d'action	26
A. Mécanisme d'action électrochimique	26
A.1. Inhibiteurs anodiques inorganiques	27
A.2. Inhibiteurs cathodiques inorganiques	27
A.3. Inhibiteurs mixtes	28
B. Mécanisme d'action inter-facial d'inhibition	28
B.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	29
B.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	29
I.3.5.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	30
I.3.5.5. Domaines d'application	30
Références bibliographiques	31

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

Introduction	33
II.1. Procédures expérimentales	33
II.1.1. Matériau d'étude	33
II.1.2. Préparation de la surface des échantillons	34
II.1.3. Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur	35
II.1.4. Préparation des solutions	35
II.1.4.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique	35
II.1.4.2. Préparation des solutions inhibitrices	36
II.2. Dispositifs expérimentaux	36
II.2.1. Appareillages	36
II.2.2. Montage électrochimique	37
II.3. Méthodes électrochimiques	39
II.3.1. Les techniques stationnaires	39
II.3.1.1. Mesure de potentiel d'abandon (libre)	39
II.3.1.2. Courbe de polarisation	40
II.3.1.2.1. Les droites de Tafel	41

II.3.1.2.2. Résistance de polarisation	43
II.3.2. Les techniques transitoires	43
II.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
1. Principe de la méthode	44
2. Représentation graphique de l'impédance	45
3. Élément de phase constant	46
II.4. Isothermes d'adsorption	47
II.5. Analyse de surface	49
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)	50
II.5.2.1. Principe de fonctionnement de l'AFM	51
Références bibliographiques	52
Chapitre III : Résultats et discussion	
Introduction	53
III.1. Méthodes électrochimiques	53
III.1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires	53
III.1.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon	53
III.1.1.2. Les courbes de polarisation potentiodynamique	54
III.1.1.3. Les droites de Tafel	56
III.1.2. Méthode électrochimique transitoire (SIE)	61
III.1.2.1. Suivi de la corrosion en milieu acide HCl	61
III.1.2.2. Suivi de la corrosion en présence d'inhibiteur de Phen	62
III.1.2.3. Modélisation et paramètres de l'interface	63
III.2. Isothermes d'adsorption	66
III.3. Analyse de surface	70
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
III.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)	71
Références bibliographiques	73
Conclusion générale	74
Perspectives	75

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Système de corrosion	05
Figure I.2	Etapas réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	06
Figure I.3	les formes de corrosion	07
Figure I.4	la corrosion uniforme	08
Figure I.5	Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre	09
Figure I.6	Piqûration d'une plaque d'acier dû aux chlorures.....	10
Figure I.7	Exemple de la corrosion érosion.....	11
Figure I.8	Exemple de la corrosion sous contrainte.....	11
Figure I.9	Corrosion caverneuse.....	12
Figure I.10	Vidange incomplète (a), et incomplète (b) du récipient.....	19
Figure I.11	Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b).....	20
Figure I.12	Diminution du risque de corrosion-érosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b).....	20
Figure I.13	Protection cathodique par courant imposé	21
Figure I.14	Protection anodique par courant imposé.....	21
Figure I.15	Types des revêtements protecteurs.....	23
Figure I.16	Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.....	23
Figure I.17	Classification des inhibiteurs.....	25
Figure I.18	Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.....	26
Figure I.19	Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action.....	27
Figure I.20	Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.....	28

Chapitre II

Figure II.1	Acier XC48	33
Figure II.2	(a) la surface avant le polissage ; (b) la surface après le polissage	34

Figure II.3	papier abrasif utilisé	34
Figure II.4	la machine de polissage électrique	34
Figure II.5	Formule chimique de Phen	35
Figure II.6	la bouteille de Phen	35
Figure II.7	cristaux de l'inhibiteur phen	35
Figure II.8	montages expérimentaux utilisés dans notre travail	36
Figure II.9	Cellule électrochimique à trois électrodes	37
Figure II.10	Electrode auxiliaire	38
Figure II.11	Electrode de travail	38
Figure II.12	Electrode de référence	38
Figure II.13	principaux types de courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps	39
Figure II.14	Courbe de polarisation	40
Figure II.15	Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière	42
Figure II.16	Circuit équivalent pour décrire le transfert de charge à une interface électrochimique	44
Figure II.17	(A) Représentation de Nyquist (B) Représentation de Bode	46
Figure II.18	Diagramme d'impédance avec a) une capacité pure b) avec un CPE	46
Figure II.19	Microscope électronique à balayage (MEB) : JEOL- JSM-7001F	49
Figure II.20	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	50
Figure II.21	microscope à force atomique	51
Figure II.22	schéma simplifié d'un microscope à force atomique et les différentes formes du cantilever. (a) : forme rectangulaire ; (b) : forme de V	51

Chapitre III

Figure III.1	Variation du potentiel à l'abandon de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en fonction du temps en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	54
Figure III.2.a	Courbe de polarisation potentiodynamique $I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M	55
Figure III.2.b	Courbes de polarisation potentiodynamique $I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	56

Figure III.3.a	Courbe de polarisation potentiodynamique $\log I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl (1M)	57
Figure III.3.b	Courbes de polarisation potentiodynamique $\log I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	57
Figure III.4	Variation du courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	59
Figure III.5	Evolution de l'efficacité inhibitrice de Phen sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la polarisation	60
Figure III.6	Variation du potentiel de Corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en fonction du temps en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	61
Figure III.7	Courbe de Nyquist d'une électrode d'acier XC48 dans HCl (1 M)	62
Figure III.8	Courbes de Nyquist d'une électrode de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de l'inhibiteur Phen.	63
Figure III.9	Circuit électrique équivalent en absence ou en présence d'inhibiteur Phen ...	64
Figure III.10	Variation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations	65
Figure III.11	Evolution de l'efficacité inhibitrice de Phen sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE	66
Figure III.12	isothermes de Langmuir de la polarisation linéaire	68
Figure III.13	isotherme de Langmuir de la SIE	69
Figure III.14	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a,b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c,d)	71
Figure III.15	Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a,b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c,d)	72

Liste des tableaux

Titres	Pages
Tableau I.1 : Les différentes classes d'aciers.	14
Tableau I.2 : Les limites des teneurs en éléments d'alliage.	15
Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC48 en pourcentage massique.	33
Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur.	35
Tableau II.3 : La gamme des concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur.	36
Tableau II.3 : les trois électrodes utilisées.	38
Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence de Phen à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.	58
Tableau III.2 : Paramètres de SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phen.	65
Tableau III.3 : valeurs pour l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 obtenue à partir de la polarisation (Tafel) selon l'isotherme de Langmuir.	67
Tableau III.4 : valeurs pour l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 obtenue à partir de la SIE selon l'isotherme de Langmuir.	68
Tableau III.5 : Tableau des paramètres de régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir.	69

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
P	La pression	Pa
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
Ba	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG_{ads}°	Energie d'adsorption libre	J/mol
ΔH_{ads}°	L'enthalpie standard d'adsorption	kJ mol ⁻¹
ΔS_{ads}°	l'entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
K_{ads}	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg ⁻¹
F	Fréquence	Hz
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
E_{ZC}	Potentiel de charge nulle du métal	V/ECS
Rp	Résistance de polarisation	Ω .cm ²
C	La capacité	mF/cm ²
T	Température	K
T	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	surface de l'électrode	cm ²
F	Le constant de faraday	/
R	Le constant des gaz parfait	/
N	Le nombre d'électron transférés	/
A	Le coefficient de transfert de charge	/
M	La masse moléculaire du métal	g/mol
Z	La valence de métal	/
D	La densité de métal	g.cm ⁻³

Liste de symboles

Θ	L'angle	Degré
η_a	La surtension anodique	mV
η_c	La surtension cathodique	Mv
C_{dc}	la capacité de la double couche	mF/cm ²
Q_{CPE}	la capacité de l'élément à phase constante	mF/cm ²

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique.

Al : Aluminium.

C_{inh} : concentration en inhibiteur.

C : Carbone.

Cu : Cuivre.

Cr : Chrome.

CE : contre électrode.

Ca^{2+} : ion Calcium.

$C_{12}H_8N_2$: Orto-phenantroline.

E : Potentiel (mV).

ET : électrodes de travail.

ER : électrode de référence.

e^- : électron.

$Fe(OH)_2$: hydroxyde de fer.

Fe : Fer.

Fe^{2+} : ion ferreux.

F : Fluor.

g/cm^2 : gramme sur centimètre carré.

H^+ : proton.

Hg : mercure.

Hg_2Cl_2 : dichlorure de dimercure.

H_2O : Molécule de l'eau.

HCl : Acide chlorhydrique.

i : Densité du Courant (mA/cm²).

ISO : Organisation internationale de normalisation.

J.C : Jésus-christ.

kJ/mol : Kilojoule sur mole.

KCl : chlorure de potasium.

Log : Logarithme décimal.

M : Métal.

MEB: Microscopie à balayage électronique.

Mn : Manganèse.

Liste des abréviations

mV/ECS : Millivolt sur électrode de référence au calomel saturé.

mV/S : Millivolt sur seconde.

m : coefficient de dispersion.

mF/cm² : millifarad sur centimètre carré.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

N : Azote.

OH⁻ : ion hydroxyde.

O : Oxygène.

OCP : potentiel à circuit ouvert.

O₂ : dioxygène.

P : Phosphore.

ppm : partie par million.

Q_{CPE} : capacité de l'élément à phase constante.

R_{tc} : résistance de transfert de charge.

R_s : résistance d'électrolyte ou solution.

SO₂ : anhydride sulfureux.

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique.

Si : Silicium.

S : Soufre.

XC48 : acier au Carbone.

Z_{re} : Impédance réelle.

Z_{im} : Impédance imaginaire.

Zn²⁺ : ion Zinc

α : coefficient de transfert de charge.

E^o_{Fe²⁺/Fe(s)} : potentiel standard du fer.

E^o_{Mⁿ⁺/M(s)} : potentiel standard de métal.

(-NH₂) : amine.

(-OH) : hydroxyle.

π : liaison de type π.

μA/cm² : microampère sur centimètre carré.

Introduction

Introduction générale

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [1].

Dans l'industrie, les solutions acides sont largement utilisées dans le décapage ou le nettoyage des métaux, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....) [2]. La nature de l'acide utilisé dans cette opération est fonction du métal et du type de pollution. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère. C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [3]. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxique comme inhibiteurs de corrosion [4, 5].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'inhibiteur orthophenanthroline chlorhydrate monohydraté sur la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide chlorhydrique 1M à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique) et transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi

que des méthodes de caractérisation de la surface telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

Ce travail a été réalisé au Laboratoire numéro 05 de traitement des eaux et Laboratoire 06 de chimie analytique 1^{ère} étage de l'Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et des généralités sur les aciers ainsi que sur la protection par les inhibiteurs.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus qui mettent en évidence les propriétés intéressantes d'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée contre la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl.

Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus ainsi que des perspectives d'étude.

Références bibliographiques

- [1] H.H. Ulich, R.W. Revie « Corrosion and Corrosion Control » 3th ed, New York: John Wiley& Sons Ltd. (1985).
- [2] M. Khenadeki Amine, «Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [3] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide» Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2014).
- [4] M.Abdallah, Corros. Sci. 46 (2004) 1981.
- [5] O. Avwiri, F. O. Igho, Mat. Lett. 57 (2003) 3705.

Chapitre I

Étude bibliographique

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des métaux pour mieux les protéger [1].

Dans les études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont proposées selon le milieu agressif et qui ont toutes l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [2].

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique est, également, présentée sur l'application des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion.

Partie 1 : Le phénomène de la corrosion

I.1. Généralités sur la corrosion

Actuellement, il n'est guère de domaine d'activité industrielle qui ne soit confronté au phénomène de corrosion, elle fait intervenir plusieurs disciplines telles que les principes de chimie fondamentale, d'électrochimie, de métallurgie, de physique et de thermodynamique. La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique (interaction physico-chimique) d'un environnement sur les métaux et les alliages [1].

I.1.1 Définition de la corrosion

Le mot 'corrosion' provient du mot latin 'corroder' qui signifie 'rongement en morceaux'. La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau ou une dissolution d'un de ses composants suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement extérieur (air, eau, humidité...) [1].

I.1.2. L'origine de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs (Figure I.1) :

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

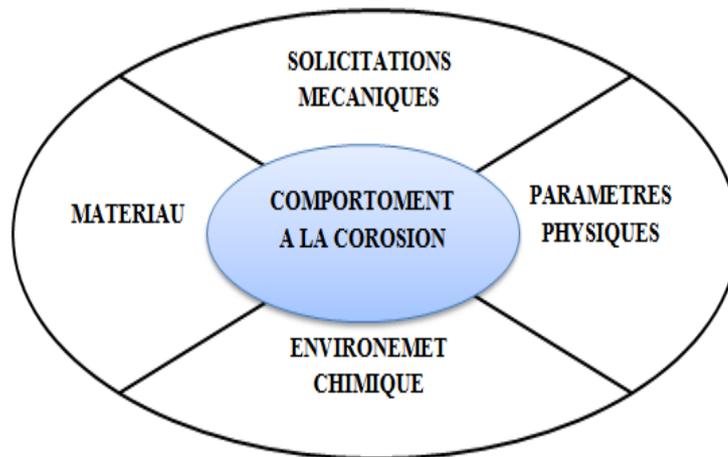


Figure I.1 : système de corrosion.

I.1.3. Différents modes de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion :

I.1.3.1. Corrosion chimique

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500 °C. On distingue deux types de dégradation :

- La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O) à haute température.
- La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple).

La réaction qui se produit est de la forme



I.1.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [2].

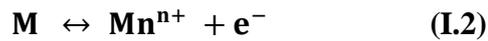
I.1.3.3. Corrosion électrochimique (humide)

Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées.

Contrairement à la corrosion chimique, elle se traduit par un échange d'électrons à l'interface métal-solution. Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques [3] :

- a. l'oxydation du métal qui se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique I_a positif circulant dans le sens métal-solution :



- b. et la réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique I_c négatif circulant en sens inverse solution-métal :

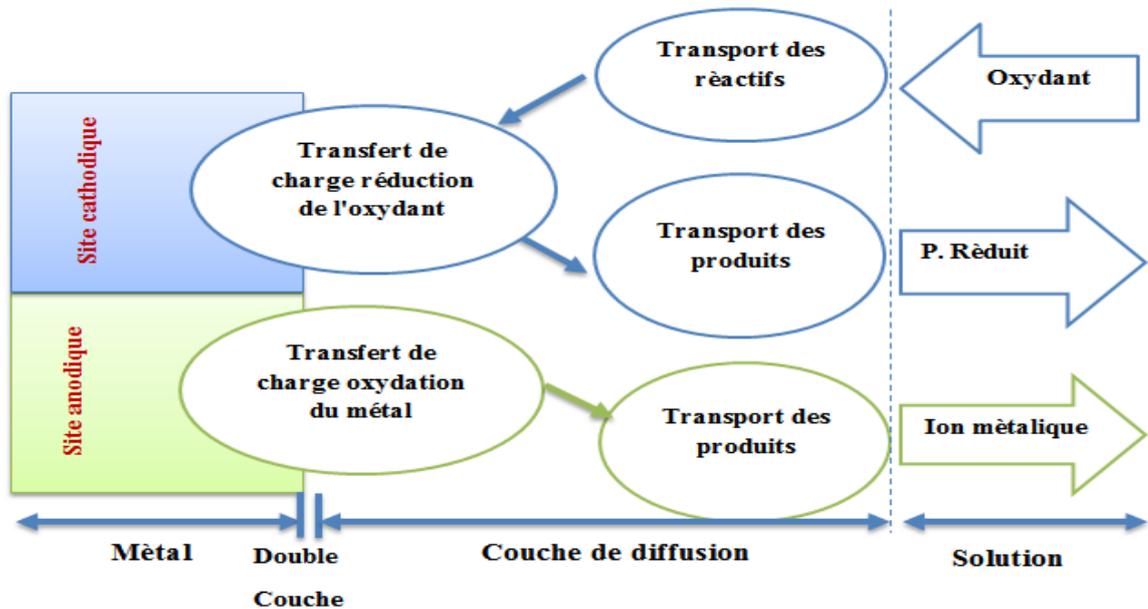
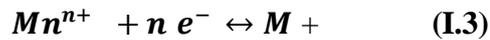


Figure I.2 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I.1.3.4 Corrosion par érosion

La corrosion par érosion des matériaux métalliques est provoquée par des mouvements de liquide qui détruisent leurs couches de passivation et accélèrent donc ponctuellement le processus de corrosion qui est lié à la circulation du fluide à des vitesses élevées [4].

I.1.4. Morphologie de la corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

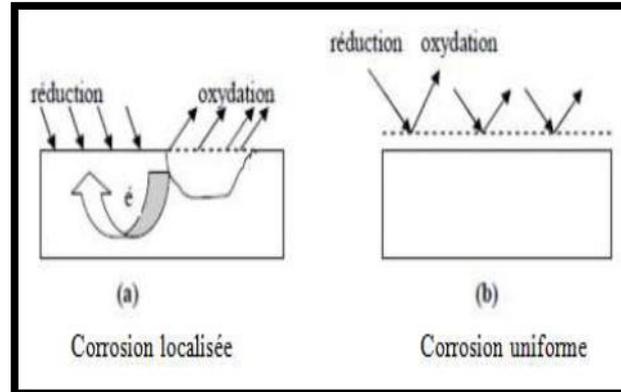


Figure I.3 : les formes de corrosion.

I.1.4.1. la corrosion généralisée (uniforme)

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [5].

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{\text{Masse perdue en g pendant (t) heures} \times 8750}{\text{Surface en mm}^2 \text{ du métal} \times (\text{densité}) \times \text{temps en heures}} \quad (\text{I.4})$$

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

- excellent jusqu'à 0,05 mm/an.
- bon jusqu'à 0,5 mm/an.
- satisfaisant jusqu'à 1,25 mm/an.
- mauvais au-delà de 1,25 mm/an.

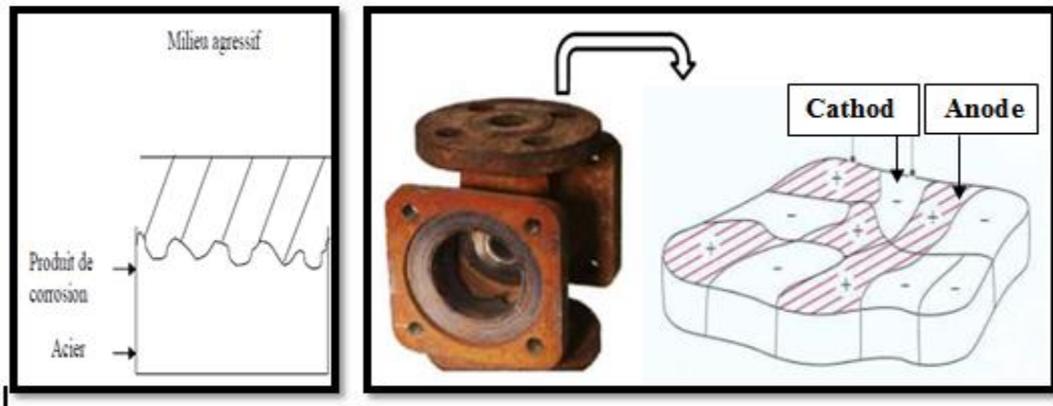


Figure I.4 : la corrosion uniforme

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif).

I.1.4.2. Corrosion localisée

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant. Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés.

I.1.4.2.a. 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, elle fonctionne comme une pile constituée de deux électrodes plonge dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons [6]. 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.

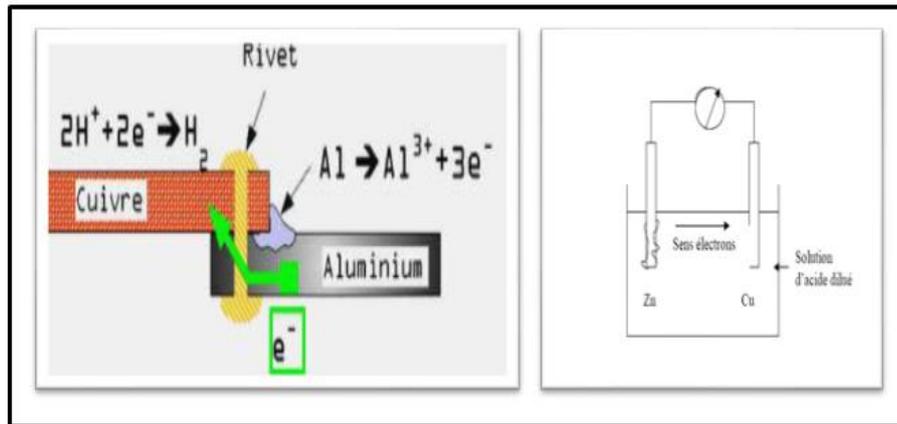


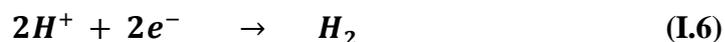
Figure 1.5 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

Par exemple : dans la figure sous dessus ;

- Electrolyte = H_2SO_4 .
- Anode = Al est oxydée :



- Cathode = Cu réduction des H^{+} :



Donc la réaction globale est :



❖ **Les conditions de cette corrosion :**

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux [8].

I.1.4.2.b. Corrosion par piqûre

La piqûration est se manifeste par de petites piqûres ou de petites cavités sur le métal de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de profondeur. Elle s'amorce habituellement sur la partie supérieure d'une surface horizontale et se propage presque verticalement vers le bas [8].

Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [9], ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable. C'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable.

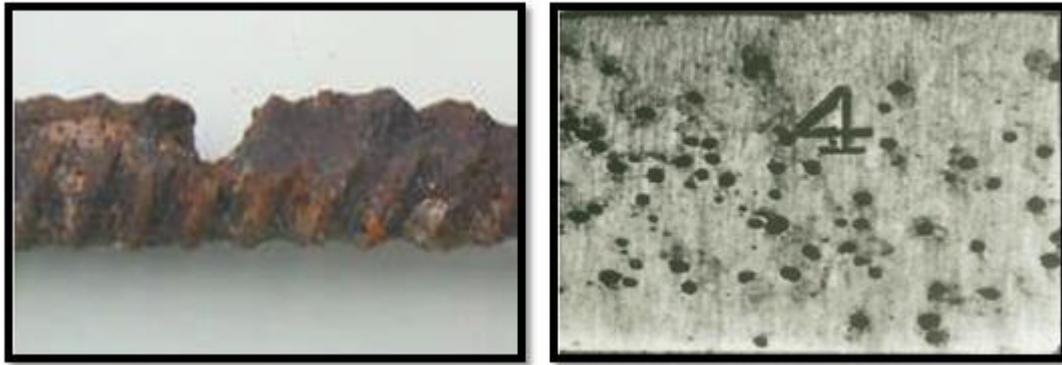


Figure I.6 : Piqûration d'une plaque d'acier dû aux chlorures.

I.1.4.2.c. Corrosion inter granulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [10]. Par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la solubilité du fer est faible). La sensibilité à ce type de corrosion est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est forte, que la teneur en chrome est plus faible. Cette sensibilité dépend aussi de la structure de l'acier, la structure ferritique étant plus sensible que la structure austénique.

Les teneurs en carbones suivantes permettent de s'affranchir de ce type de corrosion :

- aciers austénitiques : $C < 0,03 \%$.
- aciers ferritiques : $C < 0,02 \%$.

I.1.4.2.d. Corrosion érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [10]. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables). Elle est très résistante en conditions statiques.

Les moyens pour réduire cette corrosion sont de choisir un matériau plus résistant, d'adapter le dessin de l'installation ou encore d'agir sur le milieu (teneur en oxygène, température, inhibiteurs, etc.).

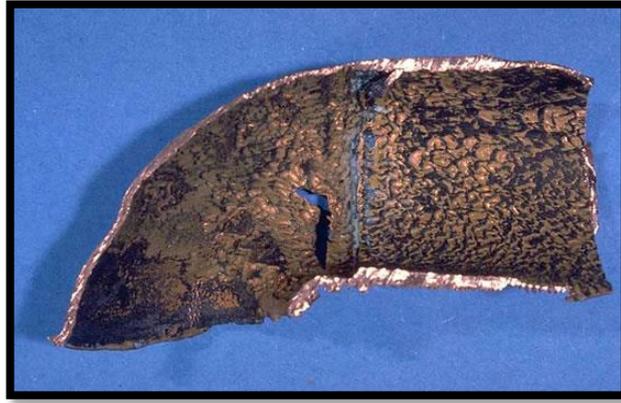


Figure 1.7 : Exemple de la corrosion érosion.

I.1.4.2.e. Corrosion sous contrainte

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [5].

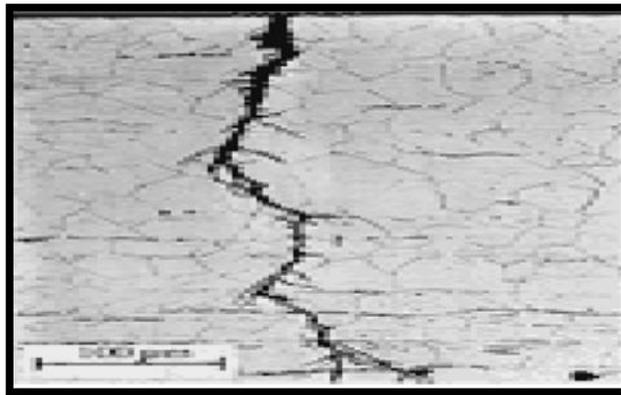


Figure 1.8 : Exemple de la corrosion sous contrainte.

I.1.4.2.f. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est contrairement à la corrosion par piqûres est un phénomène différé qui nécessite un temps d'incubation relativement long. Elle apparaît dans les interstices tels que les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts. Sa propagation est de même nature que celle de la corrosion par piqûre, mais son initiation dépend de mécanismes totalement différents. La morphologie de l'attaque s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur.

Dans la pratique, la corrosion caverneuse est plus difficile à satisfaire que la résistance à la corrosion par piqûres. C'est un type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature, Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile

électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [6].

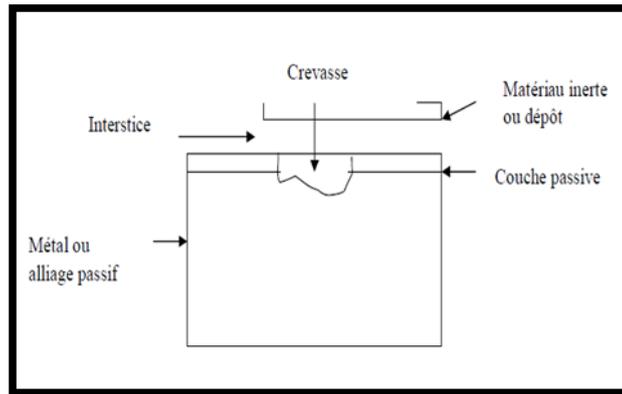


Figure I.9 : corrosion caverneuse.

Partie 2 : Généralité sur les aciers**I.2. Généralités sur les aciers**

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

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

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

I.2.1. Histoire de l'acier

On considère souvent Réaumur comme le fondateur de la sidérurgie scientifique moderne. Il réalise de très nombreuses expériences afin d'améliorer la fabrication de l'acier et publie le résultat de ses observations en 1712.

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

Au XIX^e siècle sont apparues des méthodes de fabrication directe de l'acier sans passer par l'étape fer, avec le procédé Thomas-Gilchrist de déphosphoration des minerais, et les fours Bessemer (Henri Bessemer, 1855 affinages de l'acier par insufflation d'air) et Siemens-Martin. Ces découvertes, permettant la fabrication en masse d'un acier de « qualité » (pour l'époque), participent à la révolution industrielle» [11].

I.2.2. Définition d'un acier

Selon le dictionnaire ROBERT, un acier est un « alliage de fer et de carbone (moins de 1,5%) auquel on donne, par traitement mécanique ou thermique, des propriétés variées (malléabilité, résistance...) ».

Selon la norme NF EN 10020 (qui en juin 1989 a remplacé la norme NF A 02-025), « l'acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant, sa teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et il contient d'autres éléments ; un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte ».

À la lecture de ces deux définitions, on constate que la limite supérieure de la teneur en carbone des alliages Fe-C susceptibles de s'appeler des aciers (par différence avec les fontes) est délicate à préciser. C'est la raison pour laquelle il peut être préférable d'adopter un point de vue plus métallurgique en prenant en compte la différence intervenant lors de la solidification de ces alliages [11].

I.2.3. Les différentes classes d'aciers

Les familles d'aciers sont classées en deux critères :

- La composition chimique : nature et teneur des éléments d'alliage, aciers non alliés ($\leq 1\%$ d'éléments d'alliage), aciers peu alliés (teneur de chaque élément d'alliage $\leq 5\%$), aciers très alliés.
- Les propriétés d'usage ou qualité : aciers de qualité, aciers spéciaux, aciers d'usage général, aciers de construction mécanique, aciers pour appareils à pression, aciers à outils, aciers inoxydables).

C'est ainsi que la norme NF EN 10020 distingue selon des classes de qualité définies dans le Tableau I.1

Tableau I.1 : Les différentes classes d'aciers [11].

Aciers	Non alliés	Alliés
De qualité	Aciers de qualité non alliés	Aciers de qualité alliés
Spéciaux	Aciers spéciaux non alliés	Aciers spéciaux alliés
Inoxydable		Aciers inoxydables

I.2.3.1 : Aciers non alliés et aciers alliés

Pour définir ces 2 classes d'aciers, il faut prendre en compte :

- pour un élément d'alliage autre que Mn, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou 70 % de la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée.

- pour le manganèse, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée (la limite prévue au tableau suivant est alors portée à 1,80 %).

Les limites des teneurs en éléments d'alliage qui séparent le domaine des aciers non alliés du domaine des aciers alliés sont indiquées dans le Tableau (I.2). Un acier est considéré comme allié dès qu'une de ces limites est atteinte.

Tableau I.2 : Les limites des teneurs en éléments d'alliage.

Élément spécifié	Al	B	Cr	Cu	Mn	Mo	Nb (2)	Ni	Si	Ti (2)	V (2)	W	Zr	Autres éléments
Limite %	0,3	0,008	0,3	0,4	1,65 (2)	0,08	0,08	0,3	0,6	0,05	0,1	0,3	0,05	0,05

(1) et (2) lorsque ces éléments sont spécifiés par 2 ou 3 ou 4 la valeur limite de la somme est égale à 70 % de la somme des valeurs individuelles. (3) Si Mn est défini par un maximum la limite est 1,80.

I.2.3.2 Aciers de qualité

Les aciers de qualité sont des aciers pour lesquels il existe, par exemple, des exigences de propriétés spécifiées de ténacité, de grosseur de grain et/ou de formabilité.

A. Aciers de qualité non alliés

Tous les aciers non alliés qui ne sont pas des aciers spéciaux.

A.1 Aciers au carbone pour appareils à pression

Aciers de qualité non alliés (Fe/C ou Fe/C/Mn) auxquels il est demandé de retrouver leur structure d'emploi par normalisation (et éventuellement revenu) après mise en forme à chaud (à l'état austénitique). Ces aciers doivent satisfaire à des exigences particulières relatives à leur résistance à la rupture fragile et, lorsqu'ils sont employés à température supérieure à l'ambiante, à leur limite d'élasticité à chaud et à leur tenue au fluage [11].

A.2 Aciers pour emboutissage et pliage à froid

Aciers de qualité livrés en produits plats auxquels il est demandé de présenter des propriétés particulières de ductilité, d'emboutissage et d'état de surface. En général, les teneurs en éléments interstitiels de ces aciers sont réduites le plus possible (sauf parfois en

phosphore ajouté pour augmenter la limite d'élasticité). Parmi ces aciers, on peut classer les aciers pour emballages, aciers de qualité auxquels, outre l'aptitude à l'emboutissage, on demande une propreté inclusionnaire particulière et, dans certain cas, une protection spécifique contre la corrosion (fer blanc et fer chromé notamment) [11].

B. Aciers de qualité alliés

Aciers qui contiennent des éléments d'alliage mais ne sont pas, en général, destinés à un traitement thermique. Font partie de cette catégorie :

- des aciers à grains fins soudables de construction métallique.
- des aciers pour tôles magnétiques.
- des aciers pour rails, palplanches ou cadres de mine.
- des aciers en produits plats destinés à un formage à froid sévère et contenant des éléments d'affinement du grain tels que B, Nb, Ti, V et/ou Zr.
- des aciers ne contenant comme élément d'alliage que Cu.
- des aciers dits « dual phase » (aciers biphasés ferritiques avec 10 à 35 % de martensite) [11].

I.2.3.3 Les aciers spéciaux

Les aciers spéciaux présentent, par rapport aux aciers de qualité une plus grande pureté, notamment vis-à-vis des inclusions non métalliques. Ils sont généralement destinés à un traitement thermique et se caractérisent par une réponse régulière à ce traitement.

A- Aciers spéciaux non alliés

Font partie de cette catégorie : – des aciers avec garantie de résilience à l'état trempé et revenu ; – les aciers avec garantie de réponse aux traitements thermiques ; – des aciers à teneur faible en inclusions ; – des aciers à teneur en S et P ne dépassant pas 0,020 % à l'analyse sur coulée et 0,025 % à l'analyse sur produit ; – des aciers dont la résilience KV en long à – 50 °C est supérieure à 27 J sur éprouvettes prélevées en long et 16 J sur éprouvettes prélevées en travers ; – des aciers pour réacteurs nucléaires avec $Cu \leq 0,10 \%$, $Co \leq 0,05 \%$ et $V \leq 0,05 \%$; – des aciers ferrito-perlitiques micro-alliés au V et/ou Nb dont la teneur en carbone n'est pas supérieure à 0,25 % ; – des aciers pour armature de précontrainte du béton [11].

B- Aciers spéciaux alliés

Tous les aciers alliés qui ne sont ni des aciers de qualité ni des aciers inoxydables. Font partie de cette catégorie : – les aciers de construction mécanique ; – certains aciers soudables à grains fins pour appareils à pression ; – certains aciers résistant au fluage ; – les aciers pour roulement ; – les aciers à outils et les aciers à coupe rapide ; – des aciers à propriétés physiques spéciales.

I.2.3.4 Aciers inoxydables

On appelle aciers inoxydables des aciers qui résistent à la corrosion atmosphérique et à la corrosion électrochimique. Les aciers inoxydables sont des aciers contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone (pour éviter la précipitation de carbures de chrome). Bien qu'un certain nombre tels que Mo, Cu, Si, Ti, Nb, etc., soient ajoutés pour améliorer la tenue à la corrosion ou les propriétés mécaniques, l'essentiel des propriétés des aciers inoxydables est lié à la connaissance des diagrammes de phases et des diagrammes TRC des alliages ternaires Fe-C-Cr et quaternaires Fe-C-Cr-Ni.

I.2.3.5 Aciers à outils

I.2.3.5.1 Généralités sur les aciers à outils

Ces aciers sont utilisés dans la fabrication d'outils destinés ; soit à la mise en forme d'autres matériaux avec ou sans enlèvement de matière ; soit à la préhension ou au mesurage d'objets. La diversité des problèmes posés dans ces domaines conduit à l'existence d'un très grand nombre de nuances d'aciers à outils [12].

A- Propriétés générales d'emplois

- Dureté la plus élevée possible, permettant une grande résistance aux déformations lors du travail par enfoncement, pénétration ou cisailage.
- Ténacité élevée permettant de supporter des contraintes élevées sans rupture brutale, caractéristique souvent complétée par une bonne résistance aux chocs répétés.

B- Propriétés de mise en œuvre

- Bonne trempabilité afin d'obtenir des duretés homogènes et élevées sur de grandes épaisseurs sans déformation excessives.
- Résistances convenables à la surchauffe, au grossissement de grain, à la décarburation.
- Résistance à l'adoucissement au revenu.
- Bonne usinabilité et bonne aptitude à la rectification [13].

I.2.4. Elaboration de l'acier

Dans l'industrie l'acier est plus utilisé que la fonte, car il possède des propriétés mécaniques relativement bonnes par rapport à ceux de la fonte.

Les procédés de fabrication modernes de l'acier sont assez nombreux. Ils donnent des produits de qualités différentes. La majorité d'entre eux consiste pour affiner la fonte de première fusion à la décarburer dans un premier temps, puis de rétablir par des additions convenables les teneurs de ces éléments au niveau désiré.

L'acier est obtenu dans des fours ou convertisseurs par différentes opérations métallurgiques tels que l'oxydation des différents éléments d'impuretés, décarburation de la fonte et addition d'éléments alliés nécessaire pour améliorer les différentes propriétés.[14]

I.2.4.1. Les matières premières nécessaires pour l'élaboration de l'acier

- ✓ Fonte liquide ou solide (selon le procédé).
- ✓ Ferraille.
- ✓ Additions.
- ✓ Ferro-alliages (alliages de métaux).

I.2.5. Composition chimique de l'acier et Influence des éléments chimiques sur ses propriétés

La composition chimique de l'acier est du fer et le carbone qui en sont les éléments principaux rentrant dans sa composition, un acier ordinaire contient principalement du silicium ; du manganèse, du soufre et du phosphore.[14]

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

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

Partie 3 : Protection contre la corrosion**I.3 Différents moyens de protection contre la corrosion**

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. 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.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes [15] :

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces.
- ✓ Protection électrochimique.
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- ✓ Protection par revêtements.
- ✓ Protection par inhibiteurs.

I.3.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

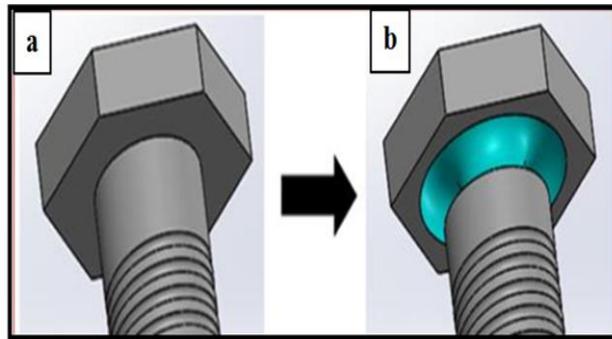
En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante [15]. Les exemples suivants illustrent ces propos :

- **Zones humides** : En industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients pendant la phase de non exploitation. La diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique, pendant les temps morts, est schématisée par une vidange incomplète (a), favorisant la corrosion et une vidange complète (b), diminuant le risque de corrosion [15].



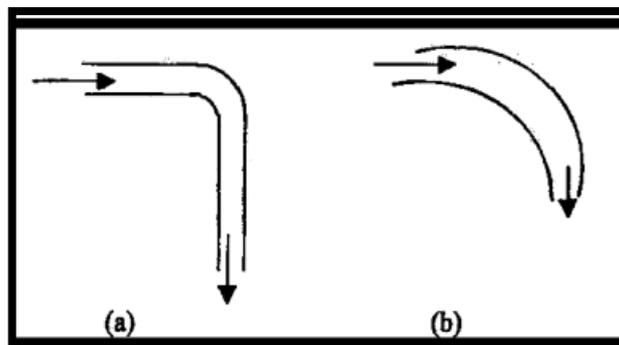
Figure I.10 : Vidange incomplète (a), et complète (b) du récipient.

- **Contraintes** : La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Ainsi annulant la conception des pièces contenant des angles pour éviter la concentration des contraintes telles que la tête d'un boulon dans la figure(I.11).



*Figure I.11 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon :
Contrainte locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b).*

- **Ecoulement des fluides** : Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. Il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieur à 3 fois son diamètre (FigureI.12).



*Figure I.12 : Diminution du risque de corrosion-érosion d'un coude.
Risque plus élevé pour (a) que pour (b).*

I.3.2. Protection électrochimique (active)

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [16] :

- la protection cathodique.
- la protection anodique.

I.3.2.1. Protection cathodique

Ce type de protection repose sur le fait d'abaisser le potentiel de corrosion du métal en imposant un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, soit par un contre-courant d'une cathode de pile électrochimique ou bien apporté d'une source de courant extérieure. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

La protection cathodique est particulièrement utilisée pour protéger les grandes installations de fer telles que les installations pétrolières en mer, les navires, les installations chimiques et les conduites de transport souterraines.

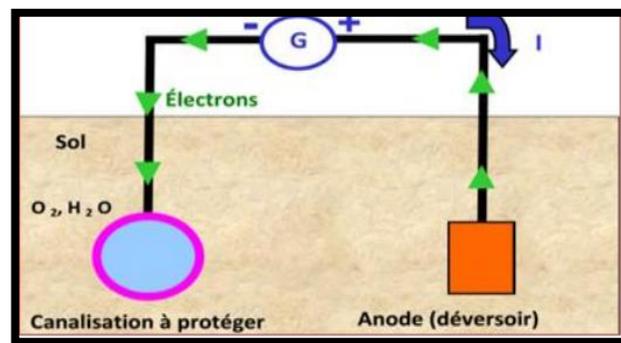


Figure I.13 : Protection cathodique par courant imposé.

I.3.2.2. Protection anodique

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation, (réalisable par intervention d'une action oxydante ou par intervention d'un courant électrique imposé).

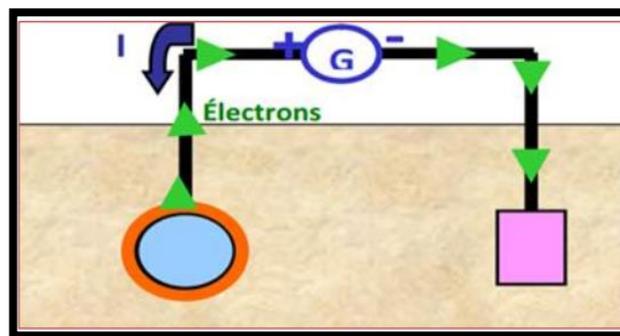


Figure I.14 : Protection anodique par courant imposé

La protection anodique est d'une utilisation beaucoup plus délicate que la protection cathodique et n'est appliquée que dans des cas particuliers (existence d'un domaine passif).

I.3.3. Prévention par un choix judicieux des matériaux

La méthode la plus usuelle de lutte contre la corrosion, quelles que soient ses formes, consiste en un choix de matériaux appropriés [15]. Le choix d'un matériau nécessite la prise en compte de nombreux facteurs :

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

I.3.4. Les Revêtements protecteurs

Le traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à augmenter les propriétés à la surface par dépôt d'une couche très mince appelée revêtement, qui agit comme une barrière physique entre le métal et le milieu agressif afin de limiter l'intensité globale de la corrosion, d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières.

Ce type de revêtement ne fournit pas de protection absolue et définitive en raison des défauts susceptibles de se produire lors de la pose ou au cours de la vie de l'ouvrage. Afin d'être performant, le revêtement appliqué doit répondre à certaines spécifications dont, entre autres, l'adhérence, la bonne résistance à l'impact, le bon isolement électrique et aussi une stabilité durable de sa composition chimique.

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le schéma) [16].

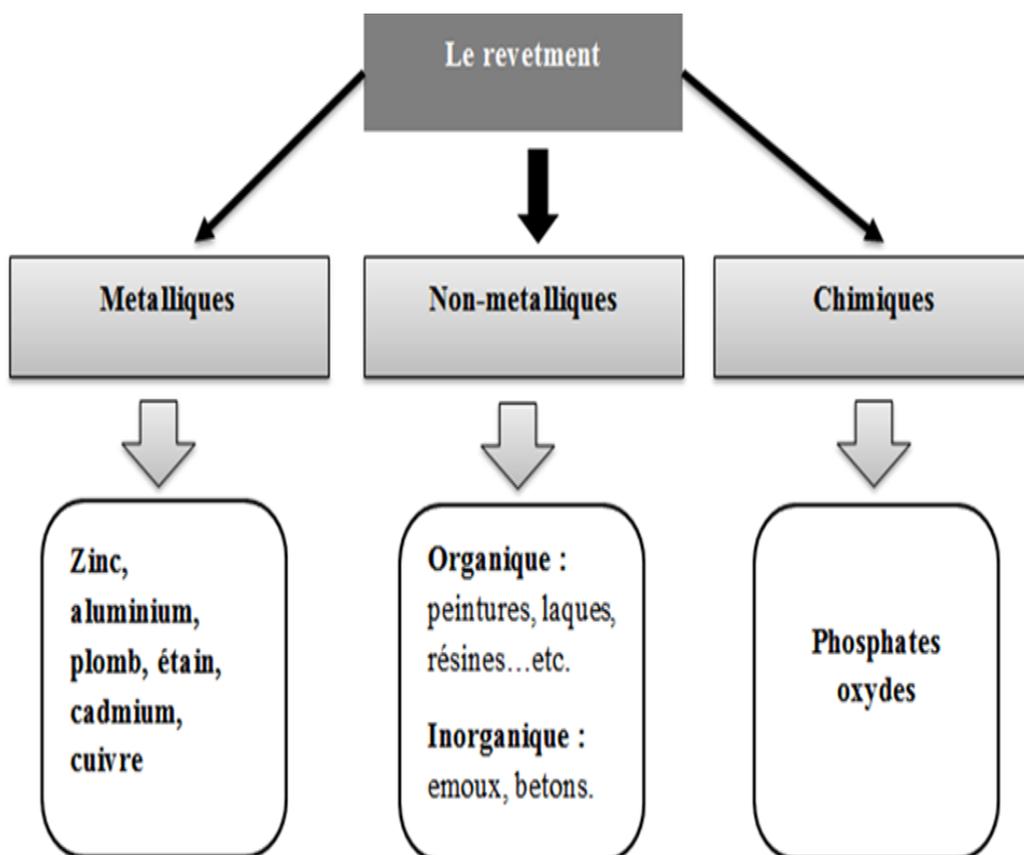


Figure I.15 : Types des revêtements protecteurs.

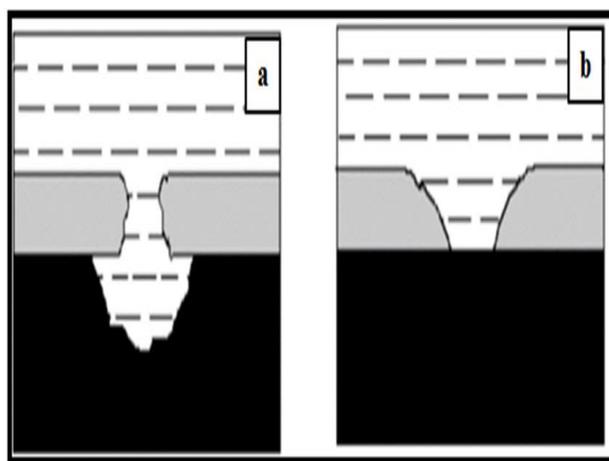


Figure I.16 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

I.3.5. Protection d'inhibition**I.3.5.1. Définition d'inhibiteur**

D'après la norme ISO 8044 l'inhibiteur défini comme :

« Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [17].

Et d'après la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [18].

I.3.5.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [19] :

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

I.3.5.3. Classement des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels et pourraient être classés par la nature chimique organique ou inorganique, le mécanisme d'action en tant qu'anodique, cathodique ou un mélange anodique-cathodique et par adsorption. En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Les inhibiteurs organiques ont à la fois des actions cathodiques et anodiques (adsorption) [20].

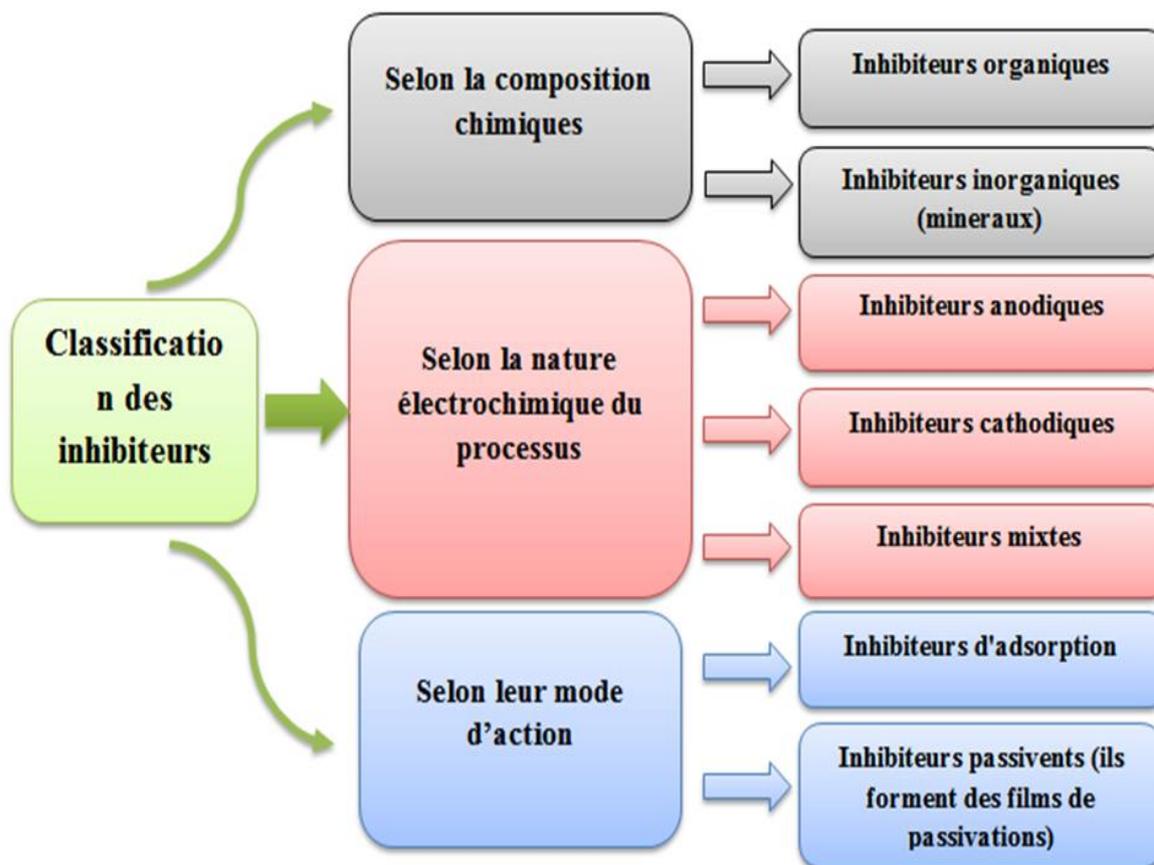


Figure I.17 : Classification des inhibiteurs.

I.3.5.3.1. Classement selon la nature chimique des molécules de l'inhibiteur

Sous ce classement, on regroupe les inhibiteurs inorganiques et organiques :

A. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des composés organiques utilisés comme inhibiteurs, ils agissent comme cathodiques, anodiques ou un ensemble, en tant qu'inhibiteurs cathodiques et anodiques, en règle générale, ils agissent par un processus d'adsorption de surface, désignée comme une filmogène. Naturellement, la présence de molécules présentant une forte affinité pour les composés des surfaces métalliques montrant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque pour l'environnement. Ces inhibiteurs produisent un film protecteur hydrophobe qui adsorbe des molécules sur la surface métallique, ce qui fournit une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte (figure II.1). Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu environnant le métal.

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 (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [20].

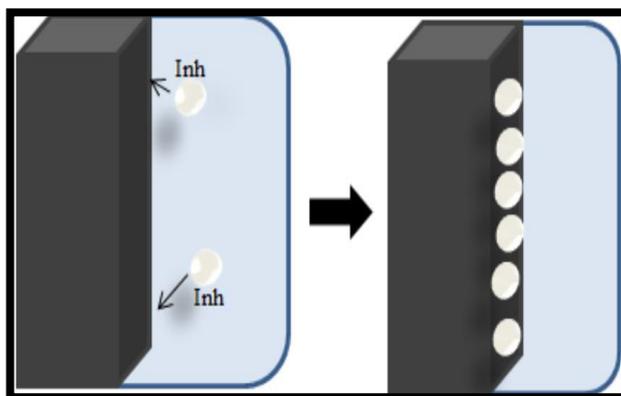


Figure I.18 : Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

B. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [21].

1.3.5.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique ou électrochimique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention dans la structure inter-faciale) [22].

A. Mécanisme d'action électrochimique

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques). L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro-actives (dioxygène, proton,

produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique [23].

On distingue alors : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques, soit les sites cathodiques.

A.1. Inhibiteurs anodiques inorganiques

Sont les inhibiteurs qui forment une couche mince protectrice sur la surface du métal, Ils comportent les agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates. Ces inhibiteurs diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif [24].

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques M^{n+} produites sur l'anode, formant généralement, les hydroxydes insolubles qui se déposent sur la surface du métal en tant que film insoluble et imperméable à l'ion métallique. L'hydrolyse des inhibiteurs se traduit par les ions OH^- .

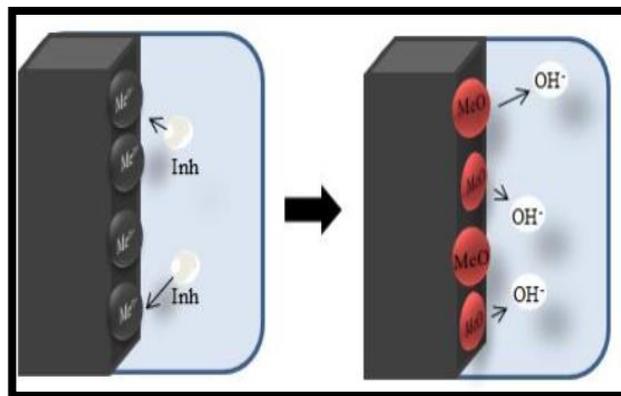


Figure 1.19 : Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et leurs mécanismes d'action.

A.2. Inhibiteurs cathodiques inorganiques

Ils réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger, comprennent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic...etc.

Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique en raison de l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques (Figure II.20). Déposer sur le métal, un film compact et adhérent, limitant le contact métallique avec l'environnement, même si le métal est complètement immergé, ce qui empêche l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, par conséquent, il est beaucoup plus sûr que l'inhibiteur anodique [25].

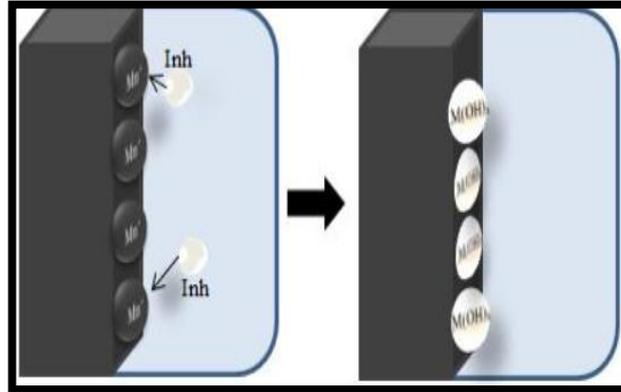


Figure I.20 : Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.

A.3. Inhibiteurs mixtes

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

Par exemple : le mélange nitrate + benzoate, un ortho phosphate + chromate, les poly phosphates + chromate.

B. Mécanisme d'action inter-facial d'inhibition

Ce mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase"[26], Pour cela, le mécanisme d'inhibition est très complexe et

n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs. On distingue l'inhibition par :

B.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [27].

B.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur.

Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [27].

I.3.5.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

- Le taux d'inhibition $\tau = \frac{u_0 - u}{u_0}$, [%] (I.8)

- Le coefficient d'inhibition $\gamma = \frac{u_0}{u}$ (I.9)

Où u_0 : la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur et u : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

La concentration minimale efficace (C_{me}), ne fait pas référence au comportement du système en absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini [28].

I.3.5.5. Domaines d'application

Les domaines d'application d'inhibiteurs sont nombreux et leur classification est selon le type d'inhibiteur utilisé [28] :

- En milieu aqueux : utiliser les inhibiteurs pour milieux acides, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage.
- Dans l'industrie pétrolière : on les ajoute aux fluides de forage.
- La protection des circuits d'eau de refroidissement : employer les inhibiteurs pour milieux neutres.
- La protection anticorrosion des métaux : on utilise les peintures où les inhibiteurs de corrosion.

Les références :

- [1] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux» presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [2] F. Bentiss, « hétérocycles pentaatomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, France (2006).
- [3] Rouibah, K. «mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle".» 2003.
- [4] S. Bensaada. « Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2+Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant $NaCl$, P 145.» Biskra : Université Mohamed Khider, 2013.
- [5] Sabah, Hammiche. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UNE BASE DE SCHIFF VIS-A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER XC48 DANS UN MILIEU ACIDE. Faculté de Sciences et Technologie;FILIÈRE: Génie des Procédés,OPTION : Electrochimie des matériaux: Université Ferhat ABBAS, Sétif 1, 22/06/2014.
- [6] Fontana, M.G. "Corrosion Engineering". New York: Edit. MC GAW-Hill Book, 1986.
- [7] F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas. «"La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", P263.» Paris, (2001).
- [8] D. William, Jr. Callister. « Science et génie des matériaux, pp 505-520.» 2001.
- [9] G. Beranger et H. Mazille. «Corrosion des métaux et alliages, pp 211 . . . » Lavoisier Paris : Hermès Science Publication, 2002.
- [10] L'amoureux, J.J. «Précis de corrosion.» Elsevier Masson, 1994.
- [11] Guy Murry, 2004, Aide-Mémoire Métallurgie, Dunod, Paris.
- [12] À. Cornet, F. Hlawka, 2010, Métallurgie Mécanique, Ellipses, France
- [13] Technique d'ingénieur, M300, 2011
- [14] J.-P. BAILON, J.-M. DORLOT. 2000. Des matériaux. s.l : Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- [15] H.Uhlig. 1970. corrosion et protection. France : Dunod Paris, 1970.
- [16] A.Campa. 1971. Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens. Paris : Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.

- [17] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. 2002. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Paris: Hermès Science Publications, 2002. p. 245.
- [18] Nace Glossary of Corrosion Terms. 1965. 1965, Materials Protection, Vol. 4, p. 79.
- [19] GONZALEZ, Magaly HENRIQUEZ. 2011. thèse de doctorat : Etude d'un traitement.
- [20] Dariva, C.G., Galio, A.F., (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. InTech, Chapter 16, 367-372.
- [21] Kenniche, K., (2014). Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5L X52. Mémoire de Master, Université de Hassiba Ben Bouali de Chlef.
- [22] Ichchou, I., (2011). 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, Université de Tlemcen.
- [23] Fiaud, C., Lemaitre, N., Pebère, N. Inhibiteurs de Corrosion in : Beranger. G., Mazille. H., (2002). Corrosion et anticorrosion. Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 245-266.
- [24] Riggs, O.L., (1973). Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors. C.C. Nathan, Ed. NACE, Houston, 7-27.
- [25] Madora, N., (2011). Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H₂SO₄. Mémoire de Master, Université d'Ouargla.
- [26] Lorbeer, P., Lorenz, W.J., (1980). Electrochim. Acta, 25, 375.
- [27] Bommersbach, P., (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [28] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990.

Chapitre II

Méthodes et procédures
expérimentales.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une description du montage utilisé, nous a permis de fixer une démarche expérimentale et a assuré une bonne reproductibilité des résultats en utilisant les techniques suivantes :

- ✓ Les méthodes électrochimiques stationnaires :
 - Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps $E = f(t)$.
 - Mesures potentiodynamique $i=f(E)$.
- ✓ Les méthodes non-stationnaires (transitoires) :
 - Mesure par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Les techniques d'observation utilisées pour identifier la nature du film adsorbé sur l'acier sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

II.1. Procédures expérimentales

II.1.1. Matériau d'étude

Le matériau étudié est un acier au carbone de type XC48 (C45) fourni sous forme de barres cylindriques laminées de 12 mm de diamètre. Cet acier comme tous les aciers à moyen carbone s'emploie dans la construction mécanique pour une variété de pièces (vilebrequins, bielles, arbre à cames, pignons,...). L'acier XC48 possède une grande résistance par rapport aux aciers de faible carbone mais sa ductilité est plus faible.



Figure II.1 : acier XC48.

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

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC48 en pourcentage massique.

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

II.1.2. Préparation de la surface des échantillons

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

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

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

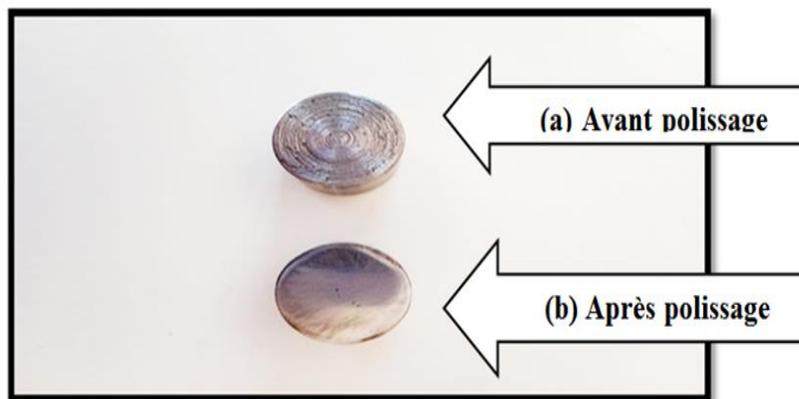


Figure II.2 : (a) la surface avant le polissage ; (b) la surface après le polissage.



Figure II.3 : papier abrasif utilisé.



Figure II.4 : la machine de polissage électrique.

II.1.3. Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur

Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur.

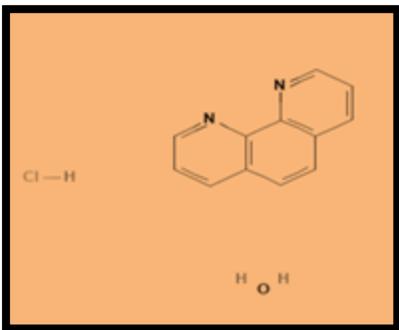
Nom du produit	Orto-Phénanthroline chlorhydrate monohydraté	
Formule moléculaire	C ₁₂ H ₈ N ₂ . HCl. H ₂ O	
Masse moléculaire (g/mol)	234.6	
Masse volumique (g/cm ³)	1,31	
Point de fusion	215 - 220 °C	
Densité (kg/m ³)	370	
Pourcentage de pureté	97%	<p><i>Figure II.7 :</i> cristaux de l'inhibiteur phen</p>
Solubilité	-Dans l'eau : très soluble. -Dans Ethanol, acétone : soluble -Dans Ether de pétrole : insoluble.	
Forme physique	Poudre	
Couleur	Blanc à jaune	

Figure II.5 : Formule chimique de Phen

Figure II.6 : la bouteille de Phen

Figure II.7 :

cristaux de l'inhibiteur phen

II.1.4. Préparation des solutions

II.1.4.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

L'électrolyte est une solution acide (HCl 1M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%, d=1.2) et de l'eau distillée.

II.1.4.2. Préparation des solutions inhibitrices

Afin de préparer notre solution mère, nous introduisons de l'orthophenanthroline (Phen) de masse ($m=0.0469\text{g}$) dans une fiole 100 ml et nous remplissons avec HCl 1M, nous obtenons une solution mère de Phen de concentration 2.10^{-3}M .

A partir de cette solution nous préparons les solutions suivantes (Tableau II.3),
En utilisant la relation de la dilution :

$$C1 V1 = C2.V2 \quad (\text{II.1})$$

Tableau II.3 : La gamme des concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur.

Les solutions	S (mère)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Concentrations	2.10^{-3}	10^{-5}	$5*10^{-5}$	10^{-4}	$2.5*10^{-4}$	$5*10^{-4}$	$7.5*10^{-4}$	10^{-3}

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1.Appareillages

Nos expériences d'impédance électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/Galvanostat de type SP-300 biologic science instrument intégrant un logiciel EC-Lab piloté par un micro-ordinateur.

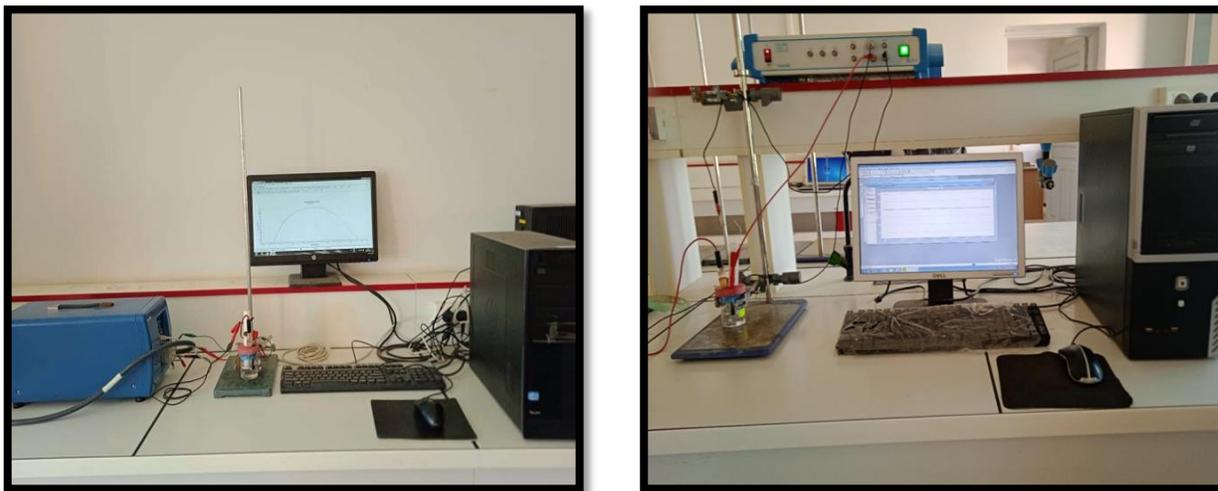


Figure II.8 : montages expérimentaux utilisés dans notre travail.

Les tests de polarisation ont été réalisés à l'aide d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat de type Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur muni d'un logiciel VoltaMaster4.

N.B : Tous les tests électrochimiques menés sont effectués sans agitation, à température ambiante.

II.2.2. Montage électrochimique

Les caractérisations électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes immergées dans un volume de 50 mL de solution corrosive (figure II.9).

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

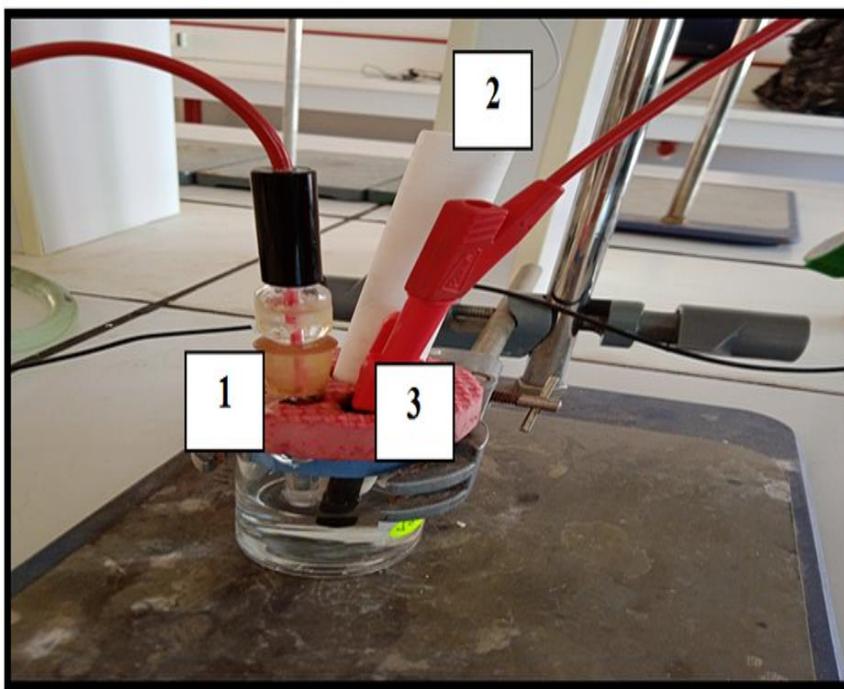
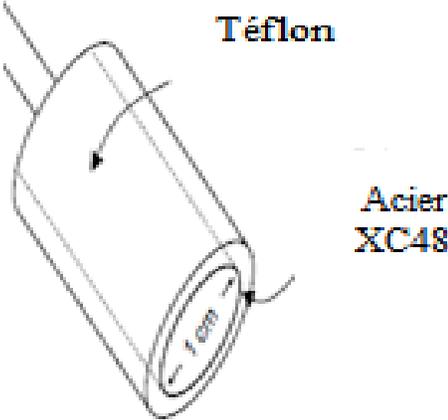


Figure II.9 : Cellule électrochimique à trois électrodes :

1- L'électrode de référence 2- L'électrode de travail 3- L'électrode auxiliaire.

Tableau II.4 : les trois électrodes utilisées.

Type de l'électrode	Photos	Définition
Electrode auxiliaire		L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisé est une tige de graphite. <i>FigureII.10 : Electrode auxiliaire</i>
Electrode de travail		Elle est composée d'un cylindre en acier XC48 de surface active de 1,13 cm ² reliée avec un fil conducteur en cuivre inséré dans un support en téflon. <i>FigureII.11 : Electrode de travail</i>
Electrode de référence (ECS)		elle est constituée par la mise en contact du mercure (Hg) avec le calomel (Hg ₂ Cl ₂ , solide très peu soluble dans l'eau) et une solution de KCl en saturation. <i>Figure II.12 : Electrode de référence</i>

II.3.Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts à savoir les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.3.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion.

II.3.1.1. Mesure du potentiel d'abandon (libre)

Cette technique consiste à mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en fonction du temps et donc le suivi du potentiel libre, encore appelé potentiel de circuit ouvert ou potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction du temps. Cette technique donne ainsi des informations sur la passivation ou la dégradation d'une surface métallique.

Cette méthode consiste à suivre au cours du temps l'évolution du potentiel de l'échantillon plongé dans une solution corrosive. Elle permet de visualiser les phénomènes inter faciaux avant l'établissement de l'équilibre du système échantillon/ électrolyte. [1]

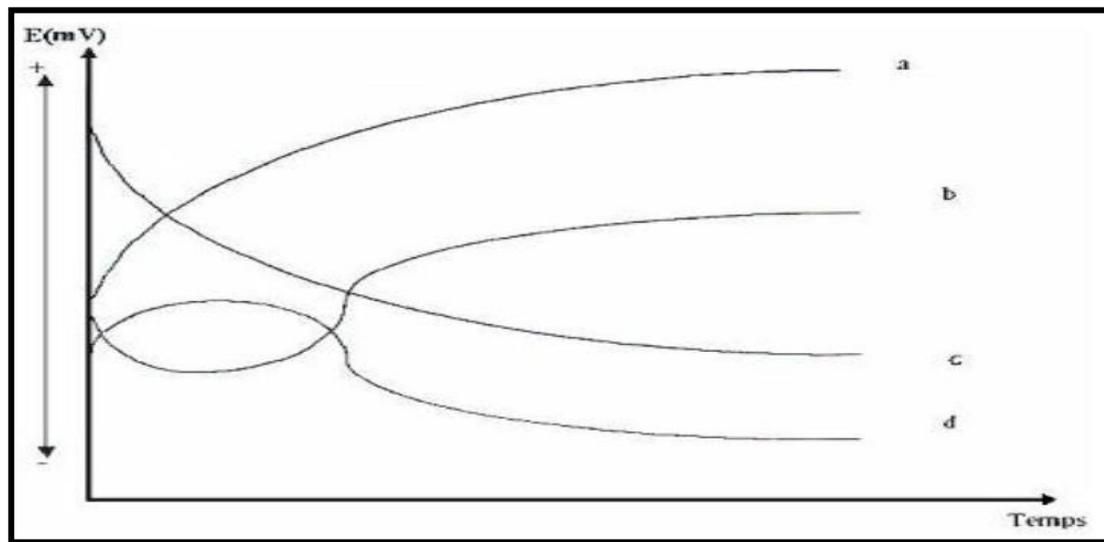


Figure II.13 : principaux types de courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps.

- ✓ Courbe (a) : le potentiel devient plus noble, il y a formation d'un film protecteur dit film de passivité : matériau passif.

- ✓ Courbe (b) : passivation après un début d'attaque.
- ✓ Courbe (c) : le potentiel devient de moins en moins noble : matériau actif.
- ✓ Courbe (d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la dégradation pendant l'immersion en fonction du temps.

II.3.1.2. Courbe de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. [2].

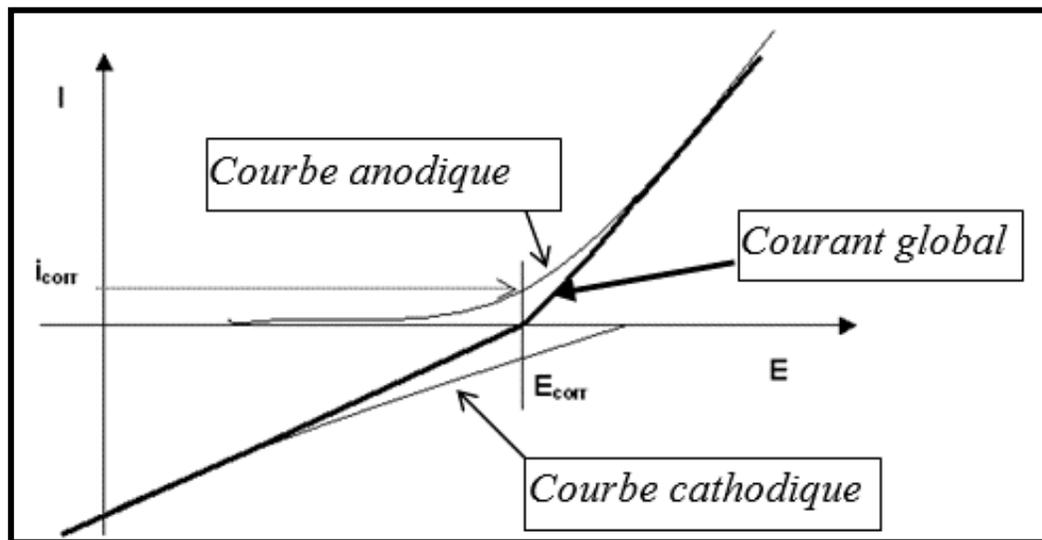


Figure II.14 : Courbe de polarisation.

Les courbes de polarisation sont déterminées par l'application des différentes valeurs de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte corrosif à savoir : la densité de courant de corrosion (I_{corr}), Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La relation de Bütler-Völmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement du couple mixte, constitué par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution [3].

La relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} = \left\{ \exp\left(\frac{2,303\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\eta}{\beta_c}\right) \right\} \quad (II.2)$$

Où

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

I_{corr} le courant de corrosion,

β_a et β_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log(i) = f(E)$; Avec :

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

$$\beta_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha)nF} \quad (II.4)$$

F : la constante de Faraday.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température absolue.

n : le nombre d'électrons transférés.

α : le coefficient de transfert de charge. [4].

II.3.1.2.1. Les droites de Tafel

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. La courbe $\log(i)=f(E)$ qui représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel comporte deux droites dites " droites de Tafel ". La méthode de Tafel n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charge.

Dans le cas des fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure II.15 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

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

$$\log i = a + \frac{\eta}{b} \quad (\text{II.5})$$

L'extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} . Au potentiel de corrosion $\eta=0$, le courant $I=I_{corr}$ et la vitesse de corrosion est donnée par les relations suivantes [5] :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad (\text{II.6}) \quad \text{Ou bien} \quad V_{corr} = \frac{I_{corr} \times M}{F Z D} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

M : la masse moléculaire de métal.

F : la constante de Faraday.

Z : la valence de métal.

D : la densité de métal.

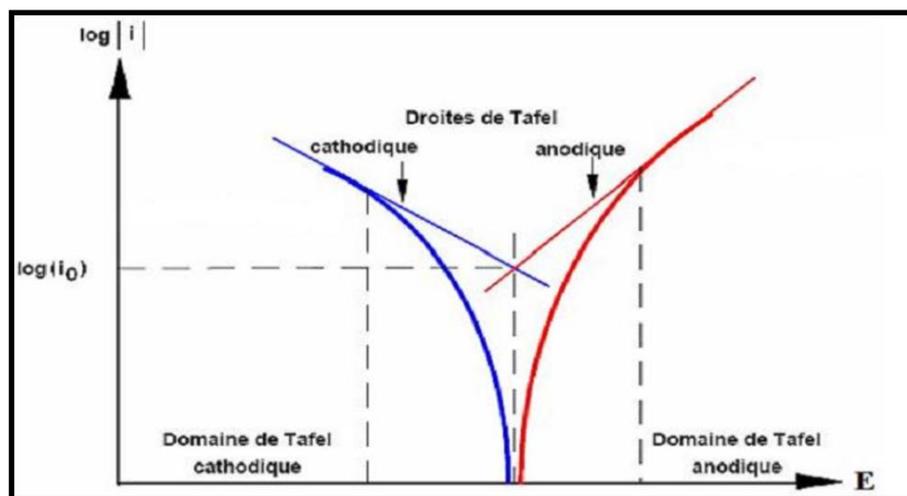


Figure II.15 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière. [6]

II.3.1.2.2. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation (R_p) est calculée à partir du segment linéaire des courbes de polarisation dans la proximité au potentiel de corrosion.

La résistance de polarisation (R_p) peut être calculée à partir de la pente anodique et cathodique de Tafel par la relation :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 I_{\text{corr}} (\beta_c + \beta_a)} \quad (\text{II.8})$$

Cette technique peut être employée pour déterminer le taux de corrosion. L'équation Stern-Geary pour la polarisation linéaire :

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_c + \beta_a)} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

I_{corr} : la densité de courant de corrosion.

β_a et β_c : les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

R_p : la résistance de polarisation.

II.3.2. Les techniques transitoires

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc....

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques et elle permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur dans les études sur les inhibiteurs de corrosion. Tous systèmes physiques ou

chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques (Figure II.15) constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

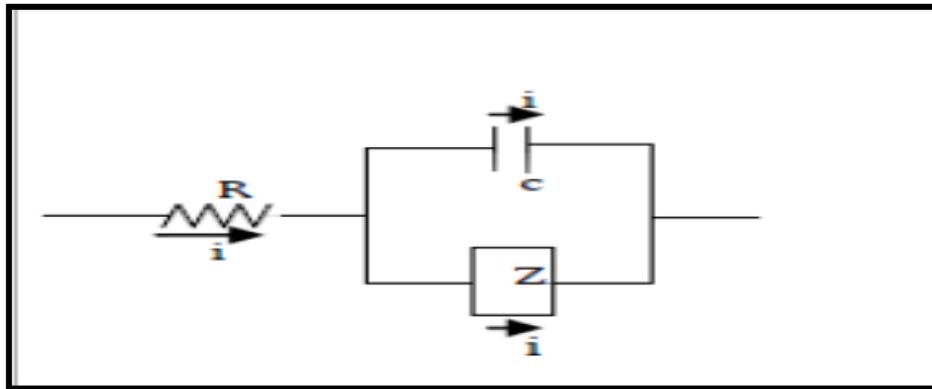


Figure II.16 : Circuit équivalent pour décrire le transfert de charge à une interface électrochimique.

1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. L'analyse en fréquence d'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (Figure II.20) tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [7].

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin (wt) \quad (\text{II.10})$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle θ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin (wt - \theta) \quad (\text{II.11})$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$\mathbf{z} = \frac{\Delta E}{\Delta L} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta L| \exp(j(\omega t - \theta))} = |\mathbf{Z}| \exp(j\theta) \quad (\text{II.12})$$

$|\mathbf{Z}|$ étant le module et θ le déphasage.

L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire.

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}| \exp(j\theta) = \text{Re}(\mathbf{Z}) + j \cdot \text{Im}(\mathbf{Z}) \quad (\text{II.13})$$

- Son module s'écrit alors :

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\text{Re}(\mathbf{Z}))^2 + (\text{Im}(\mathbf{Z}))^2} \quad (\text{II.14})$$

- Son angle de déphasage :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\text{Im}(\mathbf{Z})}{\text{Re}(\mathbf{Z})}\right) \quad (\text{II.15})$$

2. Représentation graphique de l'impédance

L'impédance, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) des ondes de courant et de la tension, peut être représentée dans un diagramme de Nyquist ou de Bode.

- Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$ et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Cette représentation est utilisée par les électriciens, les électro-chimistes préfèrent porter en ordonnée $-\text{Im}(Z)$.
- Dans le plan de Bode, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module. Les électriciens et les automaticiens utilisent $20 \log(|Z(\omega)|)$, en décibels, en fonction de $\log(\omega)$ ou de $\log(f)$. Les électro-chimistes portent $\log(Z(\omega))$ en fonction de $\log(\omega)$ ou de $\log(f)$.

La Figure(II.17) présente un exemple d'impédance mesurée dans le plan de Nyquist, la gamme de fréquence considérée dans cette courbe est de 0,008 Hz à 12400 Hz. Sur la même figure est présenté le diagramme de Bode correspondant.

Dans notre étude, la majorité des représentations est effectuée dans le plan de Nyquist.

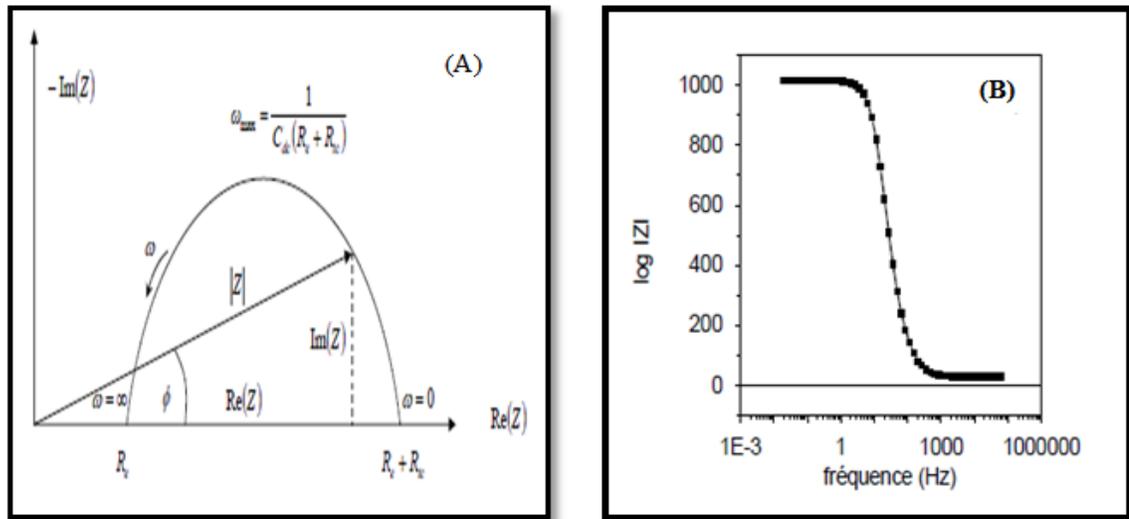


Figure II.17 : (A) Représentation de Nyquist (B) Représentation de Bode.

3. Élément de phase constant

Pour rendre compte de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance on est amené à remplacer la capacité pure du circuit électrique équivalent par une impédance que l'on appelle élément de phase constante (CPE). A titre d'exemple, la figure II-17 illustre la différence que l'on peut observer entre un diagramme d'impédance avec une capacité pure par comparaison avec un diagramme obtenu avec un CPE.

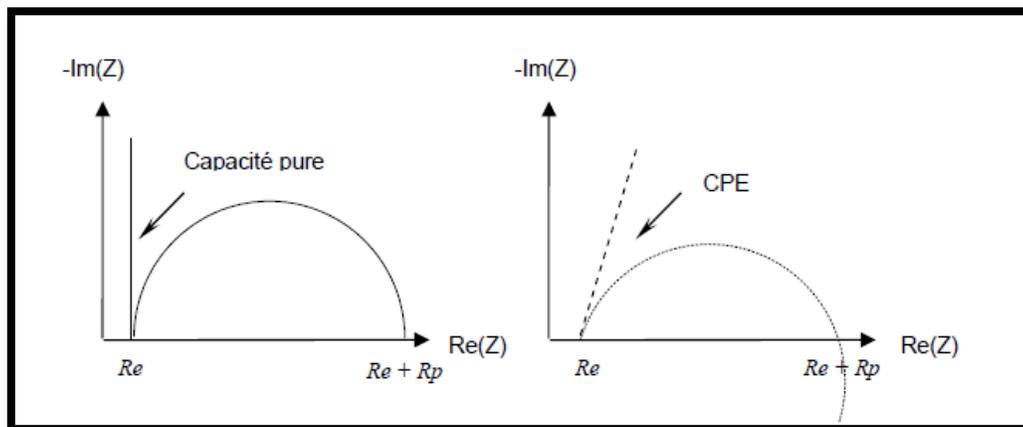


Figure II.18 : Diagramme d'impédance avec a) une capacité pure b) avec un CPE.

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

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^a} = \frac{1}{Q\omega^a \left[\cos\left(\frac{a\pi}{2}\right) + j\sin\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]} \quad (\text{II.16})$$

L'analyse de l'impédance d'une électrode est le plus souvent basée, sur l'hypothèse que le CPE remplace simplement la capacité de double couche C_{dl} dans n'importe quel circuit équivalent, sans avoir de relation avec les autres éléments constitutifs du circuit. Cependant, une telle approche n'est logique que si le comportement CPE est une propriété intrinsèque de la double couche. Cela devient plus discutable si ce comportement est dû à une distribution de densité de courant le long de la surface d'électrode, résultant d'une hétérogénéité de la surface. Ce point sera plus particulièrement discuté lors de l'interprétation des résultats des mesures locales.

Pour une électrode idéalement polarisable, il est possible d'extraire une capacité de double couche à partir de la valeur du CPE déterminé expérimentalement selon Brugg :

$$C_{dl} = Q^{1/(1-a)} R_e^{a/(1-a)} \quad (\text{II.17})$$

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

- $0 < a < 1$: l'impédance passe d'une résistance à une capacité.
- $a = 0,5$: on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [8].

Où R_e est la résistance de l'électrolyte.

II.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'interaction des molécules adsorbées avec la surface de l'électrode. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aident souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ) est définie par la relation suivante [9] :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \quad (\text{II.18})$$

(θ) Est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la substance tensioactive synthétisée. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir :**
$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{II.19})$$

Cette équation indique que les constantes de vitesse des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ , et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

- **Isotherme d'adsorption de Temkin :**
$$KC = \exp(-\theta 2a) \quad (\text{II.20})$$

- **Isotherme d'adsorption de Frumkin :**
$$KC = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-\theta 2a) \quad (\text{II.21})$$

Où

a : une constante d'interaction entre particules adsorbées.

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

C : la concentration de l'inhibiteur.

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

L'adsorption des inhibiteurs peut être décrite par deux types principaux d'interaction : Physisorption et/ou chimisorption [11] : L'une est l'adsorption physique, qui fait intervenir des forces électrostatiques de van der Waals entre des charges ioniques ou dipôles sur les espèces adsorbées et la charge électrique à l'interface acier /solution. La chaleur d'adsorption est faible et donc ce type d'adsorption n'est stable qu'à des températures relativement basses. L'autre est l'adsorption chimique, qui implique le transfert ou le partage de charge des molécules inhibitrices à la surface métallique pour former une liaison de type coordonné. Ce type d'adsorption est connu pour avoir une énergie d'adsorption beaucoup plus forte par rapport aux autres modes d'adsorption. Ainsi, une telle liaison est plus stable à des températures plus élevées.

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité des espèces adsorbées à la surface de l'acier au carbone [10]. Les valeurs d'énergie - 20 kJ / mol ou moins sont généralement négatives associées à l'interaction électrostatique entre les particules chargées et la surface du métal chargé, la décomposition ;

Celles de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un partage de charge ou un transfert des molécules inhibitrices vers la surface métallique pour former une liaison covalente, la chimisorption [10].

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption ont été utilisées pour calculer les changements d'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}) Pour connaître le type d'adsorption via l'équation (II.22).

$$K_{ads} = (1 / 55,5) \exp(-G_{ads} / RT) \quad (II.22)$$

Ou :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55,5 K_{ads}) \quad (II.23)$$

- R : est la constante des gaz (8,314 J/mol.K).
- T : est la température absolue (k).
- La valeur constante 55,5 est la concentration d'eau dans la solution en mol/l.
- G_{ads} : est la constante d'équilibre isoélectrique (l/mol).

II.5. Analyse de surface

II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning ElectronMicroscopie en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.



Figure II.19 : Microscope électronique à balayage (MEB) : JEOL- JSM-7001F.

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode. La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons [11].

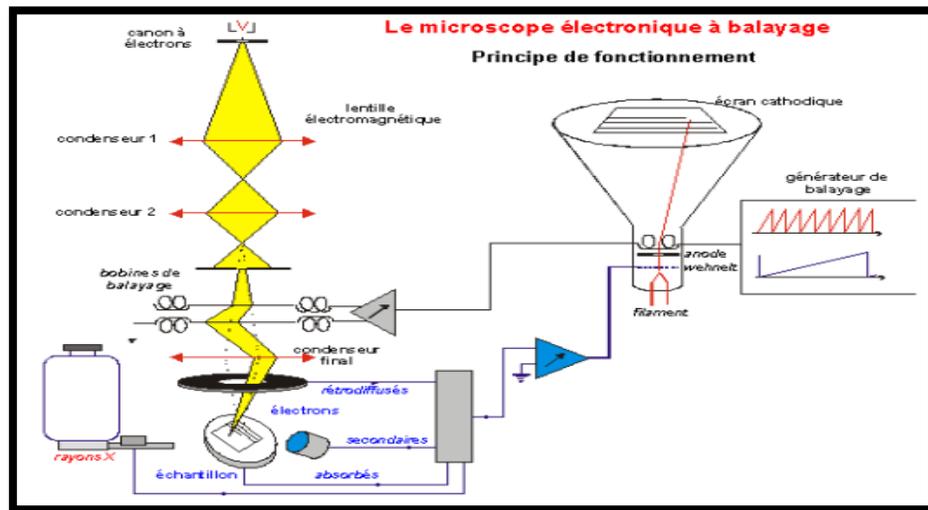


Figure II.20 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

II.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope AFM est un dérivé de microscope STM, il permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires, les fluctuations de la densité électronique donnent naissance à des dipôles instantanés, et les forces de Vander Waals apparaissent [12].

Comme dans le cas du STM, la pointe de l'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique.



Figure II.21 : microscope à force atomique.

II.5.2.1. Principe de fonctionnement de l'AFM

Le point, constituant l'élément essentiel de l'AFM, est monté sur un micro levier appelé souvent cantilever (Figure II.22).

Le déplacement de la pointe sur l'échantillon est assuré par une céramique piézoélectrique et son mouvement fait osciller le cantilever éclairé initialement par un faisceau laser. Le déplacement de cantilever est mesuré optiquement par la détection de réflexion du faisceau laser par un système de photodiode. Le mouvement de la pointe balaie ligne par ligne une zone de surface et une cartographie de la zone explorée est ainsi obtenue.

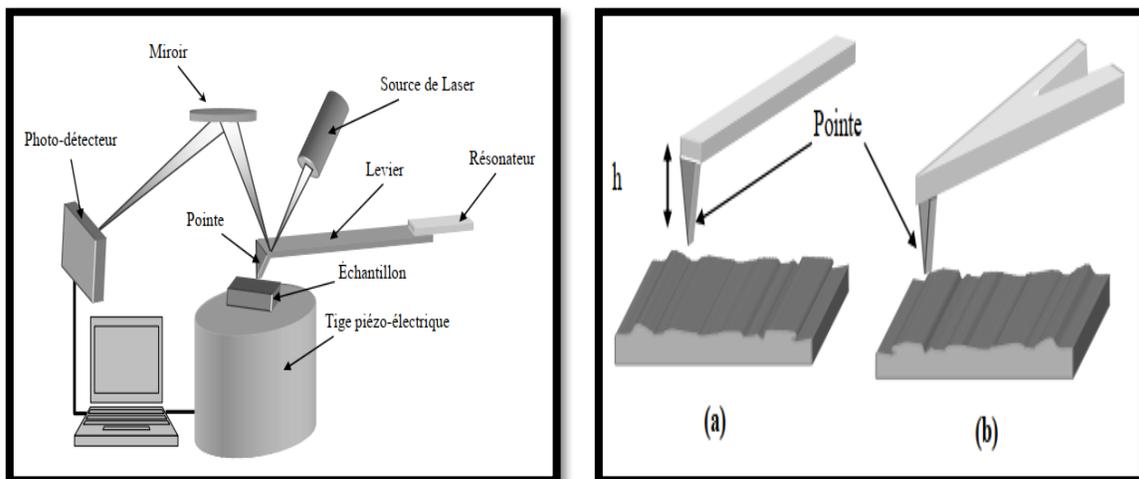


Figure II.22 : schéma simplifié d'un microscope à force atomique et les différentes formes du cantilever. (a) : forme rectangulaire ; (b) : forme de V.

Références bibliographiques

- [1] H. Mazille, G. Beranger, Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes. Paris : Lavoisier, 2002, 405 p. ISBN 2-7462-0466-5.
- [2] Landolt Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traite des matériaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993
- [3] Fl. Bandrabur, Coroziume și tehnologii electrochimice, Rotaprint U.T. Iași, 1998, pp. 110-124.
- [4] J.G.N. Thomas, the Mechanism of Corrosion, In:Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T. (eds.), Corrosion Control, Oxford, UK: Butterworths Heinemann, 1994, pp. 40-65.
- [5] Nada Abdulwali, *Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles*, these de doctorat, Université mohammed V, 2016.
- [6] Helie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry –Val d'Essonne
- [7] I. Epelboin, M. Keddam et H. Takenouti. J. (1972) Appl. Elect. Chem. 2 .71.
- [8] J-P. Diard, B. Gorrec et C. Montella.(1996) Cinétique électrochimique, Hermann.
- [9] D.Asefi, N. M.d Mahmoodi, M. Arami. (2010)Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant, Colloids and Surfaces 183-186.
- [10] Benchadli A. et al. (2018), Journal of Advanced Research in Science and Technology, 834-844.
- [11] O. Belgherbi, « Electrodeposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2020).
- [12] O.Baka, « Dopage électrochimique des oxydes métalliques : Applications aux photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).

Chapitre III

Résultats et discussion.

Introduction

Ce chapitre portera sur l'étude de l'effet inhibiteur de l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée (noté ici Phen) sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) et aux concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M.

Pour cela, nous avons procédé aux techniques suivantes : les méthodes électrochimiques stationnaires (évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps et la polarisation potentiodynamique) et la méthode électrochimique transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Les tests électrochimiques ont été réalisés à 25 °C et sans agitation.

Pour compléter ces méthodes électrochimiques et afin mieux connaître le mécanisme d'inhibition, nous avons utilisé les isothermes d'adsorption ainsi que les méthodes d'analyse de surface : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

III.1 Méthodes électrochimiques

III.1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

III.1.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon

Avant d'étudier le comportement de l'acier XC48 dans HCl à 1M en absence et en présence de Phen aux différentes concentrations, il est important de réaliser le suivi de l'évolution du potentiel d'abandon au cours du temps jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal et dépendent du métal, de la composition de l'électrolyte, etc. L'évolution observée est donnée sur la figure III.1.

La figure III.1 présente l'évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'une électrode d'acier XC48 immergée dans HCl (1M) contenant différentes concentrations de Phen : comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M. D'après les courbes de la **figure III.1**, nous pouvons constater que :

En absence d'inhibiteur, le potentiel à l'abandon montre une valeur initiale de -513 mV puis devient de plus en plus noble pour se stabiliser après 30 min d'immersion à une valeur légèrement supérieure égale à -507 mV/ECS. Cette variation du potentiel traduit la modification de l'interface acier / solution et indique que l'acier est protégé par la formation d'une couche formée des produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu.

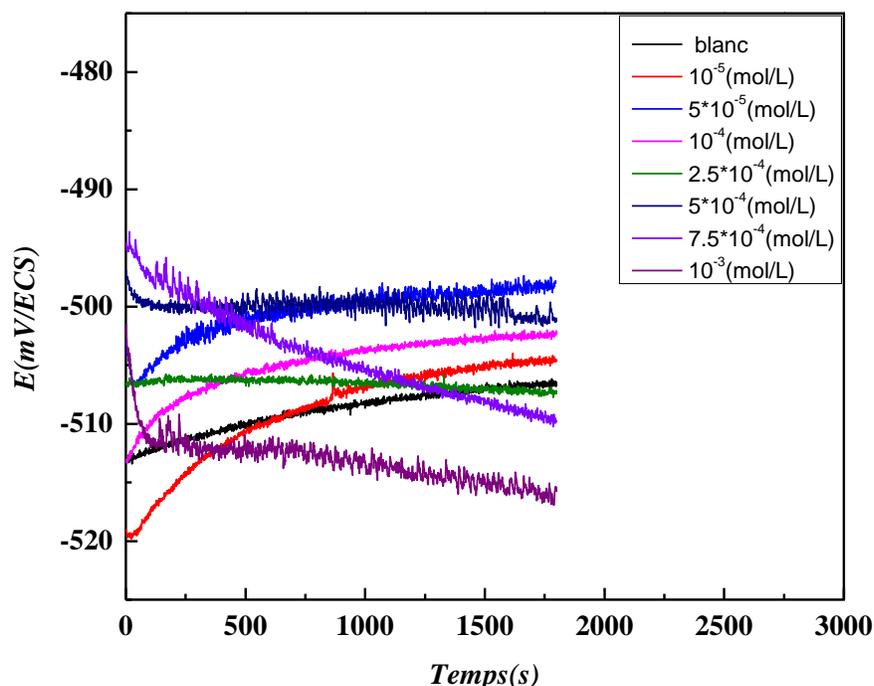


Figure III.1 : Variation du potentiel à l'abandon de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en fonction du temps en absence et en présence de Phen à différentes concentrations.

En présence d'inhibiteur, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est faible indiquant un retard de la corrosion par formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur ajouté en solution. D'un autre côté, le potentiel à l'abandon devient de moins en moins noble pour les deux dernières fortes concentrations étudiées traduisant une diminution de la protection par la couche adsorbée et une attaque continue de l'acier.

Le potentiel à l'abandon varie peu en présence du Phen et de manière non proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur. Sa stabilité est atteinte après une demi-heure d'immersion pour toutes les concentrations.

III.1.1.2. Les courbes de polarisation potentiodynamique

La courbe de polarisation de l'interface (acier/solution) est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte

à savoir : la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (β_a et β_c)... etc.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC48 dans 1M HCl après 30 minutes d'immersion sur une gamme de potentiel comprise entre - 800 et - 200 mV/ECS à une vitesse de balayage de potentiel de 0,5 mV/S en absence et en présence de Phen à différentes concentrations sont présentées respectivement sur les **figures (III.2.a) et (III.2.b)**.

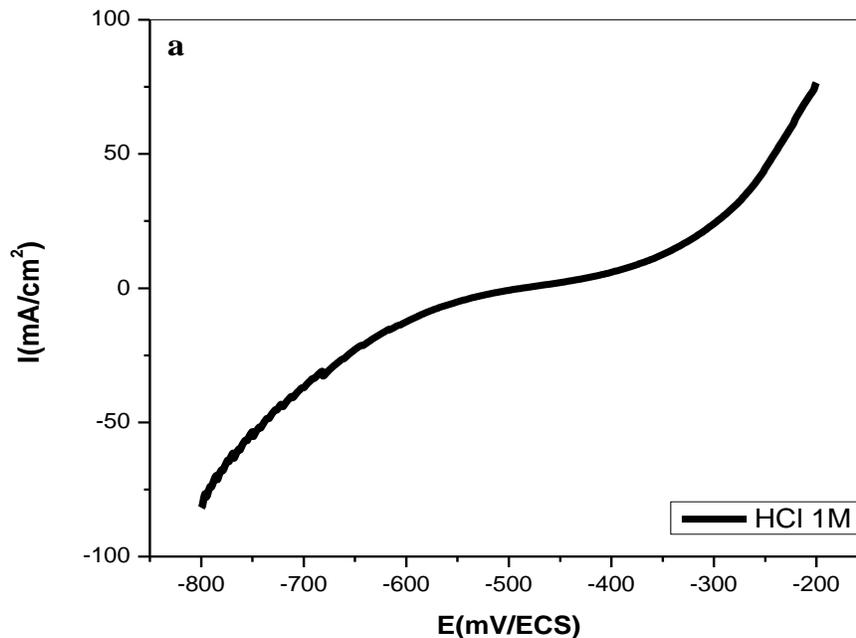


Figure III.2.a : Courbe de polarisation potentiodynamique $I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M.

Ces courbes de polarisation potentiodynamique globale $I = f(E)$ sont constituées de deux parties : anodique et cathodique.

- La partie anodique : le courant positif observé correspond à la réaction d'oxydation du fer.



- La partie cathodique : le courant négatif observé correspond à la réaction de réduction des protons de la solution acide.



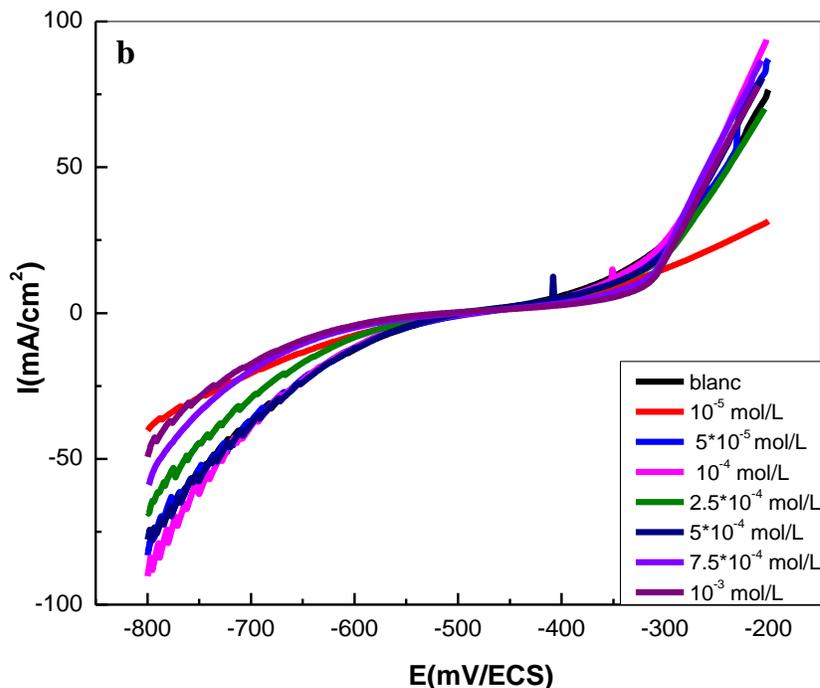


Figure III.2.b : Courbes de polarisation potentiodynamique $I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phénol à différentes concentrations.

III.1.1.3. Les droites de Tafel

En exploitant les courbes de polarisation potentiodynamique présentées dans la figure précédente, nous avons tracé les droites anodique et cathodique de Tafel, à partir desquelles, on obtient les pentes de Tafel (β_a et β_c) et un ensemble de points d'intersection correspondant chacun à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (I_{corr}).

Les figures III.3.a et III.3.b rassemblent les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec l'addition de Phénol à différents concentrations. Ces courbes de polarisation potentiodynamique globale $\log I = f(E)$ sont constituées de deux branches : anodique et cathodique.

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



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



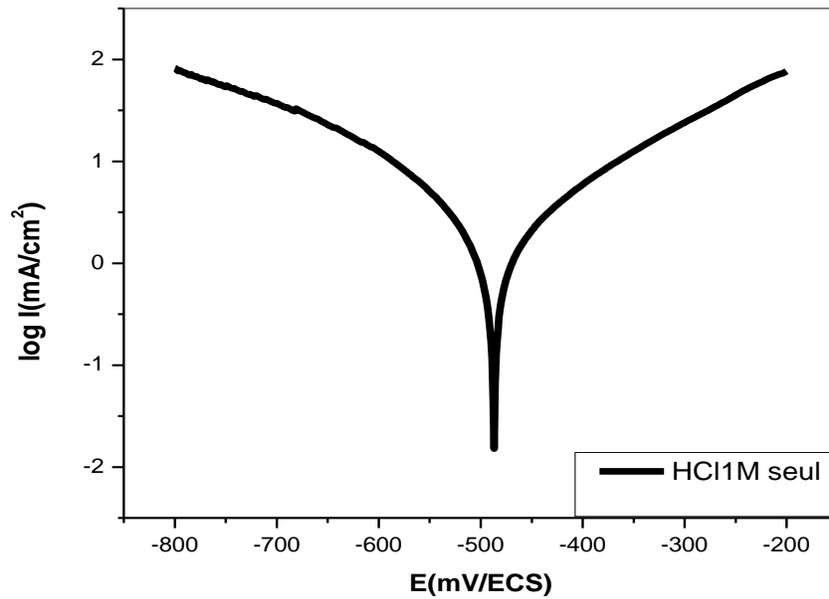


Figure III.3.a : Courbe de polarisation potentiodynamique $\log I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl (1M).

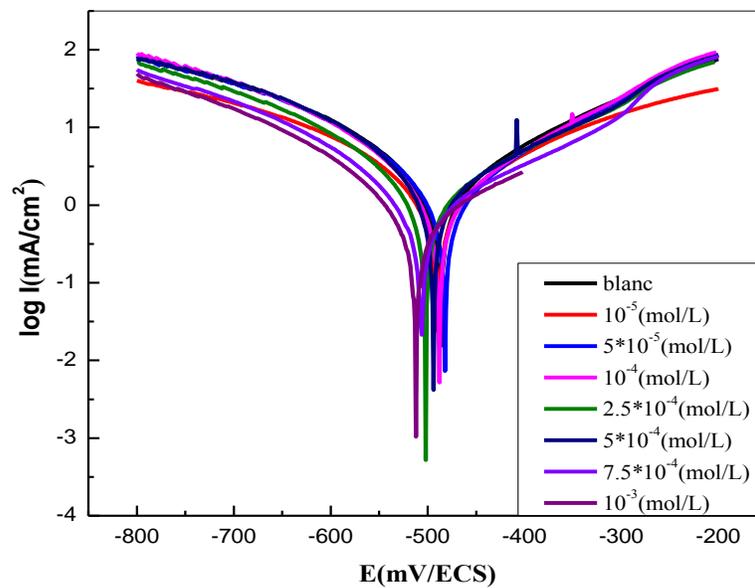


Figure III.3.b : Courbes de polarisation potentiodynamique $\log I = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes de polarisation, en absence et en présence de Phen, ainsi que les efficacités inhibitrices calculées en utilisant l'équation (III.5) sont représentés dans le tableau III.1.

$$EI(\%) = \frac{I_{\text{corr}}(\text{HCl}) - (I_{\text{corr}}(\text{HCl} + \text{inh}))}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{(III.5)}$$

Où : $I_{\text{corr}}(\text{HCl})$ et $I_{\text{corr}}(\text{HCl} + \text{inh})$ sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

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

C_{inh} (mol/L)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	β_a (mV/décade)	$-\beta_c$ (mV/décade)	EI_{Tafel} (%)
0	-483.2	1926.60	165.8	144.7	-
0.00001	-487.5	1620.61	189	167.2	15.88
0.00005	-478.4	1538.05	150.6	136.1	20.16
0.0001	-482.2	1434.79	146.5	129	25.52
0.00025	-482.2	1103.95	152.8	150.2	42.69
0.0005	-488.2	1031.56	85	132	46.45
0.00075	-485.4	845.69	144.2	149.2	56.10
0.001	-470.3	804.96	148.8	179.3	58.21

D'après les résultats obtenus résumés au tableau III.1 et illustrés sur les figures suivantes nous pouvons conclure que :

- Le courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) seul montre une valeur initiale élevée de $1926 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les valeurs I_{corr} de l'acier XC48 dans HCl (1M) avec l'ajout d'inhibiteur sont inférieures à celle trouvée sans inhibiteur et diminuent jusqu'à la concentration 10^{-3} (mol/L) de Phen (Figure III.4) indiquant une diminution de la vitesse de corrosion due à la

présence de l'inhibiteur en solution. Cette diminution est attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de XC48 et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif.

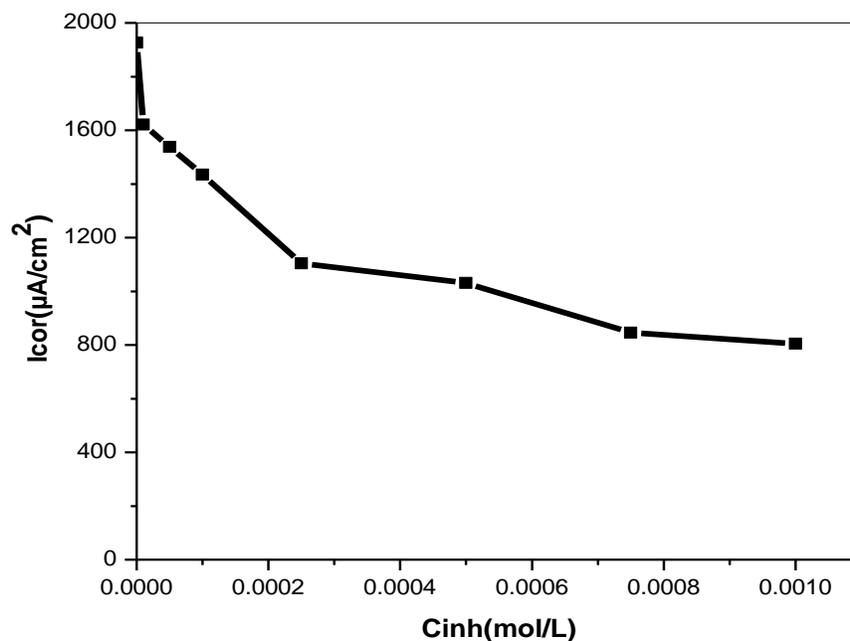


Figure III.4 : Variation du courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations.

- La variation de l'efficacité inhibitrice du Phen (EI%) en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M est illustrée sur la figure III.5. L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à sa valeur maximale de 58.21% pour une concentration de Phen 10^{-3} M indiquant une diminution de la vitesse de corrosion. Cette augmentation est attribuée à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface d'acier par les molécules de Phen adsorbées sur la surface du métal.
- La figure III.6 montre la variation du potentiel de corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations. La présence de Phen provoque un faible déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) et confirme les remarques similaires faites sur le potentiel à l'abondant (Figure III.1). A partir des observations ci-dessus, nous pouvons conclure que Phen se comporte comme un inhibiteur mixte.

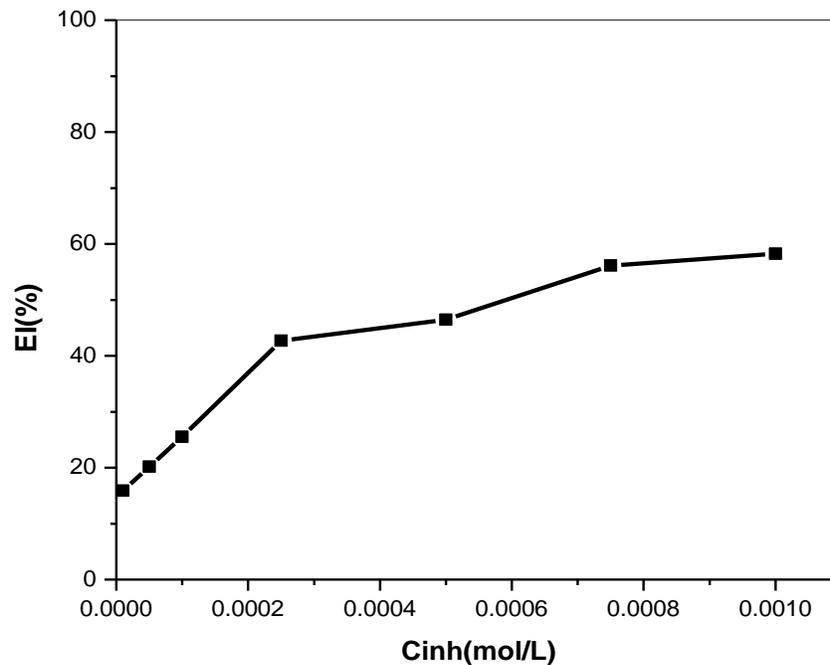


Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de Phen sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la polarisation.

Dans leurs travaux, A.Saxena et al. [1] et R. Haldhar et al. [2] ont utilisé le déplacement du potentiel de corrosion observé en présence d'inhibiteur par rapport à celui en absence d'inhibiteur pour déterminer le type de l'inhibiteur :

$$\Delta E = E_{\text{corr inh}} - E_{\text{corr}} \quad (\text{III.6})$$

- Si ce déplacement est supérieur à $|85|$ mV, l'inhibiteur est considéré comme cathodique ou anodique.
- Si ce déplacement est inférieur à $|85|$ mV, l'inhibiteur est considéré comme mixte.

Dans notre étude et d'après les résultats obtenus présentés dans le tableau (III.1) et la figure (III.6), le déplacement maximal observé est $\Delta E=13$ mV, ce qui confirme bien que Phen est un inhibiteur mixte.

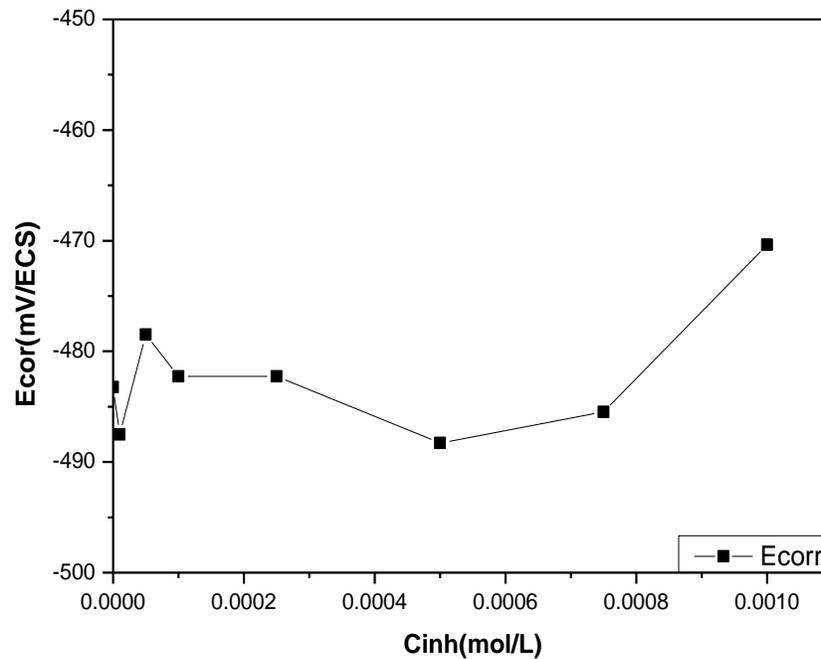


Figure III.6 : Variation du potentiel de Corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en fonction du temps en absence et en présence de Phen à différentes concentrations.

III.1.2. Méthode électrochimique transitoire (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) est aujourd'hui très largement utilisée dans l'étude de la corrosion des métaux et plus particulièrement, dans l'étude des propriétés électrochimiques comme la résistance de polarisation R_p et la densité de courant de corrosion I_{corr} ,...

Les mesures d'impédance ont été effectuées après 30 minutes d'immersion en milieu HCl 1M. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV avec des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

III.1.2.1. Suivi de la corrosion en milieu acide HCl

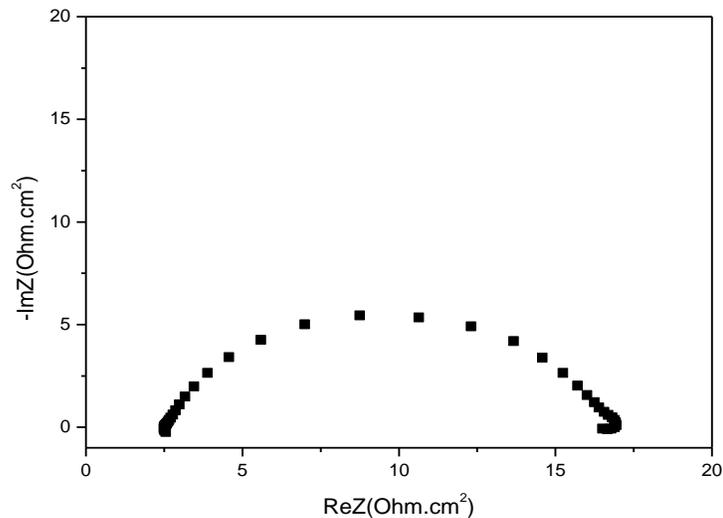


Figure III.7 : Courbe de Nyquist d'une électrode d'acier XC48 dans HCl (1 M).

La courbe de Nyquist de la Figure III.7 a été obtenue sur une électrode d'acier XC48 polarisée au potentiel de corrosion dans une solution HCl 1M. Le diamètre du demi-cercle correspond à la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion de l'acier en contact de la solution corrosive et est inversement proportionnel à la densité courant de corrosion. Le point le plus élevé du demi-cercle permet de calculer la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte.

III.1.2.2. Suivi de la corrosion en présence d'inhibiteur de Phen

Les mesures d'impédance ont été aussi réalisées en présence de l'inhibiteur Phen à des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} M dans HCl (1M). Les résultats obtenus sont représentés sur des diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist.

Les courbes de Nyquist de la Figure III.8 ont été obtenues sur une électrode d'acier XC48 polarisée au potentiel de corrosion dans une solution HCl (1M) en absence et en présence de l'inhibiteur Phen. Nous pouvons noter que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente le diamètre du demi-cercle de la boucle de Nyquist, ce qui indique clairement que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion de l'acier étudié.

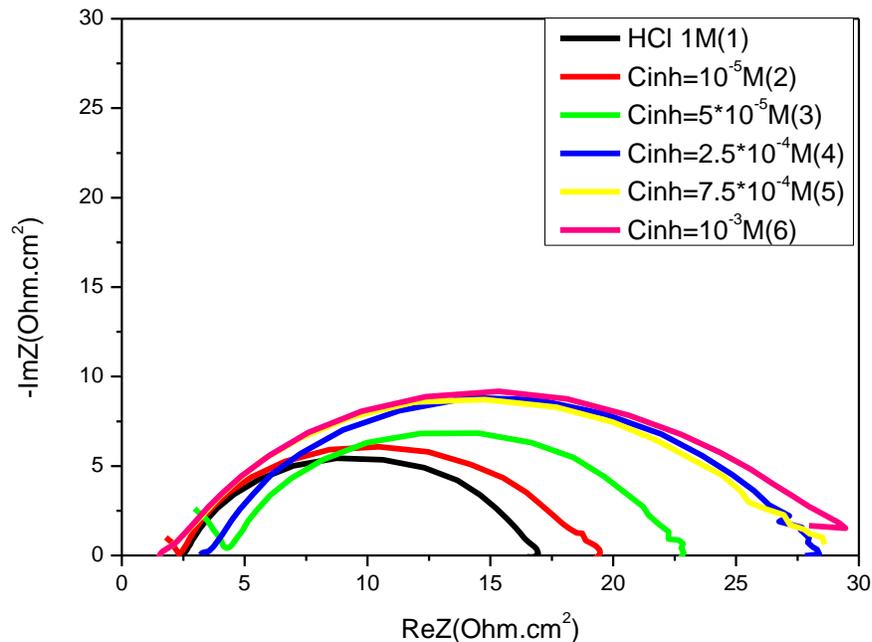


Figure III.8 : Courbes de Nyquist d'une électrode de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de l'inhibiteur Phen.

III.1.2.3. Modélisation et paramètres de l'interface

Les courbes de Nyquist de la Figure (III.8) montrent la présence d'une seule boucle capacitive caractérisée par un demi-cercle plus ou moins aplati correspondant à un processus de transfert de charge lié aux réactions de corrosion se produisant à l'interface acier/électrolyte [3]. Ce mécanisme peut être modélisé par un circuit électrique équivalent (CEE) caractérisé par une seule constante de temps (R, CPE) (figure III.9).

Le circuit CEE proposé comprend une résistance R_e associée à la résistance de l'électrolyte, une résistance R_{tc} associée à la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion en parallèle à un élément à phase constant (CPE) qui permet de rendre compte du caractère non idéal de la double couche électrochimique de l'interface acier/solution. Ce type de circuit est généralement interprété comme nécessaire pour une bonne description du transfert de charge sur une surface hétérogène.

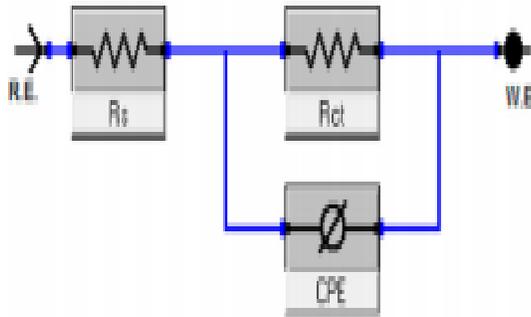


Figure III.9 : Circuit électrique équivalent en absence ou en présence d'inhibiteur Phen.

Les paramètres de SIE de l'acier XC48 immergé dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de Phen sont résumés dans le tableau III.2.

- Les valeurs de l'efficacité d'inhibition EI% ont été obtenues à partir des données de Rct en utilisant l'équation :

$$EI_{SIE} \% = \frac{(R_{tcHCl})^{-1} - (R_{tc(HCl+inh)})^{-1}}{(R_{tcHCl})^{-1}} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

- La résistance de transfert de charge Rtc et la capacité Cdl ont été déduites de la simulation des diagrammes d'impédance correspondants issus du CEE.

La résistance de transfert de charge est considérée comme un paramètre clé pour l'évaluation des performances de protection d'un l'inhibiteur contre la corrosion de l'acier. Elle renseigne sur la faculté de cet inhibiteur à entraver la pénétration des espèces corrosives.

- La figure (III.10) présente l'évolution de la résistance de transfert de charge de la réaction de dissolution de l'acier XC48 en fonction de la concentration de Phen. Nous pouvons observer que la Rtc croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'augmentation de la (R_{tc}) confirme un pouvoir adsorbant protecteur satisfaisant au niveau de la surface d'électrode de travail qui diminue la vitesse de la réaction de corrosion.

Tableau III.2 : Paramètres de SIE de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de Phen.

Cinh M	Re Ohm.cm ²	Q (F.s ^(a⁻¹)) 10 ³	A	Cdc F*10 ⁴	Rtc Ohm.cm ²	EI %
0	2.5	1.78	0.8174	7.84	14.28	
0.00001	2.2	2.26	0.7754	8.78	16.96	15.80
0.00005	3.9	1.58	0.7791	5.83	18.75	23.84
0.00025	3.4	2.45	0.7712	10.7	24.83	42.49
0.00075	1.6	2.27	0.7241	7.77	26.32	45.74
0.001	1.6	2.24	0.7205	7.63	27.91	48.84

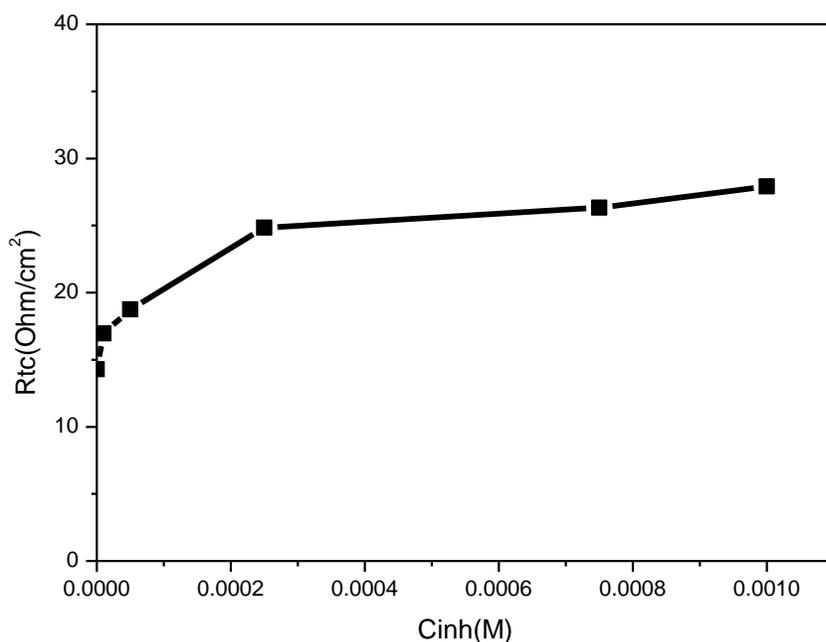


Figure III.10 : Variation de la résistance de transfert de charge (Rtc) de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence de Phen à différentes concentrations.

- La figure (III.11) présente la variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion du XC48 de Phen EI% en fonction de sa concentration et montre une augmentation de l'efficacité de protection avec la concentration de l'inhibiteur qui atteint ainsi une valeur maximale de 48.84% pour une concentration de Phen 10⁻³M. Cette valeur est attribuée à l'adsorption de

l'inhibiteur et la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier XC48 en milieu corrosif.

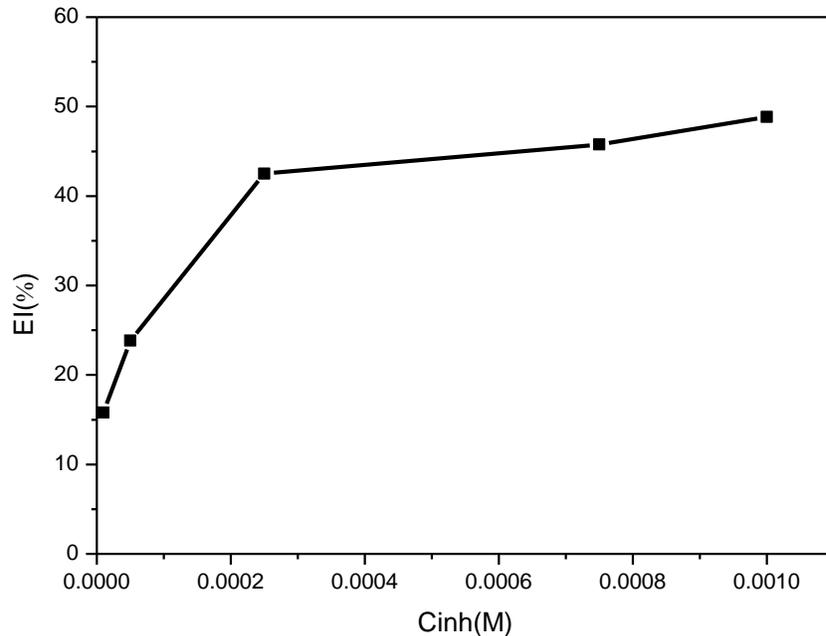


Figure III.11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de Phen sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE.

III.2. Isothermes d'adsorption

Généralement, le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que : la caractéristique électronique des molécules formant l'adsorbant, la composition chimique de la solution, la nature de la surface du métal, la température de la réaction et du potentiel électrochimique à l'interface (métal/solution). L'adsorption exige l'existence des forces attractives entre l'adsorbant (surface métallique) et l'adsorbat (inhibiteur), selon la nature de ces forces, l'adsorption est physisorbée ou chimisorbée [4,5].

L'action d'un inhibiteur dans l'acide est supposée être en raison de son adsorption à l'interface acier/solution [6]. Son adsorption se produit selon différentes isothermes d'adsorption telle que Langmuir obtenue selon l'équation suivante :

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K} \quad (\text{III.8})$$

K : constante d'équilibre de la réaction d'adsorption-désorption de l'inhibiteur.

θ : taux de recouvrement relatif à chaque concentration d'inhibiteur.

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de Phen, les valeurs du taux de recouvrement θ , ont été calculées à partir des efficacités inhibitrices obtenues des tracés de Tafel et de la SIE.

- La fraction de recouvrement θ de Tafel (polarisation) est calculée par l'équation :

$$\theta = \frac{I_{corr(HCl)} - (I_{corr(HCl+inh)})}{I_{corr(HCl)}} \quad (III.9)$$

Tableau III.3 : valeurs pour l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 obtenue à partir de la polarisation (Tafel) selon l'isotherme de Langmuir.

C _{inh} (mol/L)	θ (mol/L)	C/ θ (mol/L)
0	--	--
0.00001	0,1588	6.30E-05
0.00005	0,2016	2.48E-04
0.0001	0,2552	3.92E-04
0.00025	0,4269	5.85E-04
0.0005	0,4645	1.08E-03
0.00075	0,5610	1.34E-03
0.001	0,5821	1.72E-03

- La fraction de recouvrement θ de la SIE (impédance) est calculée par l'équation :

$$\theta = \frac{(R_{tcHCl})^{-1} - (R_{tc(HCl+inh)})^{-1}}{(R_{tcHCl})^{-1}} \quad (III.10)$$

Tableau III.4 : valeurs pour l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 obtenue à partir de la SIE selon l'isotherme de Langmuir.

C (mol/L)	θ	C/ θ (mol/L)
0	--	--
0.00001	0,1580	6.33E-05
0.00005	0,2384	2.10E-04
0.00025	0,4249	5.88E-04
0.00075	0,4574	1.64E-03
0.001	0,4884	2.05E-03

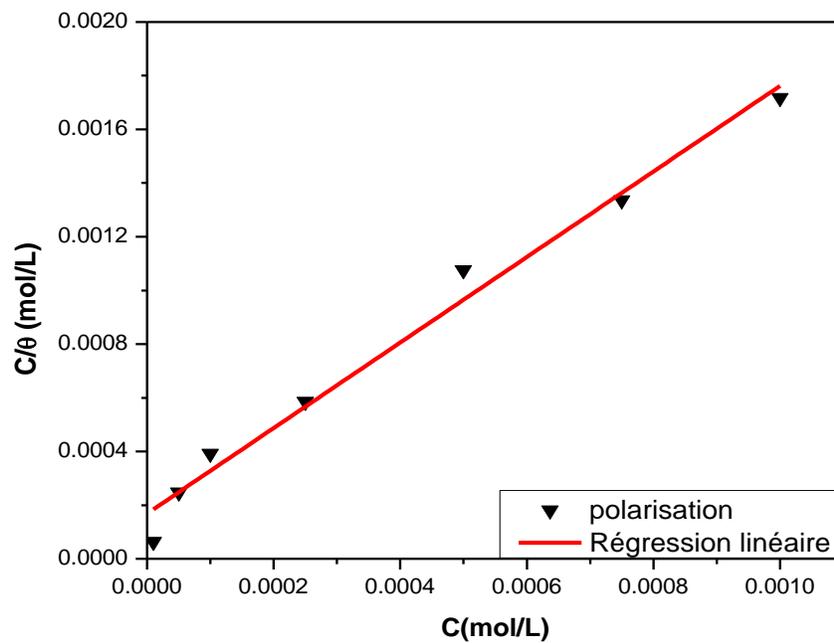


Figure III.12 : isothermes de Langmuir de la polarisation linéaire.

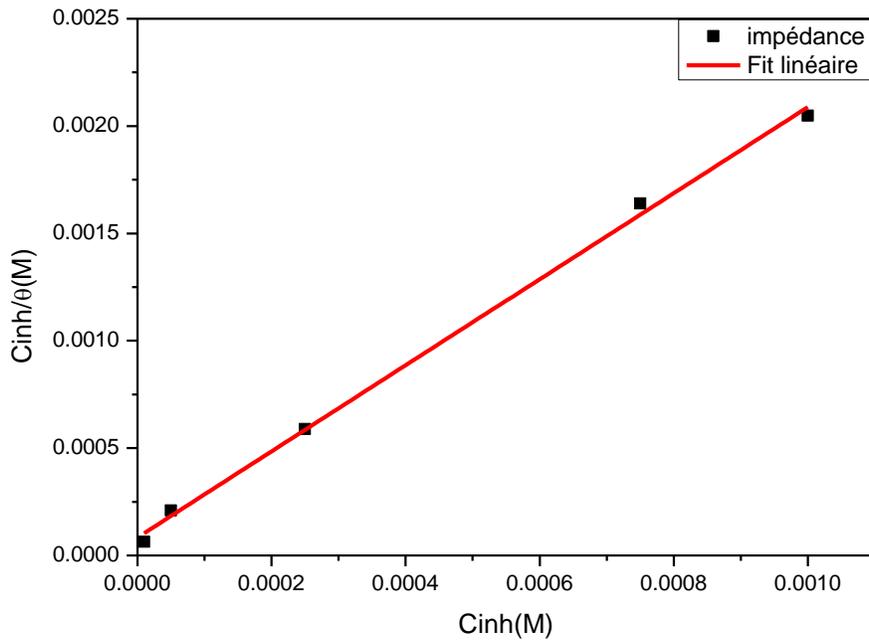


Figure III.13 : isotherme de Langmuir de la SIE.

Les tracés de $\frac{c}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C) donnent des lignes droites avec un coefficient de détermination R^2 très proche de l'unité (Figures III.12 et III.13). Ce résultat indique que l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme de Langmuir [7].

Tableau III.5 : Tableau des paramètres de régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir.

Méthode	R^2	Pente	Ordonné à l'origine	K_{ads}	ΔG°_{ads} (J/mol.K)
Polarisation	0.98	1.59341	1.68357E-4	5.94E+03	-31.5E+03
SIE	0.99	2.00483	8.37355E-5	1.19E+04	-33.2E+03

- L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) a été calculée à partir de l'isotherme de Langmuir selon l'équation suivante [6] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (III.11)$$

Où

K : la constante d'équilibre adsorption/ désorption.

R : la constante universelle de gaz.

T : la température thermodynamique.

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

Les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues par la polarisation et l'impédance sont calculées à partir de l'équation III.9 et sont -31.5 et -33,2 KJ.mol⁻¹ respectivement. Ces valeurs sont très proches et sont inférieures à - 40 kJ/mole. Elles indiquent que l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 en milieu HCl 1 M est de type chimique (chimisorption) et 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.

En résumé, l'analyse des résultats obtenus par les méthodes électrochimiques montrent clairement que notre inhibiteur Phen est un inhibiteur mixte et possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M.

III.3. Analyse de surface

III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface de l'acier au carbone utilisé dans notre étude par microscopie électronique à balayage (MEB). Les micrographies obtenues de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion à 25°C dans 1M HCl en absence et en présence de Phen à 10⁻³ M sont représentées respectivement dans les figures III.14a, b, c et d.

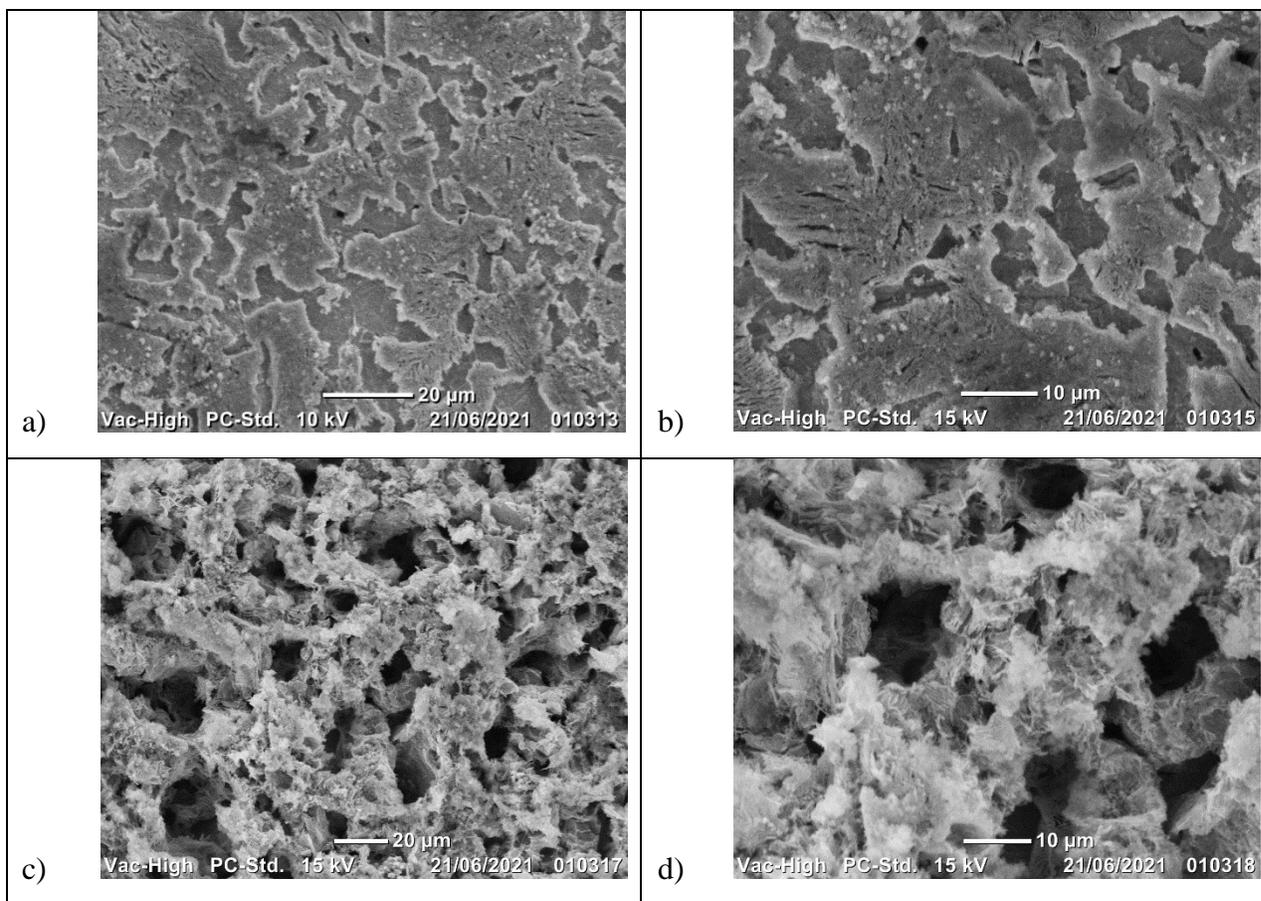


Figure III.14. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a,b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c,d).

Nous remarquons sur la micrographie de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans 1M HCl (figures III.14.a et b) que cette dernière est fortement attaquée et endommagée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion causée par la solution acide. Par contre en présence de Phen (figures III.14.c et d), nous constatons que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition observée est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif [8,9].

III.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La méthode AFM est une technique puissante pour l'investigation de la morphologie de surface à l'échelle du micromètre et du nanomètre ; elle est très souvent utilisée pour l'étude de l'influence des inhibiteurs de corrosion à l'interface (métal/ électrolyte).

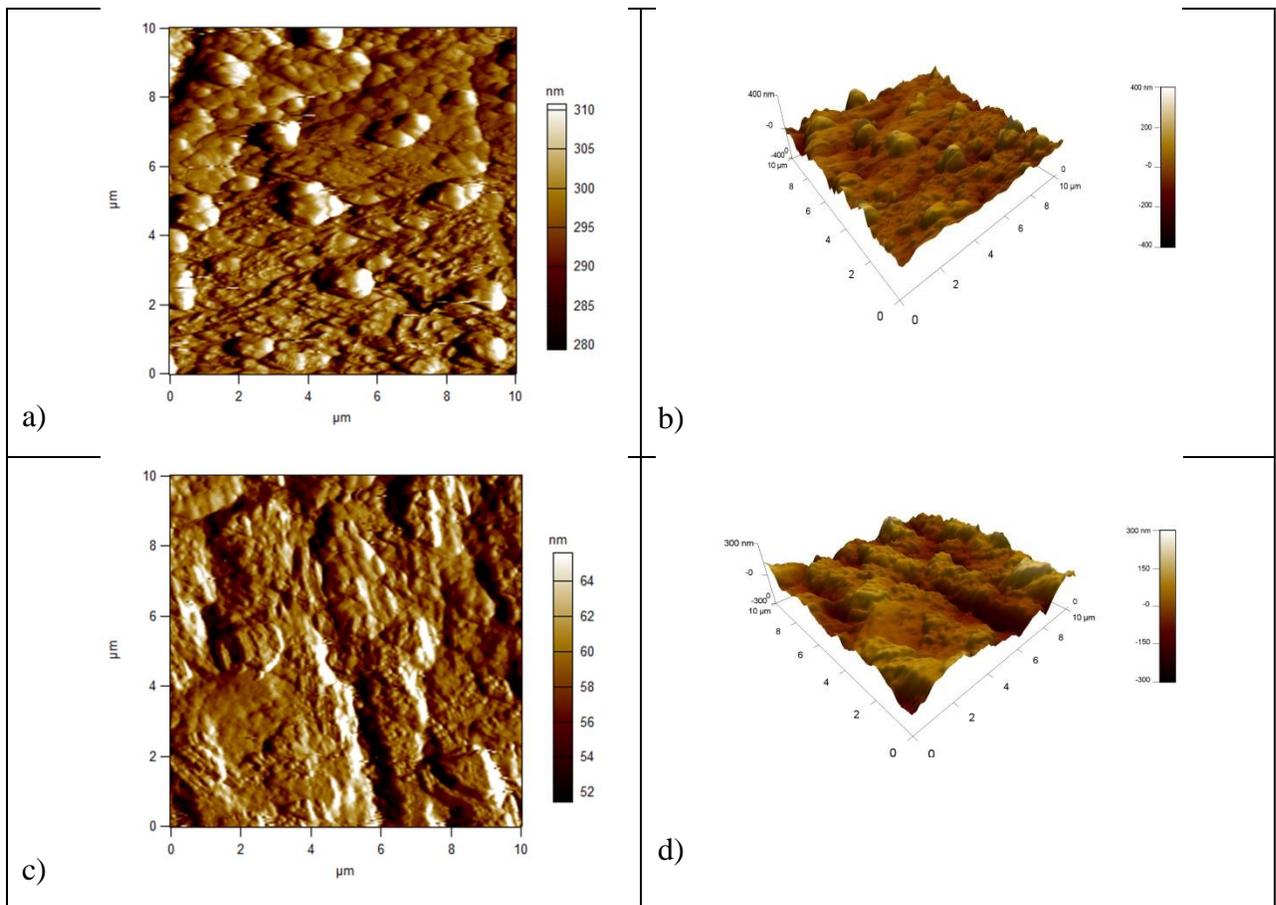


Figure III.15 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a,b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c,d).

Les micrographies AFM de l'acier XC48 dans 1M HCl après 24h d'immersion en absence et en présence de phen 10^{-3} M sont représentées respectivement dans les figures III 15a, b, c et d. En absence d'inhibiteur, nous observons d'après les Figures III.16a et b, que la surface de l'acier XC48 dans 1M HCl montre une rugosité assez élevée ($rms= 265.813$ nm) causée par la solution acide. Tandis qu'en présence de notre inhibiteur (Figures III.16c et d), la rugosité de la surface de l'acier a été considérablement réduite ($rms =47.051$ nm). La réduction de la rugosité moyenne en présence de l'inhibiteur Phen confirme bien la formation d'un film inhibiteur protégeant la surface de l'acier [10,1].

References bibliographiques

- [1] Saxena A., Prasad D. and Haldhar R. (2018) «Use of Asparagus racemosus extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. » *Journal of materials science*, 53(11), 8523-8535.
- [2] Haldhar R., Prasad D. and Saxena A. (2018) «Armoracia rusticana as sustainable and ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations». *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5230-5238.
- [3] O.Rahim, évaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferroceniques vis avis de la corrosion de l'acier xc70 par la spectroscopie dimpu.
- [4] Nwosu F. O., Nnanna L. A. and Okeoma K. B. (2013) «Corrosion inhibition for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution using Achyranthes aspera L. leaf extract». *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(2), 56-60.
- [5] Nnanna L. A & Owate I. O. (2015) «Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in acidic solution using Gnetum africana leaves extracts». *British Journal of Applied Science & Technology*, 5(6), 556.
- [6] Yaunyuan F., Shenhao C., Wenjuan G., Yuexing Z., Guangzeng L. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007, 602, 115-122.
- [7] Frumkin, A.N. Electrocapillary curve of higher aliphatic acids and the state equation of the surface layer. *Zeitschr. Phys. Chem*. 1925, 116, 466–470.
- [8] Gowraraju N. D., Jagadeesan S., Ayyasamy K., Olasunkanmi L. O., Ebenso E.E. and Subramanian C. (2017) «Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface». *Journal of Molecular Liquids*, 232, 9-19.
- [9] Haldhar R., Prasad D., Saxena A. and Kumar R. (2018) «Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution». *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9, 95-105.
- [10] Saxena A., Prasad D. and Haldhar. R. (2018) « Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of Cuscuta reflexa extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ ». *Bioelectrochemistry*, 124, 156-164

Conclusion Générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans l'acide chlorhydrique à 1M par l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée utilisé comme inhibiteur organique qui ne présente pas des risque de toxicité pour l'environnement.

L'effet de l'inhibiteur a été suivi par des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et non stationnaires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique). Des analyses de surface ont été également réalisées par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

Les résultats obtenus sont :

- Les courbes de polarisation ont montré que la présence de l'inhibiteur Phen a induit une diminution de la densité de courant de corrosion ainsi qu'une faible variation du potentiel de corrosion indiquant que Phen se comporte comme un inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de 58.21% correspondant à la concentration 10^{-3} M de Phen.
- Les diagrammes d'impédance en présence de Phen se caractérisent par une seule boucle capacitive attribuée au phénomène de transfert de charge. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion de l'acier étudié. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de 48,84 % correspondant à la concentration 10^{-3} M de Phen. La simulation des spectres d'impédance expérimentaux a été obtenue en utilisant un circuit électrique équivalent classique à une seule constante de temps.
- L'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 suit l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'enthalpie libre standard calculées par les méthodes de polarisation et SIE sont assez proches ($\Delta G^{\circ}_{ads} = -31.5 \cdot 10^3$ et $-33.2 \cdot 10^3$ kJ. mol⁻¹ respectivement) indiquant que les molécules de Phen sont chimisorbées à la surface de l'acier.
- Les observations par AFM ont montré que la rugosité moyenne mesurée de la surface de l'acier en présence de Phen a considérablement diminué. Ce qui confirme la formation d'un film inhibiteur protecteur adsorbé à la surface de l'acier au carbone.
- Les micrographies MEB ont permis de vérifier l'existence d'un film inhibiteur de Phen et ont confirmé les résultats obtenus par AFM.

- L'ensemble des résultats obtenus montrent clairement que l'inhibiteur Phen possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M.

PERSPECTIVES

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail :

- ✓ Caractérisation du film inhibiteur par : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), Diffraction des rayons X (DRX), Analyse dispersive des rayons X (EDX).
- ✓ Etude de l'effet de la température ;
- ✓ Etude de l'effet hydrodynamique ;

Résumé

Dans ce travail, l'effet inhibiteur de l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée (noté Phen) sur la corrosion de l'acier XC48 dans 1M HCl a été étudié en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que l'analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus révèlent que Phen agit comme un inhibiteur mixte avec des efficacités maximales de 58.21% et de 48,34 %. L'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir et les molécules inhibitrices de Phen sont chimisorbées. L'analyse de surface par AFM et MEB montre la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

Mots clés : corrosion, inhibiteur, impédance, acier au carbone XC48, HCl 1M, courbes de polarisation, MEB, AFM, efficacité inhibitrice.

Abstract

In this work, the inhibitory effect of orthophenanthroline hydrochloride monohydrate (noted Phen) on the corrosion of XC48 steel in 1M HCl was studied using different techniques : potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as well as surface analysis by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained reveal that Phen acts as a mixed inhibitor with maximum efficiencies of 58.21% and 48.34%. Adsorption of the studied inhibitor to the metal surface obeys the Langmuir isotherm and the Phen inhibitor molecules are chemisorbed. AFM and SEM surface analysis shows the formation of a protective layer on the surface of the steel.

Keywords: corrosion, inhibitors, impedance, XC48 carbon steel, 1M HCl, polarization curves, SEM, AFM, inhibitory efficiency.

الملخص

في هذا العمل ، تمت دراسة التأثير المثبط لأحادي الهيدرات orthophenanthroline hydrochloride (المشار إليه Phen) على تآكل الفولاذ XC48 في 1M HCl باستخدام تقنيات مختلفة: الاستقطاب الديناميكي الفعال والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) وكذلك تحليل السطح بواسطة الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM) والمسح المجهرى الإلكتروني (SEM).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن Phen يعمل كمثبط مختلط بكفاءات قصوى تبلغ 58.21% و 48.34%. يمتص امتزاز المثبط المدروس على السطح المعدني لانجموير متساوي الحرارة ويتم امتصاص جزيئات مثبط الفين كيميائياً. يُظهر تحليل سطح AFM و SEM تشكيل طبقة واقية على سطح الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: التآكل، المثبطات، الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، الفولاذ الكربوني إكس سي 48، منحنيات الاستقطاب، الفحص المجهرى الإلكتروني، الفحص المجهرى للقوة الذرية، الكفاءة التثبيطية.