



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 méthode gravimétrique**

Préparé par :
M^{elles}

MESROURI Siham & BENDJBEL Mouna

Devant le jury :

Président : TABTI Salima
Encadreur : TENNAH Farid
Examineur : CHIKOUCHE Imene

MCA
MCB
MCA

UMEBEI/BBA
UMEBEI/BBA
UMEBEI/BBA

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

*Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour
Effectuer ce modeste travail. Au terme duquel, on tient à exprimer nos
Remerciements à M. TANNENHARID MEB à l'université de bourdj bou
arreridj notre encadreur que nous avoir honorée en acceptant de
Diriger ce travail, et qui nous a accordé le soutien et l'aide durant les différentes
Étapes, ainsi que pour ces précieuses orientations.*

*Nous tenons à remercier vivement M. KHALADJ. M. R et Mme.
CHEKOUCHE Imane pour les images d'AFM et MEB. Nous les
remercions également pour leurs disponibilités et la qualité de leurs conseils.*

*Nous voulons également remercier M. S. L. P. MAN ingénieur de laboratoire
CHEMSE ANNADJUTQUE à l'université de bourdj bou arreridj
Pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec ses critiques
Minutieuses et ses précieuses orientations.*

*On tient également à remercier vivement Mme. HABACHE F
Ingénieur de laboratoire CHEMSE ENVEREYMEYNT dans bloc
T à l'université de bourdj bou arreridj pour avoir consacrées leurs temps précieux
Et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

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

L'Université de bourdj bou arreridj

Enfin nos remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et

Nos amies qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous

Supporter tout au long des années.

Merci à tous, que dieu vous protège.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à :

Nos parents en témoignage de tout notre amour,

Tous les membres de nos familles,

Nos collègues et amis,

Et à tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.

S.P.H.M @ MOUNH

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	1
Chapitre I.....	3
Recherche Bibliographique	3
I.1. La corrosion	3
I.2. Définition :.....	3
I.3. Types de la corrosion.....	4
I.3.1. Corrosion chimique	4
I.3.2. Corrosion électrochimique.....	4
I.3.2.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique de fer.....	5
I.3. Corrosion biochimique (bactérienne)	6
I.4. Forme de la corrosion.....	6
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	6
I.4.2. Corrosion localisée.....	7
I.4.3. Les différentes formes de la corrosion localisée incluent	8
I.4.3.1. Corrosion par piqûres	8
I.4.3.2. Corrosion sélective.....	9
I.4.3.3. Corrosion caverneuse	9
I.4.3.4. Corrosion par érosion.....	10
I.5. Corrosion galvanique	10
I.6. Corrosion sous contrainte	11
I.7. Corrosion intergranulaire	12
I.8. Corrosion filiforme	12
I.9. Les facteurs de la corrosion	13
I.10. Les moyens de protection contre la corrosion.....	13
I.10.1. Les inhibiteurs de corrosion	13
I.10.2. Propriétés des inhibiteurs de corrosion	13
I.10.3. Classes d'inhibiteurs de corrosion.....	14
I.10.4. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	14
I.10.4.1. Les inhibiteurs organiques.....	14

I.10.4.2. Les inhibiteurs minéraux	15
I.10.5. Classement selon les mécanismes d'action	15
I.10.5.1. Mécanismes d'action électrochimique	15
I.10.5.2. Mécanisme d'action interfaciale	16
I.10.6. Domaines d'application	16
I.10.6. Types d'inhibiteurs	17
I.10.6.1. Inhibiteurs anodiques	17
I.10.6.2. Inhibiteurs cathodiques	17
I.10.6.3. Inhibiteurs mixtes	17
I.10.7. Utilisations industrielles courantes	17
I.11. Moyens de protection	18
I.11.1. Protection par revêtements	18
I.11.1.1. Revêtements métalliques	19
I.11.1.2. Revêtements non métalliques	20
I.11.1.3. Revêtements inorganiques	21
I.11.2. Protection électrochimique	21
I.11.2.1. La protection cathodique	21
I.11.2.2. La protection anodique	22
I.12. L'acier	22
I.12.1. Définition de l'acier	22
I.12.2. Fabrication de l'acier	23
I.12.3. Structure des aciers	23
I.12.3. Les différentes classes d'aciers	24
I.12.4. Les aciers ordinaires ou les aciers au carbone	24
I.12.5. Les aciers à haute teneur en carbone (0.6 % à 1.4 % de C)	25
I.12.5. Les aciers à moyenne teneur en carbone (0.25 % à 0.6 % de C)	25
I.12.6. Les aciers à faible teneur en carbone (% C < 0.25 %)	25
I.12.7. Les aciers inoxydables	27
Références bibliographiques	28
Chapitre II :	34
Méthodes expérimentales	34
II.1. Introduction	34
II.2. Matériau, inhibiteur et procédures expérimentales	34
II.2.1. L'acier XC48	34
II.2.2. Préparation de la surface de l'acier	36
II.2.3. Préparation des solutions	36
II.2.4. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la perte de masse	37

II.3. Méthode gravimétrique	38
II.3.1. Vitesse de corrosion	39
II.3.2. Taux de corrosion	39
II.3.3. Efficacité inhibitrice	40
II.4. Théorie d'adsorption	40
II.4.1. Définition	40
II.4.2. Type d'adsorption	40
II.4.2.1. Adsorption physique	40
II.4.2.2. Adsorption chimique	41
II.4.2.3. Isotherme de Langmuir	41
II.4.2.4. Isotherme de Temkin	42
II.4.2.5. Isotherme de Frumkin	42
II.5. Analyse de surface	42
II.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	42
II.5.1.1. Principe de fonctionnement du MEB	42
II.5.2. Microscope à Force Atomique (AFM)	44
II.5.1.1. Principe de fonctionnement de L'AFM	45
III.1. Introduction	49
III.2. Suivi de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl seul	49
III.1.1. Influence du temps d'immersion	49
III.1.2. Influence de la concentration de HCl	51
III.1.3. Influence de la température	52
III.2. Suivi de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl + l'inhibiteur Phen	54
III.2.1. Influence de la concentration d'inhibiteur Phen	54
III.2.2. Efficacité inhibitrice de Phen	55
III.2.3. Isothermes d'adsorption du Phen	57
III.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	60
III.4. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)	62
Références bibliographiques	64
Conclusion générale	66
Conclusion générale	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	3
Figure 2 : corrosion électrochimique dite humide	5
Figure 3 : a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme [22], b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [20]	7
Figure 4: La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée. [22]	7
Figure 5 : Corrosion par piqûres [27]	8
Figure 6 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique [30]	8
Figure 7 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [31]	9
Figure 8 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint. [31]	10
Figure 9 : Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [31]	10
Figure 10: Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [20][30]	10
Figure 11 : Corrosion galvanique [32]	11
Figure 12 : Corrosion inter-granulaire	12
Figure 13 : Corrosion filiforme	13
Figure 14 : Classement des inhibiteurs de la corrosion	14
Figure 15 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	15
Figure 16 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [45]	19
Figure 17 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [45]	20
Figure 18 : Microstructure d'un acier hypoeutectoïde [50]	23
Figure 19 : Structure perlitique [50]	23
Figure 20 : Microstructure d'un acier hypereutectoïde [50]	24
Figure 21 : échantillon de pièce d'acier xc48 après l'immersion	35
Figure 22 : les 8 pièces de l'acier xc48 après l'immersion	35
Figure 23 : les 8 pièces d'acier xc48 au cours d'immersion dans des béciers contenant la solution et l'inhibiteur	35
Figure 24 : Polisseuse mécanique	36
Figure 25 : Papiers polisseuse mécanique	36
Figure 26 : Balance analytique utilisée pour l'étude gravimétrique	38
Figure 27 : Bain thermostat utilisé pour l'étude gravimétrique.	38
Figure 28 : Schéma d'un microscope électronique à balayage	43
Figure 29 : Interaction électron-matière	44
Figure 30 : Schéma simplifié d'un principe de microscope à force atomique	45
Figure 31 : Les deux formes du cantilever. (a) : Forme rectangulaire ;(b) : Forme en V	46
Figure 32 : Influence du temps d'immersion sur la perte de masse de l'acier XC48 dans HCl 1M (à 25 °C)	50
Figure 33 : Influence de la concentration de HCl sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 (après 3 h d'immersion et à 25 °C)	52
Figure 34 : Influence de la température sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1 M (après 3 h d'immersion)	53
Figure 35 : Influence de la concentration d'inhibiteur de Phen sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M (après immersion de 3h et à 25 °C)	55
Figure 36 : Evolution de l'EI% de Phen sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M en fonction de la concentration de Phen (après immersion de 3h à 25 °C)	57
Figure 37 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)	58
Figure 38 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)	59

Figure 39 : Isotherme d'adsorption de Temkin de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)	59
Figure 40 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion espectivement dans 1M HCl (a, b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c, d)	61
Figure 41 : 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)	63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Types de revêtements.....	18
Tableau 2 : Les différents compositions métalliques des aciers et leurs utilisation	26
Tableau 3 : Composition chimique type de l'acier utilisé (% massique).....	34
Tableau 4 : Valeurs de la perte de masse Δm_{moy} (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1M pour différents temps d'immersion à 25 °C.....	50
Tableau 5 : Valeurs de la perte de masse moyenne Δm_{moy} (mg) de l'acier XC48 dans HCl à différentes concentrations (après 3 h d'immersion et à 25 °C)	51
Tableau 6 : Valeurs de la perte de masse Δm (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1 M à différentes températures (après 3 h d'immersion).....	53
Tableau 7 : Valeurs de la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction de la concentration d'inhibiteur de Phen après immersion de 3h à température 25 °C	54
Tableau 8 : Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M de l'inhibiteur Phen à différentes concentrations après immersion de 3h et à 25 °C	56
Tableau 9 : Paramètres de la régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir	60

LISTE DES ABREVIATIONS

C_{inh} : concentration d'inhibiteur ajouté en solution

EI % : Efficacité inhibitrice

V_{cor} : vitesse de corrosion

HCl : acide chlorhydrique

K_{ads} : constant d'équilibre de la réaction d'adsorption

Phen : Orthophénanthroline

Δm : perte de masse (mg)

ΔG°_{ads} : l'isotherme d'adsorption

Θ : Taux de recouvrement

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métallique par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate...etc. plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. [1]

Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent être gonflé ou craquer, le bois peut s'ouvrir, le granite peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux. [2]

La corrosion est un problème industriel important : le coût de la corrosion, qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial.[3]

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer la corrosion ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.[4]

La structure de ce mémoire se traduit par la démarche suivante :

Le premier chapitre concerne des généralités sur la corrosion, les différents processus de la corrosion ainsi que les types et les facteurs de la corrosion. Nous ajoutons, les différents moyens de protection tout en insistant sur les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre est quant à lui consacré à la partie expérimentale qui regroupe la description de l'acier étudié et la mesure des différents paramètres utilisés dans le cadre de ce travail. Nous avons suivi la perte de masse due à la corrosion de l'acier en milieu acide par la méthode gravimétrique et déterminé l'efficacité de l'inhibiteur utilisé. Notre étude est complétée par une analyse de surface par MEB et AFM.

Le troisième chapitre concerne la présentation des résultats obtenus et leur interprétation. Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude de l'inhibition de la corrosion par la méthode gravimétrique, MEB et AFM.

Références bibliographiques

- [1] Daufin.D et Talbot.J,HAL Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. 1ère partie Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le lait., INRA édition, pp 375-398, 1971.
- [2] William.D,William.D, Callister.Jr; Science et Génie des matériaux., vol. pp 505.50. 2001.
- [3] B. R. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion, une Approche scientifique et technique. pp 798, PPUR, 2004.
- [4] Dr.Bensabra,H, Cours de corrosion et protection des métaux. univrsité de Jijel, 2016.

Chapitre I
Recherche bibliographique

Chapitre I

Recherche Bibliographique

I.1. La corrosion

Menant à la dégradation de nombreux ouvrages, la corrosion est un phénomène connu universellement. Dans les domaines du génie civil, mécanique ou minier, la corrosion entraîne l'usure prématurée de diverses composantes des ouvrages. Il y a trois principales raisons de s'intéresser à l'étude de la corrosion : sécurité, économie et conservation. Les conséquences sont nombreuses et variées, telles que des coûts supplémentaires dus à des bris, des accidents et voir même des décès.

Les milieux de corrosion incluent le milieu atmosphérique, les milieux aqueux, les milieux souterrains et les milieux industriels. Une connaissance approfondie des environnements engendrant les processus de corrosion est essentielle aux ingénieurs afin de mieux élaborer et planifier les travaux. Sélectionner les matériaux adéquats, appliquer des techniques de surveillance, estimer des coûts et assurer la sécurité des travailleurs et du public sont certains des nombreux aspects influencés par une meilleure compréhension des processus de corrosion [1].

I.2. Définition :

La corrosion est l'interaction physicochimique entre un métal et son environnement, ce qui entraîne des changements dans les propriétés du métal et qui peut conduire à une insuffisance fonctionnelle significative du métal, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie.

Techniquement, nous parlons seulement de corrosion lorsqu'il y a un changement dans les propriétés du métal ou du système qui peut conduire à un résultat indésirable. Cela peut aller tout simplement d'une déficience visuelle à la rupture complète d'un système, engendrant des pertes économiques importantes voir même un danger pour les personnes.[2]

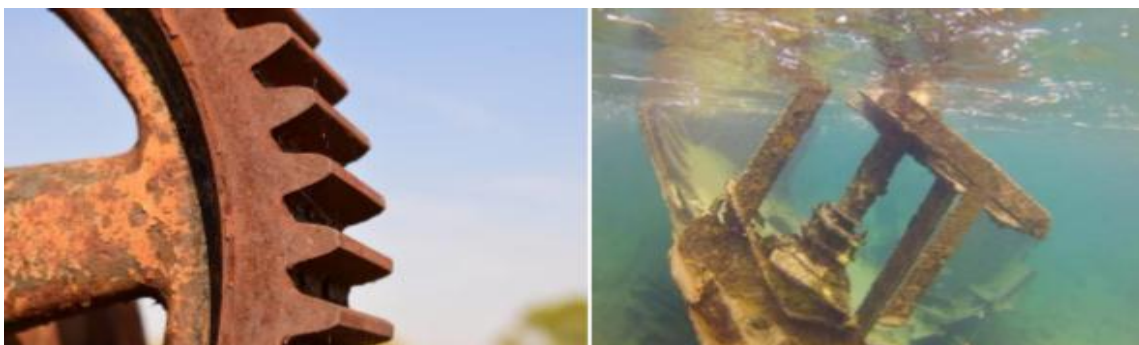


Figure 1 : photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion

I.3. Types de la corrosion

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou d'une solution (acide, basique ou sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable. [3]

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion :

I.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou sur action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2) [4] [5]. Dans ce cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. On peut cependant citer l'exemple d'une corrosion chimique par une phase liquide [6] comme l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4). Il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [7]. Ce type de corrosion est généralement rencontré dans les industries produisant ou utilisant les acides [8].

I.3.2. Corrosion électrochimique

Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [9] qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs [10] elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique [11]). Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique [7], de ce fait, un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 ,... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [4] [10].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher (Figure 2) :

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux,

- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...),
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même,
- ✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même [12]

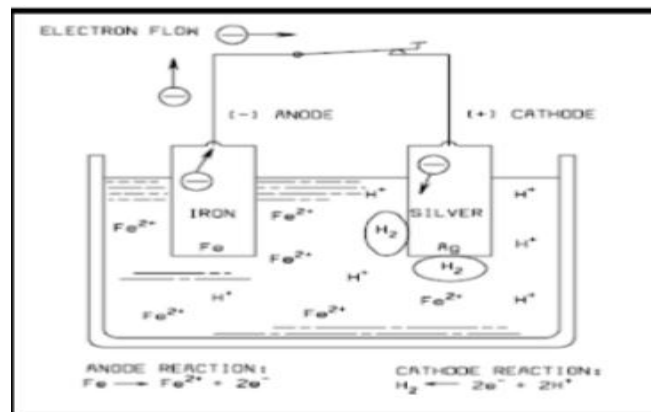
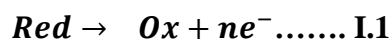


Figure 2 : corrosion électrochimique dite humide

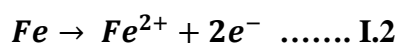
I.3.2.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique de fer

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de pour baux) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) [13]



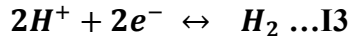
Avec : Red est la forme réduite, Ox^{n+} est la forme oxydée.

La corrosion électrochimique de fer peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :

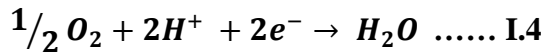


Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique) [14].

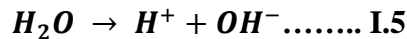
En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



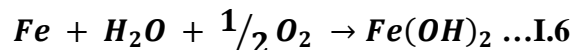
Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques. La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante : (processus appelé dépoliarisation)



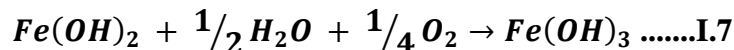
En ajoutant les équations (I.2) et (I.4) qui font intervenir la réaction :



on obtain equation I.6



L'hydroxyde ferreux, $Fe(OH)_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $Fe(OH)_2$ saturé est d'environ 9.5. La couleur de $Fe(OH)_2$ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique [14] :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $Fe(OH)_3$ saturé a un pH presque neutre [15]

I.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique [6]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosif [8].

I.4. Forme de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [16]

- ❖ La corrosion uniforme.
- ❖ La corrosion localisée [17]

I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (figure 3) [18]. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [19]. Cette forme de corrosion est relativement

facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques [20]. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très couteux [21].

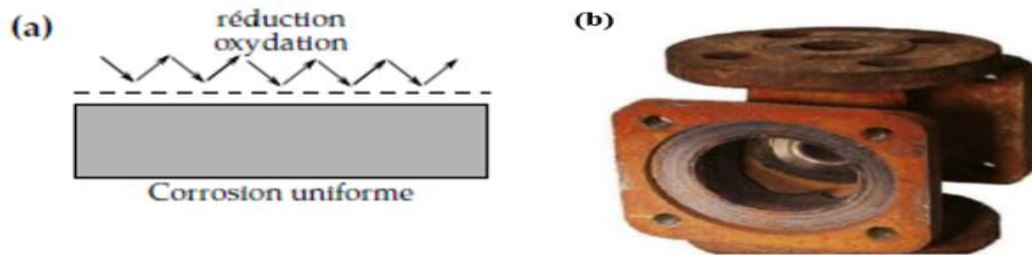


Figure 3 : a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme [22], b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [20]

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure 4), elle peut avoir plusieurs formes [23][24]. De façon globale, si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [7].

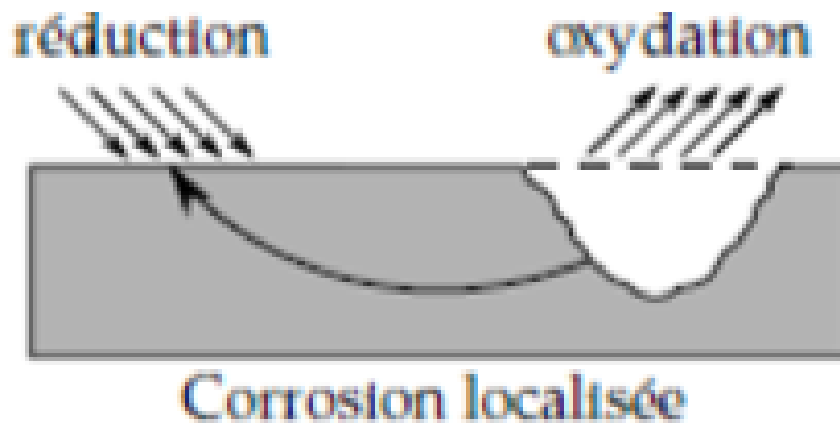


Figure 4: La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée. [22]

I.4.3. Les différentes formes de la corrosion localisée incluent

I.4.3.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure 5) [25]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces. [18]

Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées. [26]

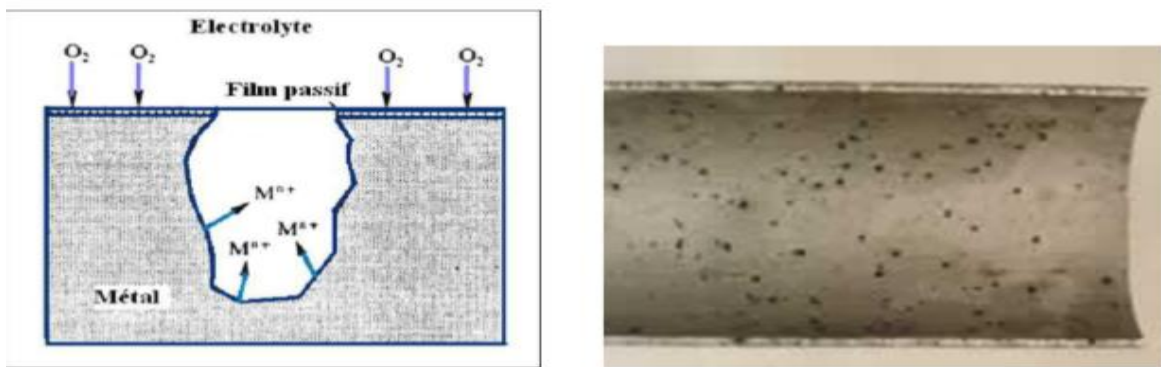


Figure 5 : Corrosion par piqûres [27]

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la figure 6. Il existe des formes étroites et profondes figure. 6(a), des piqûres cavernieuses figure 6(b) ou des formes hémisphériques figure 6(c), souvent décrites dans la littérature [28][29].



Figure 6 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernieuse (c) hémisphérique

[30]

I.4.3.2 Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [16]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la déliquescence des laiton [21].

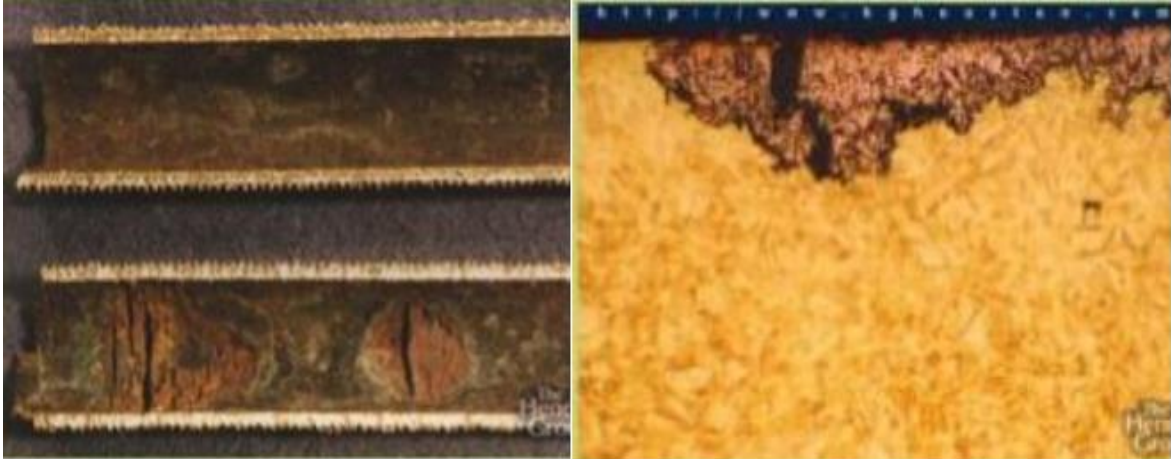


Figure 7 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [31]

I.4.3.3. Corrosion cavernieuse

La corrosion cavernieuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [33]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [32]. La première recommandation pour éviter la corrosion cavernieuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle.

Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc... [33].



Figure 8 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint. [31]

I.4.3.4. Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) [16]. Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière, voir la Figure 9 [34].



Figure 9 : Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [31]

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [34] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la figure 10 [16].

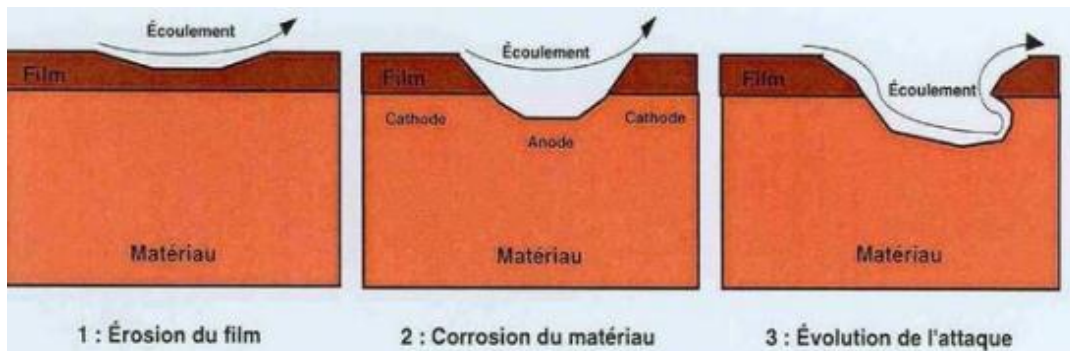


Figure 10: Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [20][30]

I.5. Corrosion galvanique

Dite aussi corrosion bimétallique c'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [19] [20], [34]) (Figure 11). Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des

installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau a des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [21].

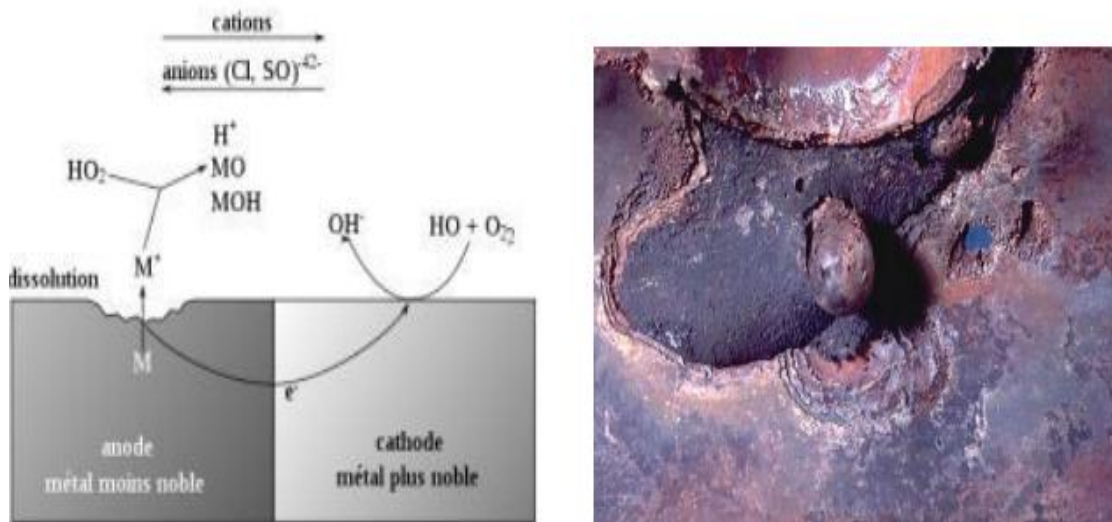


Figure 11 : Corrosion galvanique [32]

I.6. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [22].

Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres :

- La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de $50^\circ C$,
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce.
- La corrosivité du milieu : présence de Cl^- .

H_2S ou milieux caustiques $NaOH$, les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux H_2S [1].

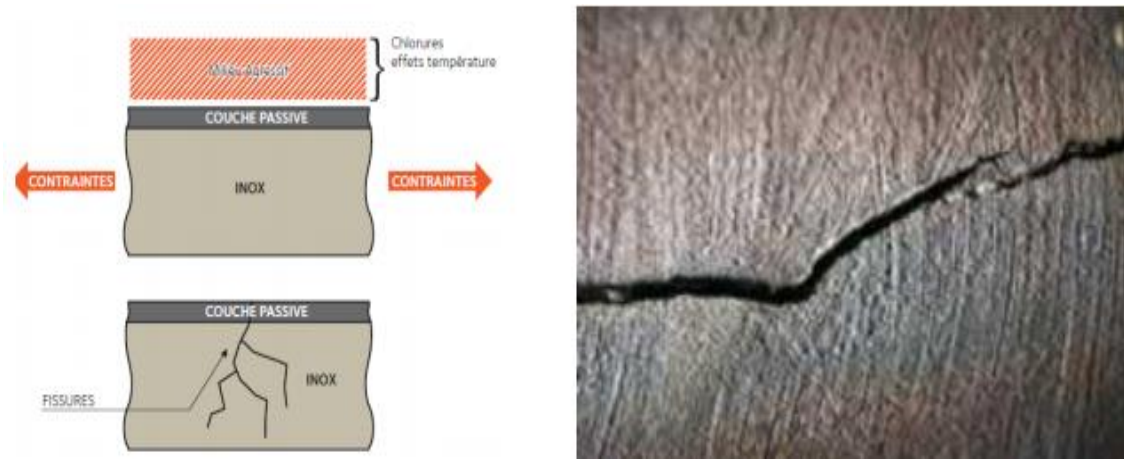


Figure12 : Corrosion sous contrainte

I.7. Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [37].

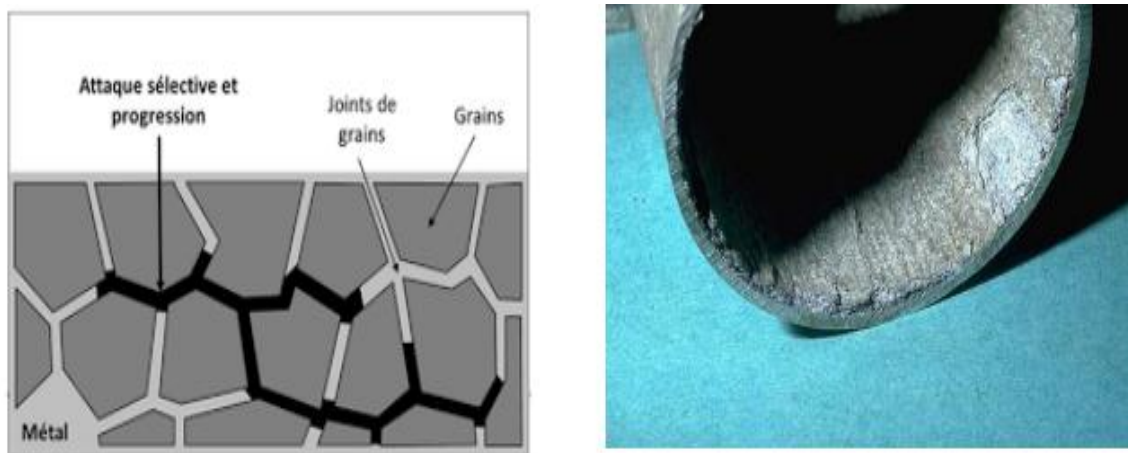


Figure 12 : Corrosion inter-granulaire

I.8. Corrosion filiforme

C'est une forme de corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure.13) [38]



Figure 13 : Corrosion filiforme

I.9. Les facteurs de la corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion sont :

- La présence d'eau liquide.
- La présence des espèces réductibles dissoutes dans l'eau.
- La présence d'ions chlorure.
- Les paramètres physiques (température, pression).
- Les conditions hydrodynamiques.
- La présence volontaire ou non des espèces chimiques inhibitrices.
- La présence des gaz dissouts tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.
- La présence des micro-organismes.

I.10. Les moyens de protection contre la corrosion

I.10.1. Les inhibiteurs de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par (NACE) « National Association of Corrosion Engineers » est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [35].

I.10.2. Propriétés des inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu

comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, le taraudage, le filetage....

I.10.3. Classes d'inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs possibilités pour classer les inhibiteurs : soit par domaines d'applications (inhibiteurs organiques ou minéraux), soit par réaction partielle électrochimique (Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), ou par mécanisme d'action (adsorption et/ou formation d'un film). [36][37].

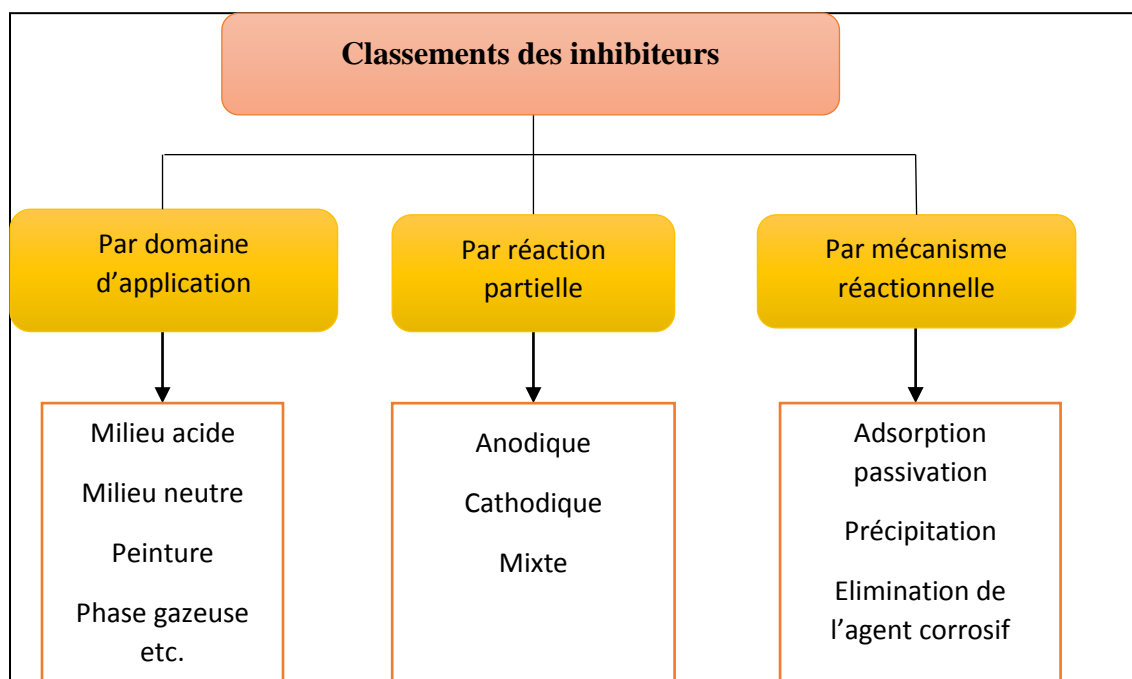


Figure 14 : Classement des inhibiteurs de la corrosion

I.10.4. Nature des molécules de l'inhibiteur

I.10.4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [38]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La radicale amine (-NH₂)
- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH)

I.10.4.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates...etc. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OR. 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.

I.10.5. Classement selon les mécanismes d'action

I.10.5.1. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), voir les deux (figure 16). [39].

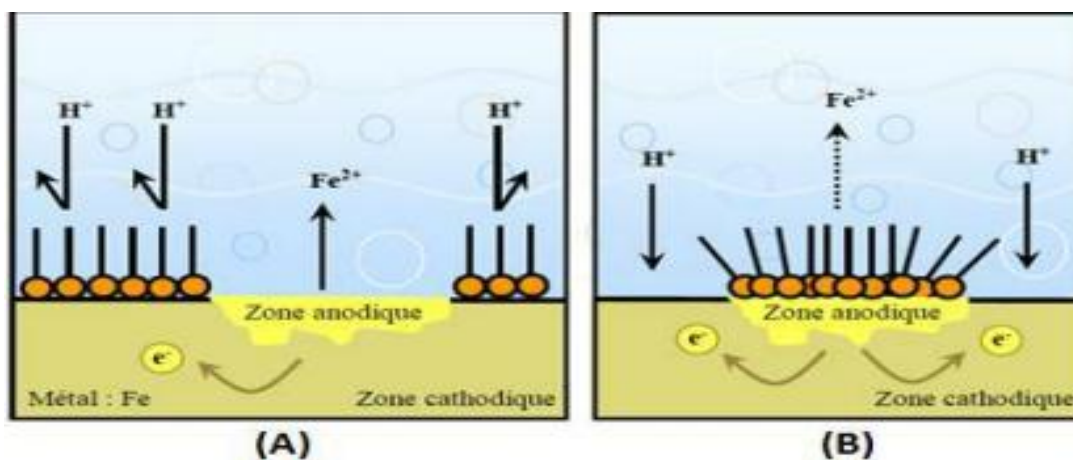


Figure 15 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

I.10.5.2.Mécanisme d'action interfaciale

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

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'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [40]

I.10.6.Domains d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [41]

- **En milieu aqueux :** les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- **En milieu organique :** de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.
- **Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses** sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

- **Le milieu étudié dans notre travail est le milieu acide** ; intéressons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

I.10.6.Types d'inhibiteurs

I.10.6.1.Inhibiteurs anodiques

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle anodique : nitrite, chromate, phosphate... [39]

I.10.6.2.Inhibiteurs cathodiques

Dans ce cas, le cation de l'inhibiteur forme un hydroxyde insoluble sur des cathodes locales où le pH est plus basique que dans le reste de la solution. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle cathodique, car ils augmentent en valeur absolue la polarisation cathodique et diminuent l'intensité maximale [39]

I.10.6.3.Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs agissent à la fois sur les anodes et les cathodes. Dans le cas du bicarbonate de calcium qui forme le bicarbonate de fer qui agit sur les anodes et l'hydroxyde de calcium qui agit sur les cathodes. Il faut signaler que, quel que soit la corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûre. [40]

I.10.7.Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux des chaudières, etc.) ;

- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage
- des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation au huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.11.Moyens de protection

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [44]

- Protection par revêtements
- Protection électrochimique
- Protection par inhibiteurs de corrosion.

I.11.1.Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau 1) [45]

Tableau 1 : Types de revêtements.

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

I.11.1.1.Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative [45]. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

- **Revêtements nobles ou cathodiques**

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure 17).

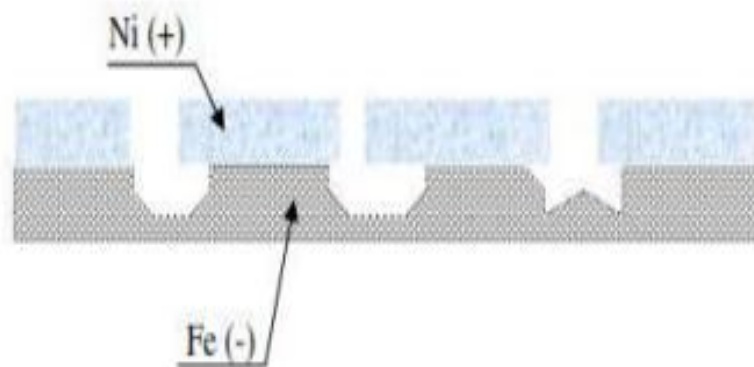


Figure 16 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [45]

- **Revêtements anodiques ou sacrificiels**

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat (cathode) reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (figure 18).

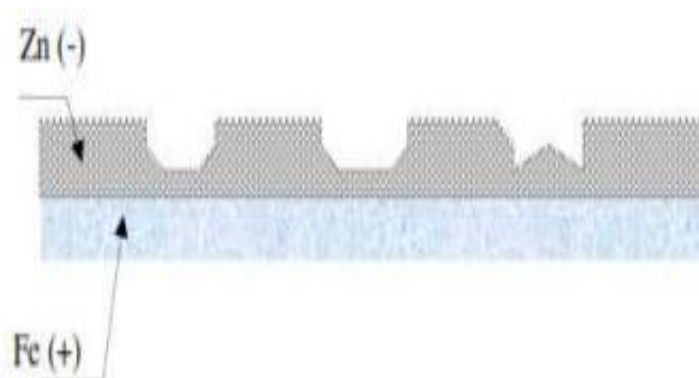


Figure 17 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [45]

I.11.1.2. Revêtements non métalliques

I.11.1.2.1. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [46] :

I.11.1.2.2. Les revêtements en bitume

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

I.11.1.2.3. Les revêtements polymériques

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

- ✓ les thermoplastes (PVC, propylène, etc.)
- ✓ les caoutchoucs (naturels ou synthétiques)
- ✓ les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

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

I.11.1.2.4. Les peintures et les vernis

Ils sont distingués par des couches très minces ($<100 \mu\text{m}$), leurs principaux constituants sont [46]

1. le liant qui assure la cohésion du film et son adhérence au substrat ;
2. le solvant qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide ;
3. les pigments qui sont des composés qu'on ajoute aux peintures pour donner une couleur ;
4. les additifs et les charges ont différentes fonctions :
 - les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface ;
 - les charges qui sont des substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, ils peuvent avoir :

- une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation, c'est une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique)
- une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement ;
- une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four.

I.11.1.3.Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [46]:

- Les couches de conversion
- Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir [46] :
 - l'anodisation
 - la phosphatation
 - la chromisation.
- les couches étrangères aux substrats
- Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants [46]:
 - les émaux
 - le ciment
 - la céramique réfractaire.

I.11.2.Protection électrochimique

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 [46] :

- la protection cathodique
- la protection anodique.

I.11.2.1.La protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{port}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle
- la protection par courant imposé

I.11.2.1.1. Protection par anode sacrificielle

L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode, donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle.

I.11.2.1.2. Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.e.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) [46] .

I.11.2.2. La protection anodique

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passiv}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [47].

I.12. L'acier

I.12.1. Définition de l'acier

L'acier est un alliage de fer contenant moins de 2 % de carbone. Il peut être répertorié selon cette teneur en carbone qui fixe son niveau de dureté maximale à l'état trempé. Un acier de haute teneur en carbone sera employé pour sa grande dureté alors qu'un acier de teneur plus faible est moins dur et plus malléable. Il contient généralement de petites quantités d'autres éléments que le fer et le carbone, incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration. On peut également y ajouter des quantités plus importantes d'éléments d'alliage ; il est considéré alors comme un acier allié [48] .

I.12.2. Fabrication de l'acier

L'acier s'élabore actuellement de deux manières :

- ✓ Dans un haut fourneau, à partir du minerai de fer et de coke avec réduction du carbone dans un convertisseur.
- ✓ Dans un four électrique, à partir d'acier de récupération. On parle d'acier de recyclage ou d'acier électrique [49]

I.12.3. Structure des aciers

On distingue trois types d'aciers, selon la teneur en carbone :

- **L'acier du type hypoeutectoïde** : (%C compris entre 0,002% et 0,85%) formé de perlite

(Ferrite α + cémentite Fe_3C) caractérisée par une structure en lamelles enveloppée dans une phase ferritique

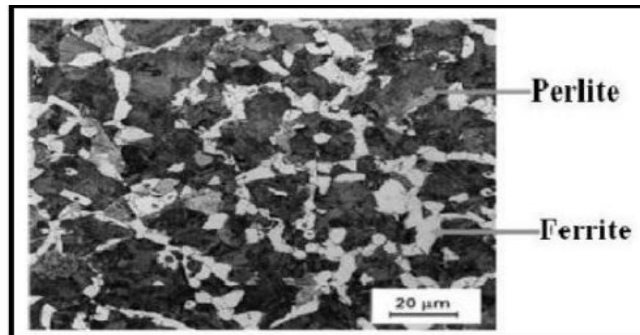


Figure 18 : Microstructure d'un acier hypoeutectoïde [50]

- **L'acier du type eutectoïde** : (%C = 0,85%) formé de 100% perlite (ferrite α + cémentite Fe_3C) caractérisée par une structure en lamelles.

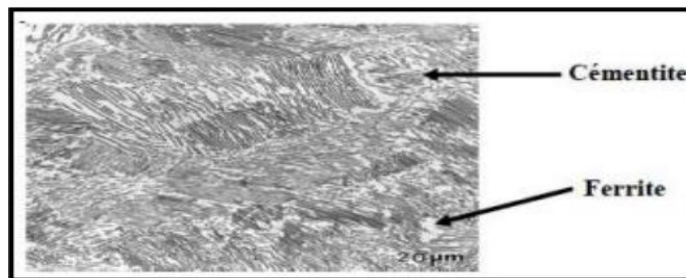


Figure 19 : Structure perlitique [50]

- **L'acier du type hypereutectoïde** : (%C = [0.85% - 2.1%]) formé de perlite (ferrite α + cémentite Fe_3C) caractérisée par une structure en lamelles enveloppée dans de la cémentite

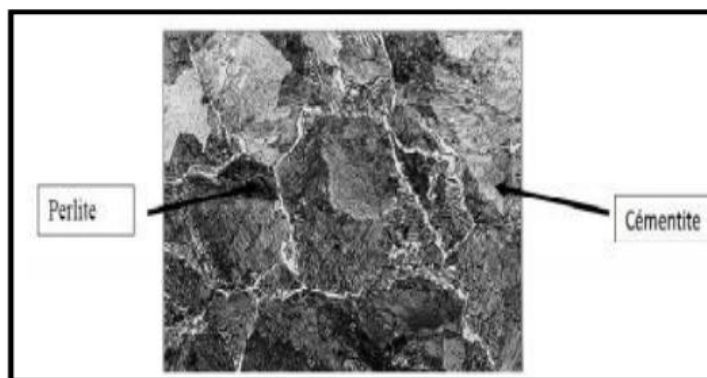


Figure 20 : Microstructure d'un acier hypereutectoïde [50]

I.12.3. Les différentes classes d'aciers

Les aciers peuvent être classifiés selon :

- La composition, telle que le carbone, faiblement allié, ou les aciers inoxydables... ;
- Les méthodes de fabrication, telles que le four Thomas, processus de base de l'oxygène, ou méthodes de four électrique.
- La méthode de finition, telle que le laminage à chaud ou laminage à froid, la forme de produit, telle que la barre, le plat, la feuille, la bande, la tuyauterie, ou la forme structurale.
- L'utilisation des désoxydants, telle que l'acier calmé, semi calmé, couvert, ou bordé.
- La microstructure, telle que de ferrite, perlitique, et martensitique... ;
- Le niveau exigé de force, comme indiqué dans des normes d'ASTM.
- Le traitement thermique, tel que le recuit, et le traitement thermomécanique.

Des systèmes de classification mentionnés ci-dessus, la composition chimique est le plus largement utilisée internationalement et sera soulignée comme suit.

Plus on a de carbone, plus l'acier est dur. On a donc initialement classé l'acier en catégories [51].

I.12.4. Les aciers ordinaires ou les aciers au carbone

On appelle acier un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2% massique. Cette teneur limite vient de la limite de solubilité du carbone, à haute température, dans la phase cubique à faces centrées (C.F.C) du fer, appelée austénite. Des éléments d'alliages sont généralement ajoutés à un alliage Fe-C afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et les propriétés des aciers [52] .

Les aciers ordinaires sont les moins onéreux. La fusion les purifie moins des impuretés, ils contiennent donc plus de soufre et de phosphore. Par ailleurs, ils sont coulés en gros

lingots, en rendant ainsi possible une ségrégation importante, et il n'est pas rare qu'on y trouve beaucoup d'inclusions non métalliques.

Les aciers ordinaires s'emploient pour des pièces peu importantes, on les utilise pour la fabrication des fers marchands laminés à chaud (poutres, barres, poutrelles, cornières, ainsi que tôles, tubes et pièces de forge prévus pour travailler sous des charges relativement peu élevées). Ils sont largement employés dans la construction des édifices et des ouvrages d'art soudés, rivés et boulonnés (poutres, fermes, charpentes des grues, corps des récipients et des appareils, charpentes des chaudières à vapeur, dragues, etc.) Ainsi que dans la fabrication des éléments de machines peu importants (axes, arbres, pignons, doigts de chenilles, bagues, boulons, écrous, etc.) non soumis au traitement thermique ou l'ayant déjà subi. De nombreuses pièces (axes de piston, poussoirs, pignons, vis sans fin, etc.) en ces aciers à composition chimique définie, sollicitées à l'usure et n'imposant pas de résistance élevée à cœur, sont soumises à la cémentation ou à la cyanuration [53].

Le carbone, étant l'élément le moins cher et le plus efficace pour durcir le fer, il est ajouté au fer dans des proportions variant de 0,04 m% à 4 m% pour faire des aciers à faible, moyenne ou forte teneur en carbone

I.12.5. Les aciers à haute teneur en carbone (0.6 % à 1.4 % de C)

Ils sont caractérisés par une grande dureté, une grande résistance et une faible ductilité. Étant résistants à l'usure, ils sont, utilisés dans la fabrication d'outils de coupe, des lames de scies et de matrices. On associe souvent à ces aciers des éléments d'addition tels que le chrome, le vanadium et le tungstène afin d'obtenir des composés de carbures pour améliorer leur dureté [54].

I.12.5. Les aciers à moyenne teneur en carbone (0.25 % à 0.6 % de C)

La concentration en carbone de ces aciers varie de 0.25% à 0.60%. Leurs propriétés mécaniques s'améliorent par austénitisation, trempe, puis revenu. On les utilise le plus souvent à l'état revenu, auquel cas ils ont une microstructure de martensite revenue.

Les aciers à moyenne teneur en carbone ont une faible trempabilité et leur traitement thermique n'est efficace que si leur section est très mince et si la vitesse de refroidissement est très élevée.

L'ajout de chrome (Cr), de nickel (Ni) ou de molybdène (Mn) facilite l'application de traitements thermiques à ces alliages et offre un large éventail de combinaisons résistance ductilité [55].

I.12.6. Les aciers à faible teneur en carbone (% C < 0.25 %)

Ces aciers sont produits en grande quantité et à moindre coût et se caractérisent par une grande ductilité et une grande ténacité mais une faible résistance. Ils sont généralement

renforcés par écrouissage (amélioration de la résistance et de la dureté par déformation plastique). Leur résistance à la traction se situe entre 415 et 550 MPA et leur allongement à la rupture peut atteindre 25%. Par ailleurs, ils peuvent être facilement usinés et soudés. On les trouve dans diverses applications (éléments de construction tels que les poutres, les profilés, les cornières, carrosserie de voitures, boites de conserve,...) [54] .

Ce type d'aciers contient jusqu'à 0,30% C. La catégorie la plus importante de cette classe d'acier est de produits plats laminés (feuille ou bande), habituellement dans l'état laminé à froid et recuite. La teneur en carbone de ces aciers qui sont à haute aptitude à la déformation est très faible, moins de 0,10% de C, jusqu'à 0,4% de Mn. Les utilisations typiques de cette classe sont dans les panneaux de carrosserie automobile, plaque d'étain, et les produits métalliques.

Pour l'acier laminé à plaques structurales et sections, la teneur en carbone peut être augmentée, environ de 0,30%, avec une plus grande teneur en manganèse jusqu'à 1,5%. Ces matériaux peuvent être utilisés pour les pièces embouties, pièces forgées, tubes sans soudure, et plaque de la chaudière [51] .

- Les propriétés mécaniques dépendent à la fois de la teneur en carbone et du traitement thermique, les aciers et les fontes ont ainsi un très vaste domaine d'application (voir tableau 2).

Tableau 2 : Les différents compositions métalliques des aciers et leurs utilisation

Métal	Composition typique (m%)	Utilisation
Acier doux à faible teneur en carbone	Fe + 0.04 - 0.3 C (\pm 0.8 Mn)	Faibles contraintes (aciers de construction, bonne soudabilité)
Acier à moyenne teneur en carbone	Fe + 0,3 - 0,7 C (\pm 0,8 Mn)	Contraintes moyennes (pièces mécaniques, boulons, écrous, arbres, engrenages)
Acier à forte teneur en carbone	Fe + 0.7 – 1.7 C (\pm 0.8 Mn)	Fortes contraintes (ressorts, outils de coupe, de filage)
Acier faiblement Allié	Fe+ 0.2 C 0.8 Mn 1 Cr 2 Ni	Fortes contraintes : réservoirs de pression, aéronautique...
Acier fortement allié (inoxydable)	Fe + 0.1 C 0.5 Mn 18 Cr 8 Ni	Usage à haute température et anticorrosion, usines chimiques.

Les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par des revêtements. En milieu aqueux, leur résistance à la corrosion dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide. E milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion. [59] .

I.12.7. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans les domaines où une protection contre la corrosion est importante. Ces aciers sont utilisés dans plusieurs domaines : en orthopédie, en instrumentation, dans les installations agroalimentaires et dans la construction métallique. Ils résistent bien aux attaques des milieux agressifs en se protégeant d'un film passif qui leur donne la qualité d'inoxidable [57] .

Les différents types d'aciers inoxydables [57] :

- Les aciers inoxydables ferritiques.
- Les aciers inoxydables austénitiques.
- Les aciers inoxydables austéno-ferritique(DUPLEX).
- Les aciers inoxydables martensitiques. [58].

Références bibliographiques

- [1] Dorion J.F, La corrosion du soutènement minier, Québec, Canada, Doctorat en génie des mines Philosophiæ doctor (Ph.D) , © Jean-François Dorion, 2013, p. 10.
- [2] Hilti H. G, Manuel Corrosion, Hilti France | 1 rue Jean Mermoz | 78778 Magny-les-Hameaux , Juillet 2015.
- [3] LANDOLT.D, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12),, Edition presses polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [4] MEHIBIL.R « Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda , (2008).
- [5] NADIR .D « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », Livre Edition : 1.03.4278 (2004), Pages (6-7). .
- [6] BOUMEGUET.F et IABBASSEN.D « Étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », Mémoire de fin d'études, BEJAIA, Université A. MIRA, (2017)..
- [7] A. M. J. P. J. T. J. BERNARD, Métallurgie Générale, Masson, Paris: 2ème Edition,, , 1991.
- [8] A. HABCHI.A « Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H2SO4 20% », Ouargla, Master académique ; Université Kasdi Merbah , 2013.
- [9] BAROUD.A.D et BOUKABOUYA.H, « Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la corrosion des aciers », -Saïda, mémoire de Master université Dr Moulay Tahar, 2017.
- [10] BENZAADA.S, Cours de corrosion ; Livre en ligne.
- [11] SUTTER.B, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion,, 1998.
- [12] J. L, Protection contre la corrosion, Techniques de l'ingénieur,, France, 1990.
- [13] MESSAOUDI.B « Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopique, Algérie, Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2003.

- [14] SAADOUNE.S « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », mémoire de Magister, Sétif, université Ferhat Abbas, 2010.
- [15] CHEKKAT.A « Étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister., ALGER, École militaire polytechnique, 2006.
- [16] BOUAMAMA.S.M.N «Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin», Mémoire de fin d'études, bejaia, Université A. MIRA-BEJAIA, 2015.
- [17] AKILAL.N « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de magister,, bejaia, Université A. MIRA – BEJAIA, 2004.
- [18] IDRISSE.M.S « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat,maroc, Université Mohammed V Rabat, 2016.
- [19] KHERRAF.S« Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister,, skikda, Université de Skikda, 2008.
- [20] M. C. A. Col, MATÉRIAUX MÉTALLIQUES, « Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse », dunod: 4 ieme partie, 2010.
- [21] A. V. Y. B. P. C. PHILIBERT.J « MÉTALLURGIE. Du minerai au matériau », paris, 2002, p. 959.
- [22] LANDOLT.D «Corrosion et chimie de surfaces des métaux » PPUR presses polytechniques, Éd, 1997.
- [23] SCULLY.J.C « Corrosion. Protection. Principes fondamentaux », MASSON Paris Milan Barcelone, 1995, p. P.93.
- [24] BROWN.B.F, AGRAWAL.A « Localised Corrosion », eds. R. W. Staehle, NACE, Houston, Texas, 1974.
- [25] NARGEL.C « CORROSION DE L'ALUMINIUM », DONDO,Paris, 1999, p. p.92.
- [26] PEREZ BROKATE.F.C « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires , Paris-France, thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2016.

- [27] MAURICE.P.M.V « Comparaison of Atomic Structures of Passive Films on Chromium and on Ferritic Stainless Steels », Paris, Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces CNRSURA,, 1997.
- [28] D. N. H. e. K. V. J. NEWMAN, „ Potential distribution in a corroding pit,“, *ElectrochimicaActa*22, 829–831, 1977.
- [29] .: R. M. P. R. K. PATEL, , “Investigation of a single pit/defect evolution during thecorrosion process,“, *Corrosion Science* 52, 3150– 3153, 2010.
- [30] C. V.-U. J. S. J. S. A. C. D. F. e. J. P. D. Di CAPRIO, “Morphology of corroded surfaces: Contribution of cellular automaton modelling,“, *Corrosion Science* 53, 418–425, 2011.
- [31] KHALED.M « L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés »,Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009, pp. pages 12-13.
- [32] MAILLET.A, interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact », Thèse de doctorat, L'université de Poitiers, 2012.
- [33] EUROPE.S « l'acier inoxydable et la corrosion., Arcelor Mittal laPlaine Saint Denis -Paris: FR-93212, (2010).
- [34] MANSRI.A«Composites à base de copolymères et de bentonite pour lacoagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion », oran,thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, 2016.
- [35] NACE, . Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, p. 79, 1965.
- [36] [. P. B. E. d. p. d. f. i. d. c. s. l. d. l. t. e. d. c. h. .: c. p. t. é. T. d. doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [37] FIAUD.C, Inhibiteur de corrosion. *Technique de l'ingénieur, traité corrosionet vieillissement*.
- [38] C. L. N. P. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*. Hermès Science Publications, P.245,2002.
- [39] Schaschl.E, *NACE Corrosion Inhibitors*, USA, National Association ofCorrosion Engineers, usa, p. 28, 1973.
- [40] Thomas.J, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Univ.Ferrara,italy,p. 453, 1980.

- [41] Landolt.D, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press,, oxford, p.488,1993.
- [42] Turgoose.S, Chemical inhibitors for corrosion control, OrganizersThe royal society ofchemistry-industrial division and UMIST,p.107; 1988.
- [43] Short.A, introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, 2003.
- [44] Uhlig.H, Corrosion et Protection,, Paris France, 1970.
- [45] Catonné.I.I.J, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - choix, CAST LYON, 1977.
- [46] Campa.A, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, TechnologieProfessionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Professionnelle pour les Mécaniciens, paris, 1971.
- [47] Fiaud.C Inhibiteurs de Corrosion, m160, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [48] MAROUF.H, Caractérisation structurale et mécanique du joint soudé de la liaison bimétallique Acier ordinaire E36/Acier anti –usure NAXTRA70 utilisé par l'unité Grue de Bejaia dans l'assemblage de la pelle chargeuse et godet d'excavation »,mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, , 2012.
- [49] BOUMELITA.Y, Dégradation des propriétés mécaniques du cordon de soudure d'un acier APIX70 en fonction de la succession des réparations Application dureté », mémoire de master, Université Badji Mokhtar De Annaba, 2017.
- [50] BOUBAKER.A, Effet de traitement de recuit sur les caractéristiques structurelles et mécaniques d'un acier faiblement allié de type BS2 soudé : Cas de bouteille à gaz (BAG Batna) » mémoire de master, Université Mohamed khider –Biskra, 2019.
- [51] BARKAT.Y, « Etude comparative entre deux procédés de soudage des pipelines » mémoire de master, Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
- [52] HICHER.N,Etude des propriétés microstructurales et mécaniques d'un acier (BS2) soudé », mémoire de master, Université Mohamed Khider –Biskra, 2019.
- [53] LAKHTINE.I « Métallographie et Traitements Thermiques Des Métaux »,Moscou: Quatrième édition, éditions Mir Moscou, 1986.
- [54] SERARIA.I, «Effet de traitement thermique sur la qualité d'une soudure en aciers»,mémoire de master,Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.

- [55] GUELAÏ.F.N, Comportements mécaniques des aciers faiblement alliés avant et après cémentation », mémoire de master, Université De Tébessa., 2016.
- [56] Bentiss.M.F, The substitute 1,2,3-oxadiazole: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acide, année 2000.
- [57] HAMZA.S, «Caractérisation des joints soudés des pipelines en acier INOX 304L», thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2019.
- [58] BOUMEGUET.F et IABBASSEN.D« Étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », BEJAÏA, Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA, 2017.

Chapitre II
Méthodes Expérimentales

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales et d'analyse utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Les techniques gravimétriques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats obtenus.

II.2. Matériau, inhibiteur et procédures expérimentales

Ce paragraphe a pour but de présenter le matériau ainsi que les procédures expérimentales utilisées dans les essais de corrosion réalisés au laboratoire.

II.2.1. L'acier XC48

Pour notre étude, nous avons utilisé un acier au carbone à faible pourcentage de carbone : XC48. Le tableau suivant donne la composition chimique de cet acier :

Tableau 3 : Composition chimique type de l'acier utilisé (% massique)

C	Si	Mn	S	Cr+Ni+Mn
0.45-0.50	≤ 0.40	0.50-0.80	0.015-0.035	≤ 0.63

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC48 qui est couramment utilisé en mécanique général. Il s'usine facilement et est apte au traitement thermique. Toutefois, il manque de résistance à l'usure et à la corrosion.

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, nous avons effectué des essais sur un acier usiné préalablement sous forme de 8 pièces cylindriques de diamètre 29,9 mm et d'épaisseur 2,7 mm qui sont immergées en position inclinée dans des béciers couverts contenant la solution chlorhydrique.



Figure 21 : échantillon de pièce d'acier xc48 après l'immersion



Figure 22 : les 8 pièces de l'acier xc48 après l'immersion



Figure 23 : les 8 pièces d'acier xc48 au cours d'immersion dans des béchers contenant la solution et l'inhibiteur

II.2.2. Préparation de la surface de l'acier

Avant chaque essai, les échantillons d'acier XC48 subissent un polissage au papier abrasif SiC de granulométrie décroissante (du grain 400 jusqu'à 1200). Les échantillons sont ensuite dégraissés à l'éthanol, rincés à l'eau distillée et séchés.

Le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse mécanique au laboratoire de l'environnement au niveau de la Faculté des Sciences et de Technologie, comme il est illustré ci-dessous (figure 25).



Figure 24 : Polisseuse mécanique



Figure 25 : Papiers polisseuse mécanique

II.2.3. Préparation des solutions

- Préparation de la solution de HCl 1 M :

La préparation de la solution chlorhydrique HCl 1 M a été effectuée en obtenant un volume de 82.18 ml de HCl 37 % de densité 1.2 et en complétant le volume jusqu'à 1000 ml par l'eau distillée, la solution obtenue a été stockée dans une fiole jaugée.

- **Les propriétés physico-chimiques d'inhibiteur :**

L'orthophénanthroline est un composé organique de formule brute $C_{12}H_8N_2$, formé de trois cycles aromatiques adoptant la disposition de phénanthrène. Les deux cycles opposés contiennent chacun un atome d'azote se faisant face. Elle fait partie des ligands bidentés. Elle est susceptible de former des complexes avec le fer. Dans ce travail, nous avons utilisé le dérivé orthophénanthroline chlorhydrate monohydraté (noté ici **Phen**) de formule moléculaire $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ de masse moléculaire 234.6 g/mol et un point de fusion de 220°C.

- **Préparation de la solution mère d'inhibiteur ($2 \cdot 10^{-3}$ M) :**

Nous introduisons une masse de Phen « orthophénanthroline » 0.0469g dans une fiole de 100 ml et nous remplissons avec HCl 1 M.

- A partir de cette solution mère nous préparons par dilution les solutions filles suivantes : 10^{-5} M / $5 \cdot 10^{-5}$ M / 10^{-4} M / $2.5 \cdot 10^{-4}$ M / $5 \cdot 10^{-4}$ M / $7.5 \cdot 10^{-4}$ M / 10^{-3} M.

II.2.4. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la perte de masse

Dans notre étude de la corrosion par mesure de la perte de masse nous avons utilisé les deux principaux dispositifs :

Une balance analytique (KERN) : qui permet de peser avec une grande précision (1/10 mg) les échantillons d'acier XC48 avant et après leur immersion dans la solution corrosive afin de calculer la perte de masse correspondante.

Un bain thermostat : qui permet de jouer sur la température de la solution corrosive et contrôler sa valeur au dixième de degré Celsius.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Ces deux étapes ont été réalisées avec l'aimable autorisation du laboratoire chimie environnement du Département Génie des procédés de l'université de Bordj Bou Arreridj.

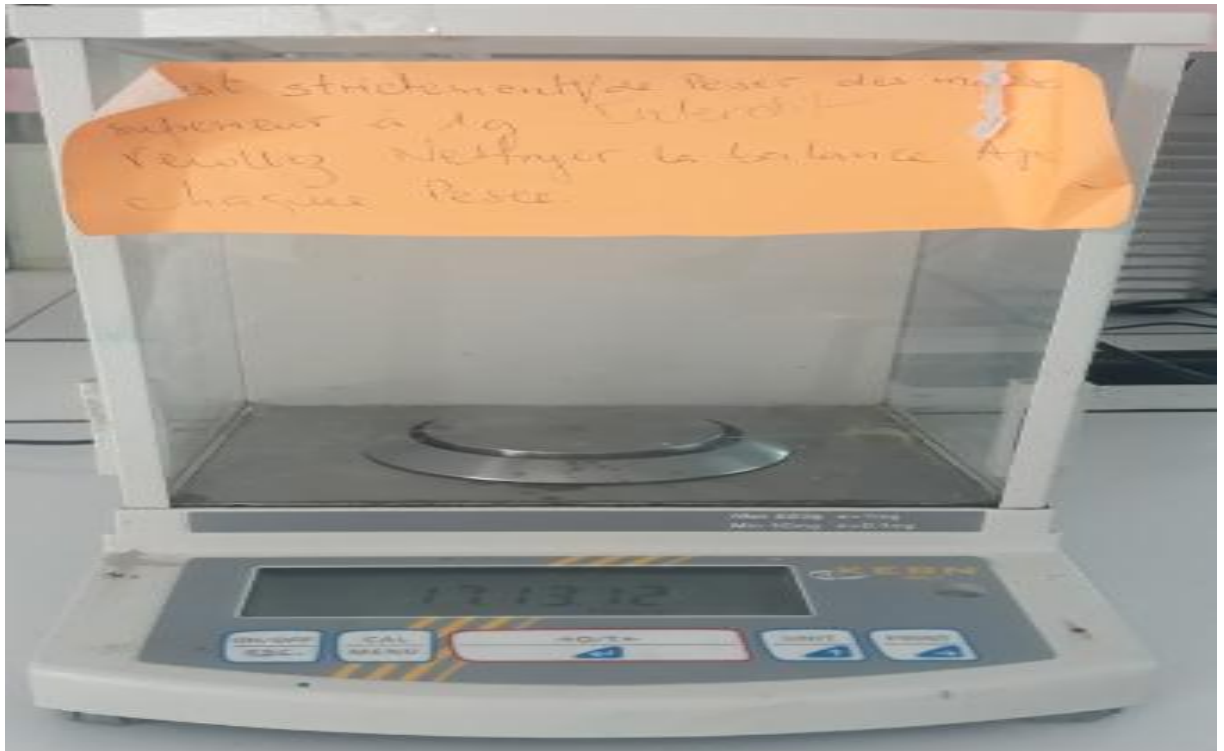


Figure 26 : Balance analytique utilisée pour l'étude gravimétrique



Figure 27 : Bain thermostat utilisé pour l'étude gravimétrique.

II.3. Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique consiste à exposer des échantillons de métal de surface S à un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps déterminé t , et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Elle est une méthode d'utilisation relativement simple et préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [1] mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

II.3.1. Vitesse de corrosion

- **La vitesse de corrosion (V)** : est déterminée par l'équation suivante :

$$V = \Delta m / S \times t \dots \text{II.1}$$

- **Δm** : la perte de masse en mg déterminée par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \dots \text{II.2}$$

m_0 : la masse de l'échantillon avant l'essai en mg ;

m_1 : la masse de l'échantillon après l'essai en mg ;

t : le temps d'exposition dans la solution corrosive en heure ;

S : la surface totale exposée en cm^2 .

II.3.2. Taux de corrosion

On exprime généralement la vitesse de corrosion en perte d'épaisseur par année, en mm/an, ou en perte de masse par surface par jour, cela réfère au taux de corrosion. Il s'agit d'une valeur de comparaison du comportement des différents métaux et de l'influence des modifications du milieu (Lamoureux, 1980). La relation générale entre le taux de corrosion, la corrosivité d'un environnement et la résistance à la corrosion d'un matériau est :

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{\text{corrosivité de l'environnement}}{\text{résistance à la corrosion du métal}} \dots \text{II.3}$$

Pour un métal donné, le taux de corrosion est variable en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve. Il est même possible que, selon les conditions du milieu, la réaction de corrosion soit ralentie ou interrompue. Cette suspension de la réaction se nomme passivité et les vitesses de corrosion sont, dans ce cas, généralement inférieures à 0,001 mm/an. Bien que la nature de la passivité soit encore relativement mal connue, la formation d'un film protecteur d'oxyde ou d'hydroxyde à la surface, ou bien l'agencement des électrons, pourraient expliquer ce phénomène.

En utilisant des coupons de corrosion, les taux de corrosion se calculent en utilisant la durée d'exposition, la perte de masse, la surface exposée et la densité du métal. Le taux de corrosion se calcule selon cette équation :

$$\theta = \frac{K \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot d} \dots \text{II.4}$$

Où :

$K = 8,76 \times 10^4$ (pour unités en mm/an) ;

Δm = perte de masse du coupon en gramme ;

t = durée de l'exposition en heures ;

S = surface du coupon en cm^2 ;

d = densité de l'acier en g/cm^3 .

II.3.3. Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (EI%) du composé utilisé est calculée en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = \left(\frac{V_{HCl} - V_{inh}}{V_{HCl}} \right) \times 100 \dots II.5$$

V_{HCl} et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.4. Théorie d'adsorption

II.4.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation)

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.4.2. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [2]

II.4.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du

métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle E_0 [1]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

II.4.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet souvent de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [2][3].

II.4.2.3. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus connu. Il suppose qu'il existe sur la surface, un nombre fixe de sites d'adsorption. Un site ne peut adsorber qu'une seule particule. L'énergie d'adsorption est constante car on néglige les interactions entre particules adsorbées [4].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est :

$$\theta = \frac{K.C_{inh}}{1+K.C_{inh}} \dots \text{II.6}$$

K désigne le coefficient d'adsorption et **C_{inh}** la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

II.4.2.4. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [5].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$e^{-2a\theta} = Kads \times Cinh \dots II.7$$

Ou **a** : est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Kads : désigne le coefficient d'adsorption.

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

II.4.2.5. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation [6] .

$$\{\theta/1 - \theta\}e^{2a\theta} = Kads \times Cinh \dots II.8$$

Ou **a** est une constante d'interaction entre particules adsorbées, **Kads** désigne le coefficient d'adsorption et **C_{inh}** est la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

II.5. Analyse de surface

II.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscope) présente un avantage dans l'étude des matériaux utilisant une sonde électronique. La surface ou souvent les couches surfaciques sont caractérisées en MEB, des images reflètent l'aspect de la surface explorée.

II.5.1.1. Principe de fonctionnement du MEB

Le MEB est basé sur l'irradiation du matériau sous vide (10⁻⁷ Torr) par un faisceau électronique très fin et très énergétique de l'ordre de 30 à 40 keV délivré par un canon à électrons [7]. Ce faisceau balaye, point par point, la surface du matériau. Son schéma de principe est présenté par la figure 29.

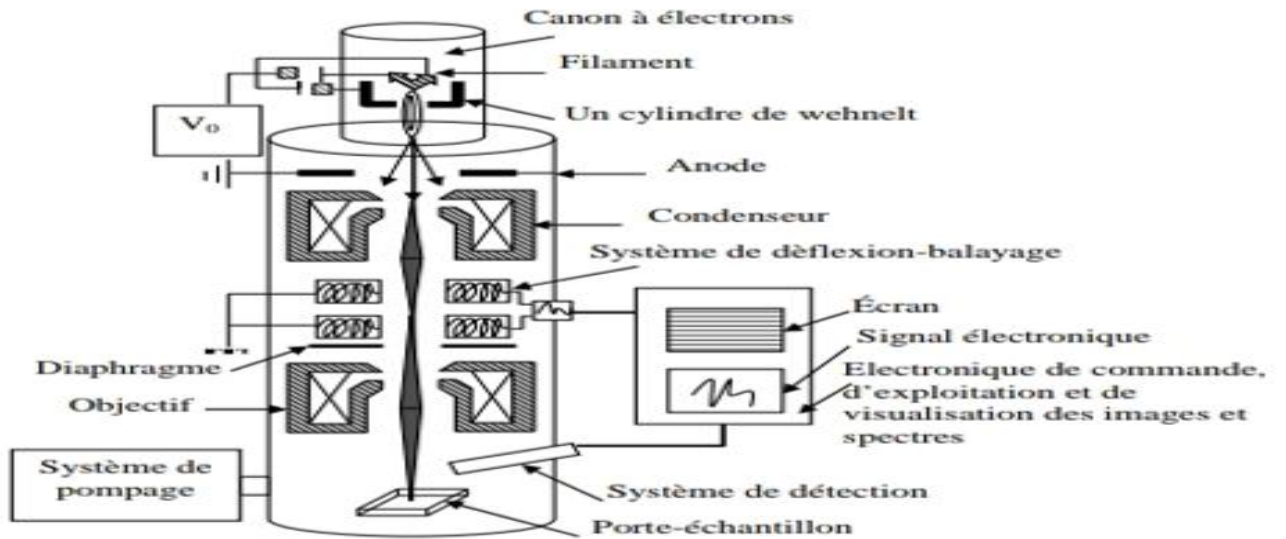


Figure 28 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

Les électrons primaires sont focalisés et dirigés vers la surface. L'interaction des électrons primaires avec les surfaces produit diverses émissions (des électrons secondaires vrais et Auger). Ils peuvent être aussi des électrons inélastiques et des électrons élastiques et même des photons. L'intensité de chaque signal relatif à ces émissions est enregistré de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Un système électronique permet de convertir ces signaux en image [8][9]. La pénétration des électrons à 40 keV peut atteindre quelques micromètres et constitue une distribution sous forme de poire (figure 30). Le faisceau primaire excite les électrons de l'échantillon en libérant un nombre important d'électrons secondaires pouvant atteindre différentes énergies. Ce sont les électrons secondaires faiblement énergétiques ($E < 50 \text{ eV}$) et provenant d'une faible profondeur ($< 10 \text{ nm}$) qui sont analysés en MEB et donnent des renseignements sur la topographie de la surface.

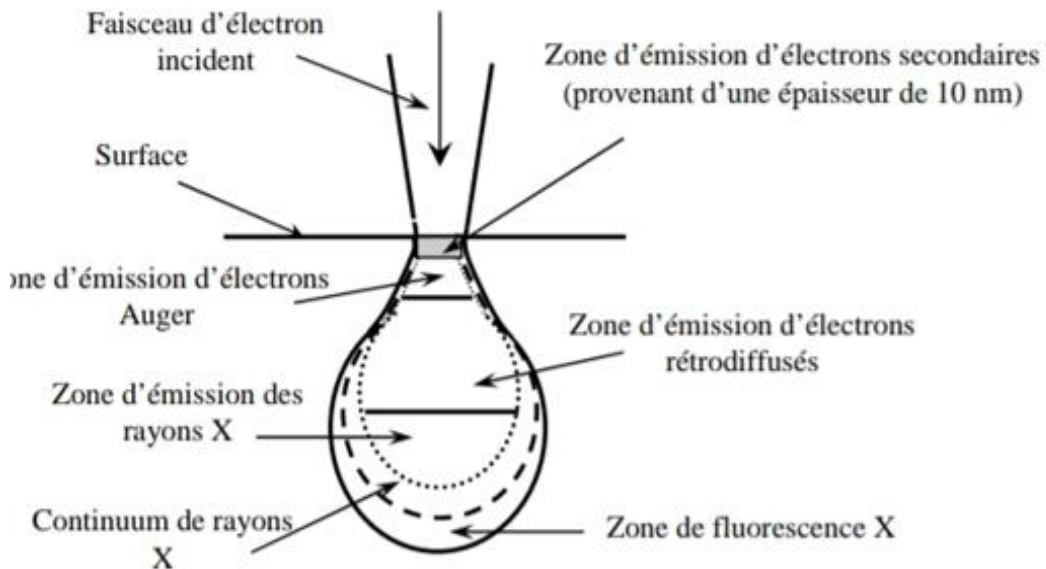


Figure 29 : Interaction électron-matière

L'évolution de l'image lors d'une croissance peut nous renseigner par exemple : sur la cristallisation ou non, sur la taille des grains, et parfois on peut remonter à la mesure de l'épaisseur de la couche formée.

II.5.2. Microscope à Force Atomique (AFM)

Le microscope AFM (Atomic Force Microscope) est un dérivé du microscope STM. Il permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface du matériau. 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 Van der Waals apparaissent.

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

Deux modes d'interaction sont possibles :

➤ Mode attractif

Lorsque la distance r entre la pointe et la surface est grande (quelques dizaine de nanomètres) par rapport à la distance d'équilibre r_0 .

➤ Mode répulsif

Lorsque la distance r est inférieure ou égale à la distance d'équilibre r_0 .

II.5.1.1. Principe de fonctionnement de L'AFM

La pointe, constituant l'élément essentiel de l'AFM, est montée sur un micro levier appelé souvent cantilever (figure 31) possédant les caractéristiques d'un ressort et devant avoir à la fois une faible raideur k et une grande fréquence de résonance. Le système levier/pointe est modélisé par une masse ponctuelle attachée à l'extrémité du ressort. La pointe est constituée d'un composé de nitrure de silicium (Si_3N_4) présentant de bonnes qualités mécaniques notamment la dureté.

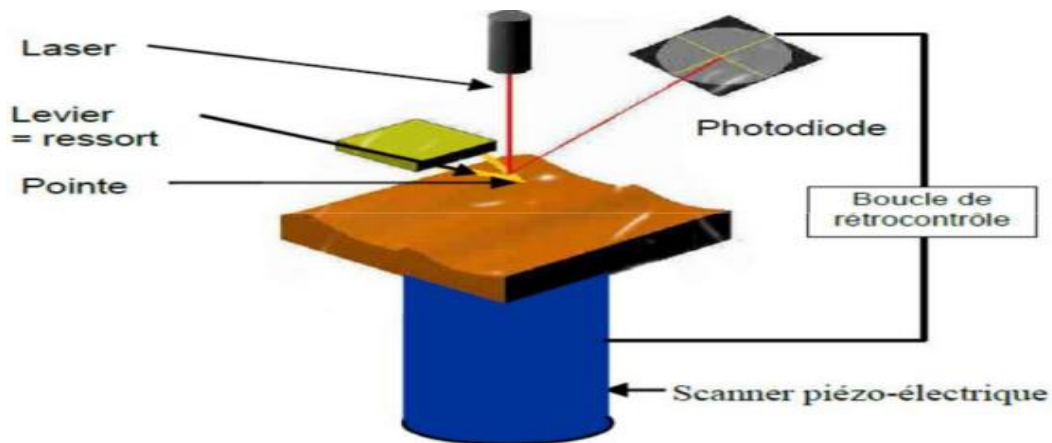


Figure 30 : Schéma simplifié d'un principe de microscope à force atomique

Le déplacement de la pointe sur l'échantillon est assuré par une céramique piézoélectrique. Son mouvement fait osciller le cantilever éclairé initialement par un faisceau laser. Les déplacements du cantilever sont mesurés optiquement par la détection de la réflexion du faisceau laser. La réflexion est détectée par un système de photodiodes. On peut avoir deux photodiodes comme on peut avoir quatre lorsqu'on désire mesurer les forces de friction causées par les mouvements de torsion du cantilever.

Le mouvement de la pointe balaie ligne par ligne une zone de surface et une cartographie de la zone explorée est ainsi obtenue.

Le cantilever est un bras de levier très mince possédant les caractéristiques d'un ressort. Sa forme peut être rectangulaire ou de forme de V (figure 32)

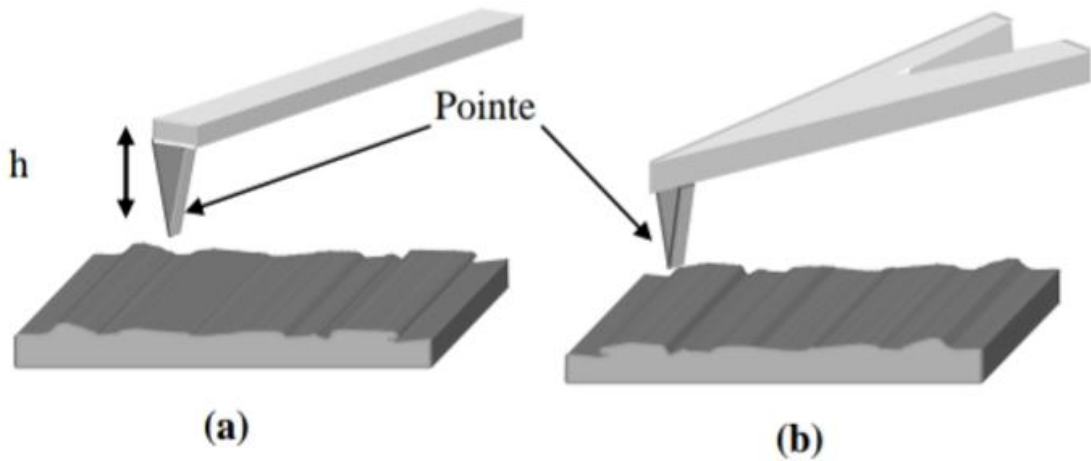


Figure 31 : Les deux formes du cantilever. (a) : Forme rectangulaire ;(b) : Forme en V

La raideur du cantilever est très faible (10^{-1} à 1N/m) pour pouvoir détecter une faible interaction entre la pointe et l'échantillon (cette force est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-12} N). La fréquence de résonance doit être grande (10 à 100 kHz) pour éviter de détecter les résonances venant des vibrations extérieures (bruit, marches,...) [10].

Références bibliographiques

- [1] Antropov.L, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths., London,p.147, 1962.
- [2] H. L. e. E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings,SciencePress,Princeton, p.279,1979.
- [3] C. M. F. M. e. M. D. G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, New York, p.119,1987.
- [4] Landolt.D, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Oxford: 1st Edn, Alden Press,p.488, 1993.
- [5] Dunahue.K.F, Electrochem, p.886,1965.
- [6] M. H. L. G. F. M. Lebrini, p.485,2005.
- [7] EBERHART.J.P, DNOD/PARIS: 1 ere edition, 1997.
- [8] JEAN-LUC MARTIN.A.G, presses Polytechniques, 1 ere edition , 1998.
- [9] MATHIEU.H, Paris: 4 E Édition MASSON,p.67, 1998.
- [10] Thomasniv.J, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Italy, . Univ Ferrara, Italy,p.453, 1980.

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction

Ce chapitre III a porté sur l'étude de l'effet inhibiteur de l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée (**noté ici Phen**) sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par la méthode gravimétrique. Dans cette méthode, le suivi de la corrosion est réalisé par la mesure de la perte de masse après l'immersion d'échantillons d'acier dans une solution d'acide chlorhydrique et comporte deux étapes principales : suivi de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl en absence et en présence de l'inhibiteur aux concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M.

L'adsorption de l'inhibiteur Phen sur l'acier XC48 est caractérisée par la détermination de l'isotherme d'adsorption correspondante ainsi que l'analyse de surface de l'acier XC48 par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

III.2. Suivi de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl seul

La perte de masse par corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl seul est déterminée principalement par trois paramètres : le temps d'immersion, la concentration et la température de la solution corrosive. L'étude ci-dessous est effectuée en suivant l'effet d'un seul paramètre en gardant les deux autres constants.

III.1.1.Influence du temps d'immersion

Le temps d'immersion ou de contact du métal avec le milieu corrosif est un paramètre très important dans l'étude de l'évolution de la corrosion en milieu acide. De ce fait, nous avons réalisé des tests de mesure de la perte de masse Δm_{moy} (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1M pour différents temps d'immersion (0,5h, 1h, 2h, 4h, 5h et 6h) à la température 25°C. Les résultats obtenus pour 4 essais ainsi que leur moyenne sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Valeurs de la perte de masse Δ_{moy} (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1M pour différents temps d'immersion à 25 °C

Temps (h)	Δm_1 (mg)	Δm_2 (mg)	Δm_3 (mg)	Δm_4 (mg)	Δ_{moy} (mg)
0,5	64,5	64,4	63,1	64,2	64,0
1	87,3	85,1	83,0	86,1	85,3
2	146,9	149,2	147,8	145,5	147,3
4	218,3	222,4	238,4	225,5	226,1
5	238,8	229,6	237,7	239,6	236,4
6	302,0	327,6	315,4	322,5	316,8

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

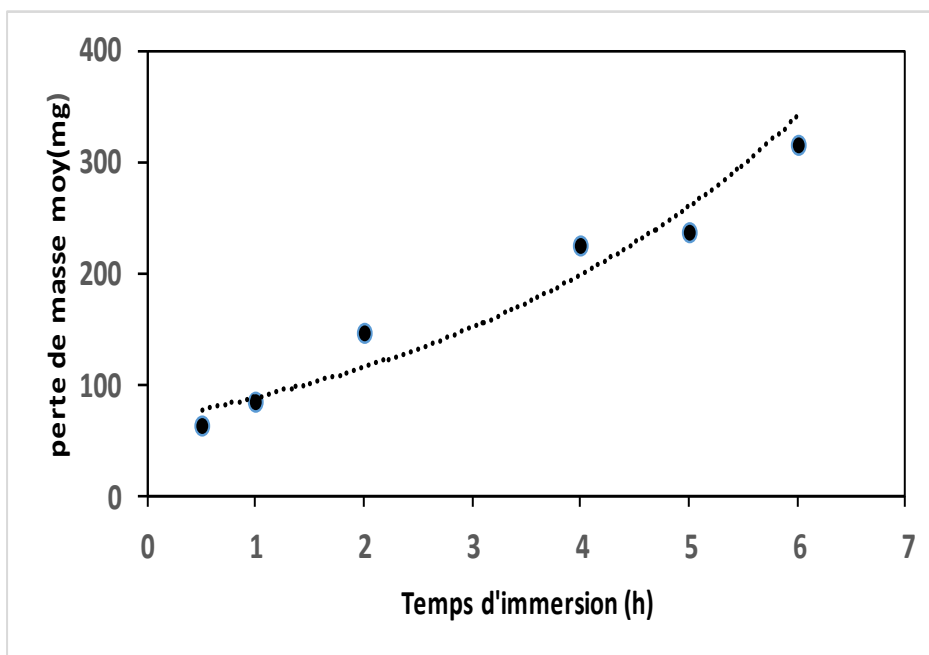


Figure 32 : Influence du temps d'immersion sur la perte de masse de l'acier XC48 dans HCl 1M (à 25 °C)

D'après la figure 33 nous pouvons noter que pour des temps d'immersion courts (0,5h et 1h), la perte de masse prend les plus petites valeurs inférieures à 100 mg, puis on constate une augmentation des valeurs de perte de masse avec l'augmentation du temps

d'immersion de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur élevée de 300 mg à 6h d'immersion.

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure précédentes nous permet de constater qu'il y a une augmentation rapide de la perte de masse de l'acier XC48 avec l'augmentation de temps d'immersion, ce qui nous suggère l'hypothèse de l'effet direct du temps d'immersion sur la corrosion.

- ✓ A l'issue de cette étude et pour des raisons de disponibilité du bain thermostat, un temps d'immersion de 3 heures est retenu pour le reste des expériences.

III.1.2. Influence de la concentration de HCl

L'acidité de la solution corrosive joue un rôle fondamental sur le comportement électrochimique de l'acier XC48. Pour un temps d'immersion de 3h, nous avons réalisé des tests de mesure de la perte de masse $\Delta m_{oy}(mg)$ de l'acier XC48 après l'immersion de nos échantillons dans des solutions HCl à différentes concentrations (0,1M-0,5M-1,5M-2M-2,5M-3M) à la température 25°C. Les résultats obtenus pour 4 essais ainsi que leur moyenne sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Valeurs de la perte de masse moyenne Δm_{oy} (mg) de l'acier XC48 dans HCl à différentes concentrations (après 3 h d'immersion et à 25 °C)

C _{HCl} (M)	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_{oy} (mg)
0.1	95.8	95.0	90.2		93.7
0.5	159.4	166.6	163.0	169.9	164.7
1.5	164.3	173.2	168.5	170.6	169.2
2.0	170.5	173.1	174.0	174.4	173.0
2.5	249.7	219.5	242.4	228.2	235.0
3.0	243.7	240.0	214.0	246.4	236.0

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

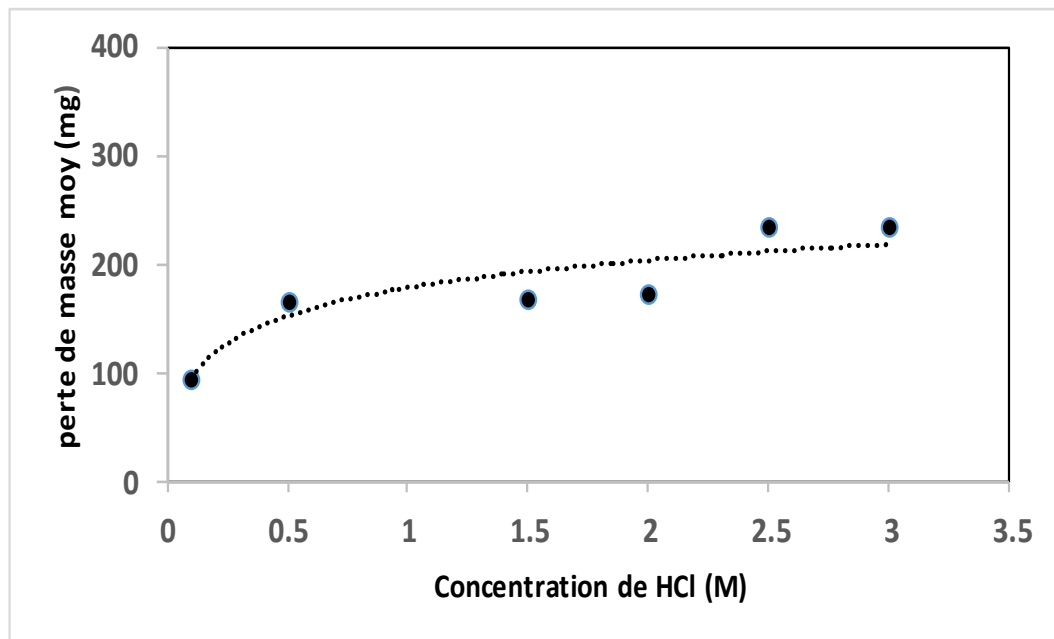


Figure 33 : Influence de la concentration de HCl sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 (après 3 h d'immersion et à 25 °C)

D'après la figure 34 nous pouvons noter que pour la faible concentration 0,1M en HCl, la perte de masse est plus ou moins faible (93 mg) mais quand on immerge l'acier dans les concentrations HCl plus élevés nous observons des grandes valeurs de perte de masse (environ 250 mg à 3h).

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure précédentes nous permet de constater que tant que les valeurs de concentration de HCl augmentent, la perte de masse augmente en pareille et la raison en est l'augmentation de la concentration des ions hydrogène qui est la principale cause de corrosion.

- ✓ A l'issue de cette deuxième étude, la concentration 1 M de HCl est retenue pour le reste des expériences.

III.1.3. Influence de la température

Pour compléter la charge d'étude des paramètres influençant le comportement électrochimique de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M, nous avons réalisé des tests de mesure de la perte de masse Δ_{moy} (mg) de l'acier XC48 après 3h d'immersion de nos échantillons dans le bain thermostat à différents valeurs de température (25°C, 35°C et 45°C). Les résultats obtenus pour 4 essais ainsi que leur moyenne sont regroupés ci-dessous.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 6 : Valeurs de la perte de masse Δm (mg) de l'acier XC48 dans HCl 1 M à différentes températures (après 3 h d'immersion)

Temperature °C	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_{oy} (mg)
25	16.5	18.5	18.8		17.9
35	26.6	41.7	27.0	31.2	31.6
45	302.0	327.6	285.4	271.5	296.6

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

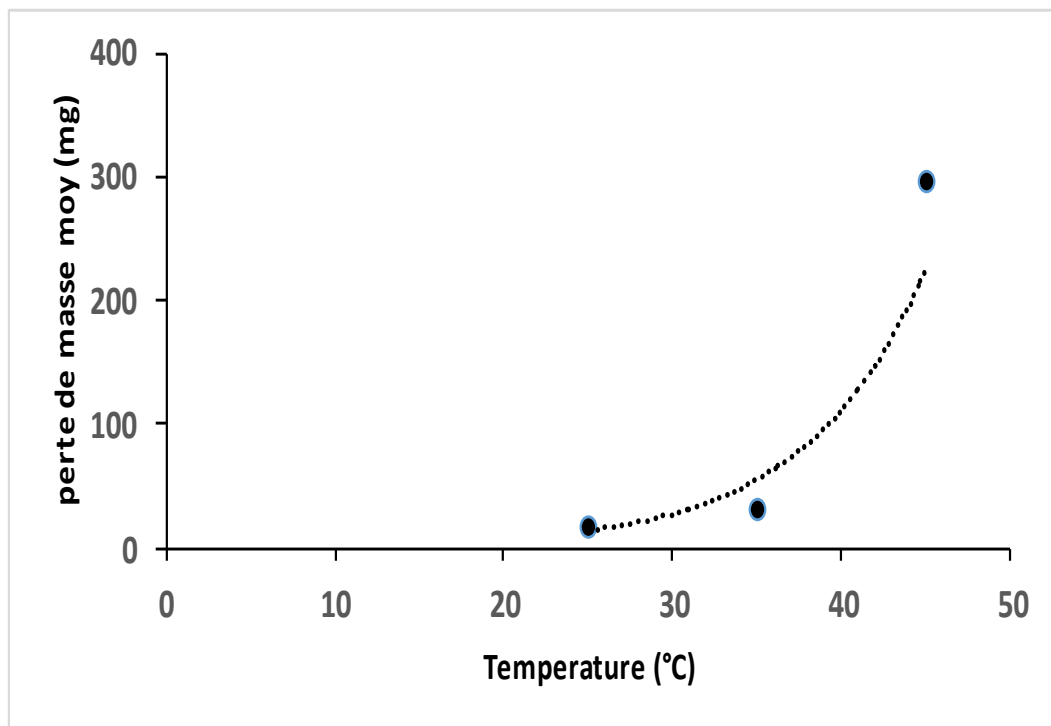


Figure 34 : Influence de la température sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1 M (après 3 h d'immersion)

D'après la figure 35 nous pouvons noter que pour la faible température 25°C, la perte de masse est plus ou moins faible (17.9 mg) et cela varie à la température 35°C (31.6 mg), elle est également à sa valeur maximale à une température de 45°C (296.6 mg).

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure précédentes nous permet de constater que la perte de masse de l'acier XC48 en milieu HCl 1M augmente avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de la réaction de corrosion entre le métal et les ions de la solution. La température accélère la réaction de corrosion.

- ✓ A l'issue de cette troisième étude, la température de 25 C est retenue pour le reste des expériences.

III.2. Suivi de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl + l'inhibiteur Phen

Dans cette deuxième partie, la perte de masse par corrosion de l'acier XC48 est mesurée en présence de l'inhibiteur Phen ajouté dans la solution corrosive aux concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M et aux valeurs des paramètres déterminés précédemment : temps d'immersion de 3 h, concentration en HCl de 1 M et température de 25° C.

III.2.1. Influence de la concentration d'inhibiteur Phen

Pour déterminer l'effet de la concentration de l'inhibiteur Phen sur la corrosion de notre acier dans HCl 1M, nous avons réalisé des tests de mesure de la perte de masse Δm_{moy} (mg) de l'acier XC48 après l'immersion de nos échantillons dans différentes concentrations d'inhibiteur comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M (temps d'immersion de 3 h et température de 25 °C). Les résultats obtenus pour 4 essais ainsi que leur moyenne sont regroupées ci-dessous :

Tableau 7 : Valeurs de la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction de la concentration d'inhibiteur de Phen après immersion de 3h à température 25 °C

Cinh (M)	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_{moy} (mg)
0	16.5	18.5	18.8		17.9
0.00001	8.2	15.5	15.2	10.1	12.3
0.00005	5.3	5.6	6.4	7.0	6.1
0.0001	5.0	5.4	4.5	4.5	4.9
0.00025	2.9	4.7	4.0	5.3	4.2
0.0005	6.8	4.9	7.3	4.0	5.8
0.00075	3.5	3.2	6.9	6.1	4.9
0.001	14.5	2.9	7.1	4.7	7.3

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

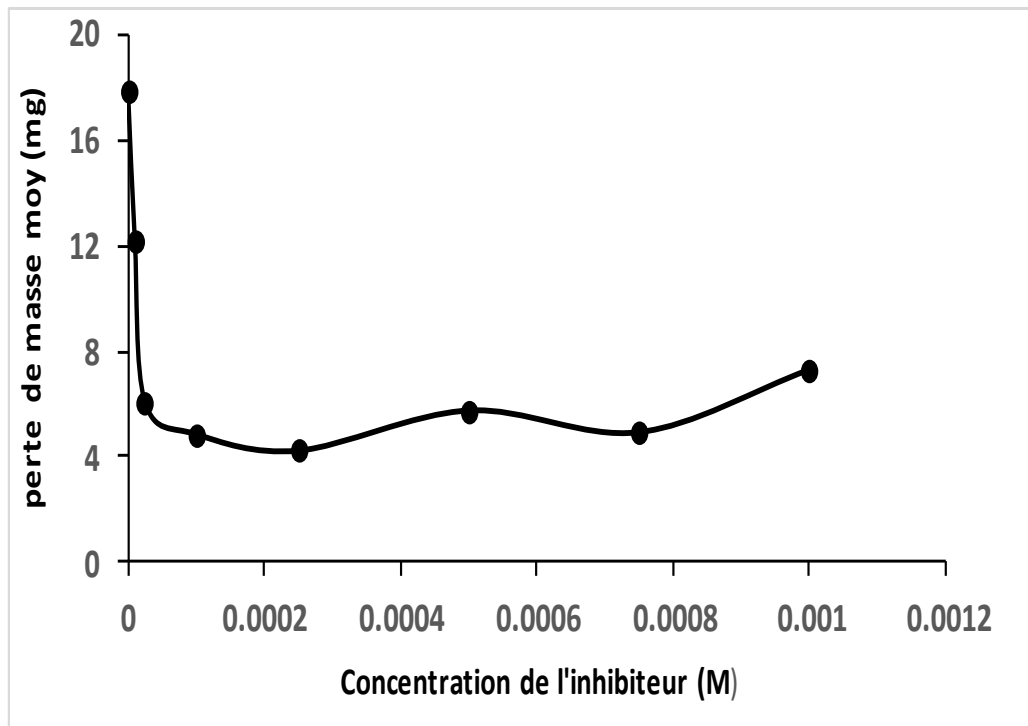


Figure 35 : Influence de la concentration d'inhibiteur de Phen sur la perte de masse moyenne de l'acier XC48 dans HCl 1M (après immersion de 3h et à 25 °C)

D'après la figure 36 nous pouvons noter qu'en absence de l'inhibiteur Phen, la perte de masse par corrosion présente la valeur la plus élevée (17,9 mg) alors que dans un milieu contenant l'inhibiteur Phen elle diminue et se stabilise pour les concentrations C_{inh} de 10^{-4} M (4,9 mg).

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure précédentes nous permet de constater que la perte de masse de l'acier XC48 en milieu HCl 1M en présence d'inhibiteur Phen diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} . Ce comportement peut être attribué à la présence de l'inhibiteur dissout dans la solution corrosive qui s'adsorbe à l'interface acier/solution corrosive et forme une couche qui protège la surface de l'acier et réduit ainsi sa corrosion.

III.2.2.Efficacité inhibitrice de Phen

En exploitant les résultats (II.a) obtenus précédemment dans l'étude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur Phen sur la corrosion d'acier XC48 dans HCl 1M à 25°C, nous avons déterminé l'efficacité inhibitrice (EI%) de notre inhibiteur Phen et aussi son mode d'action contre la corrosion.

- L'efficacité inhibitrice est calculée en utilisant l'équation :

Chapitre III : Résultats et discussions

$$EI(\%) = \frac{V_{(HCl)} - V_{corr(HCl+inh)}}{V_{corr(HCl)}} \times 100 = \frac{\Delta m_{(HCl)} - \Delta m_{corr(HCl+inh)}}{\Delta m_{(HCl)}} \times 100 \dots III.1$$

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

Les valeurs d'efficacité inhibitrice obtenues pour les 4 essais ainsi que leurs pertes de masse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M de l'inhibiteur Phen à différentes concentrations après immersion de 3h et à 25 °C

Cinh (M)	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	$\Delta m_{oy} (n\theta)$		EI (%)
0	16.5	18.5	18.8		17.9		
0.00001	8.2	15.5	15.2	10.1	12.3	0.32	31.68
0.00005	5.3	5.6	6.4	7.0	6.1	0.66	66.12
0.0001	5.0	5.4	4.5	4.5	4.9	0.73	72.95
0.00025	2.9	4.7	4.0	5.3	4.2	0.76	76.44
0.0005	6.8	4.9	7.3	4.0	5.8	0.68	67.93
0.00075	3.5	3.2	6.9	6.1	4.9	0.73	72.53
0.001	14.5	2.9	7.1	4.7	7.3	0.59	59.29

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

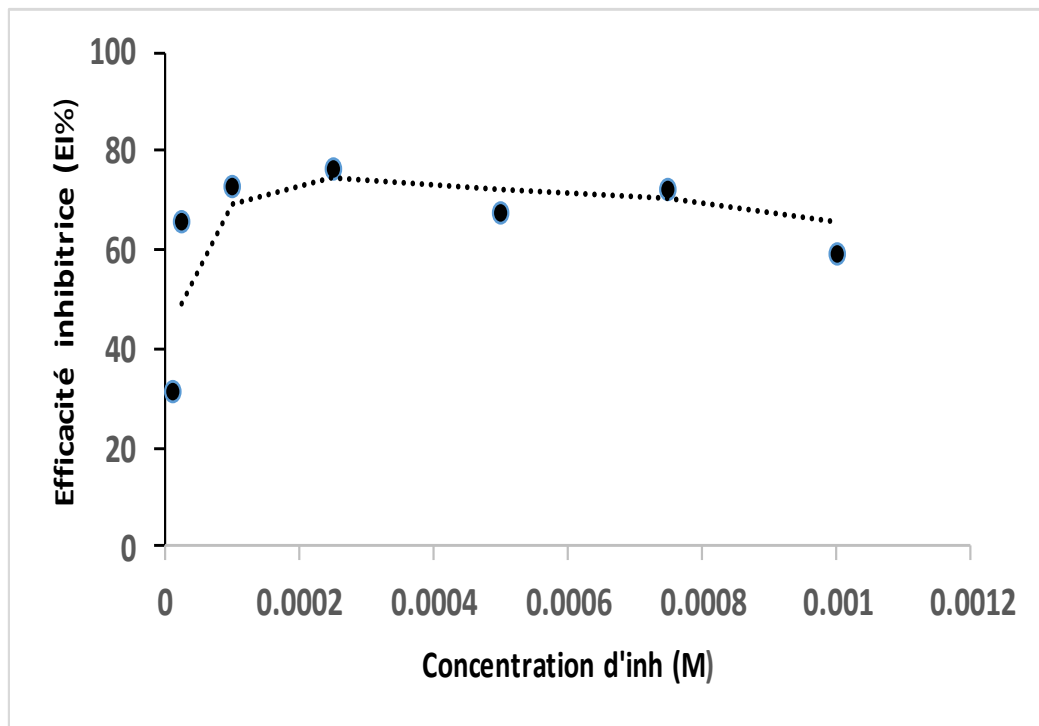


Figure 36 : Evolution de l'EI% de Phen sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M en fonction de la concentration de Phen (après immersion de 3h à 25 °C)

D'après la figure 37 nous pouvons noter que notre inhibiteur présente une efficacité de 31 % pour la très faible concentration 10^{-5} M. Cette efficacité est plus que doublée (66%) pour la concentration 5.10^{-5} M.

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau et la figure précédentes nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice (EI%) du Phen sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M croit avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur puis reste relativement constante aux concentrations relativement plus élevées. L'inhibiteur Phen présente une très bonne efficacité inhibitrice de (72%) pour une concentration de 10^{-4} M de Phen. Nous pouvons conclure également que l'efficacité inhibitrice de Phen reste relativement stable et indique que l'acier est bien protégé.

III.2.3. Isothermes d'adsorption du Phen

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur ainsi de la réaction électrochimique de corrosion de l'acier XC48 en milieu acide. L'efficience relative d'inhibition dépend :

- ✓ Du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur.
- ✓ De la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal.
- ✓ De la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur Phen obtenues dans l'étude (I) de la perte de masse de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M (temps d'immersion de 3 h et température de 25 C) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de inhibiteur Phen sur la surface de l'acier XC48. 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_{inh}) par l'une des équations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K} \text{ (Isotherme d'adsorption Langmuir) ...III.2}$$

$$e^{-2a\theta} = K \cdot C_{inh} \text{ (Isotherme de Temkin)...III.3}$$

$$\frac{1-\theta}{\theta} e^{-2a\theta} = K \cdot C_{inh} \text{ (Isotherme de Frumkin).....III.4}$$

Où :

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

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

a est constante d'interaction entre particules adsorbées.

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

$$\theta = \frac{V_{(HCl)} - V_{corr(HCl+inh)}}{V_{corr(HCl)}} = \frac{\Delta m_{(HCl)} - \Delta m_{corr(HCl+inh)}}{\Delta m_{(HCl)}} \quad \dots III.5$$

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

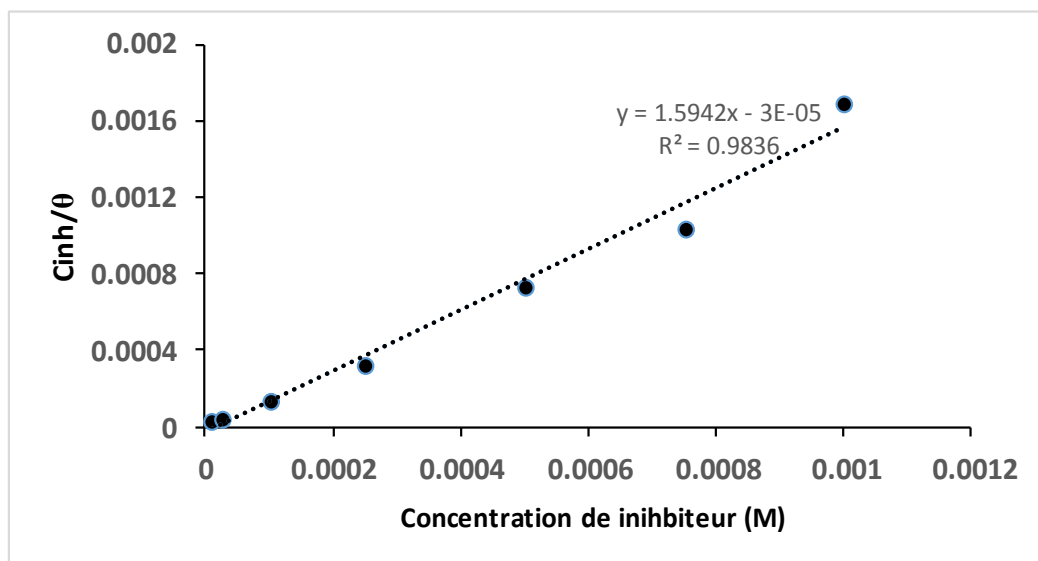


Figure 37 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)

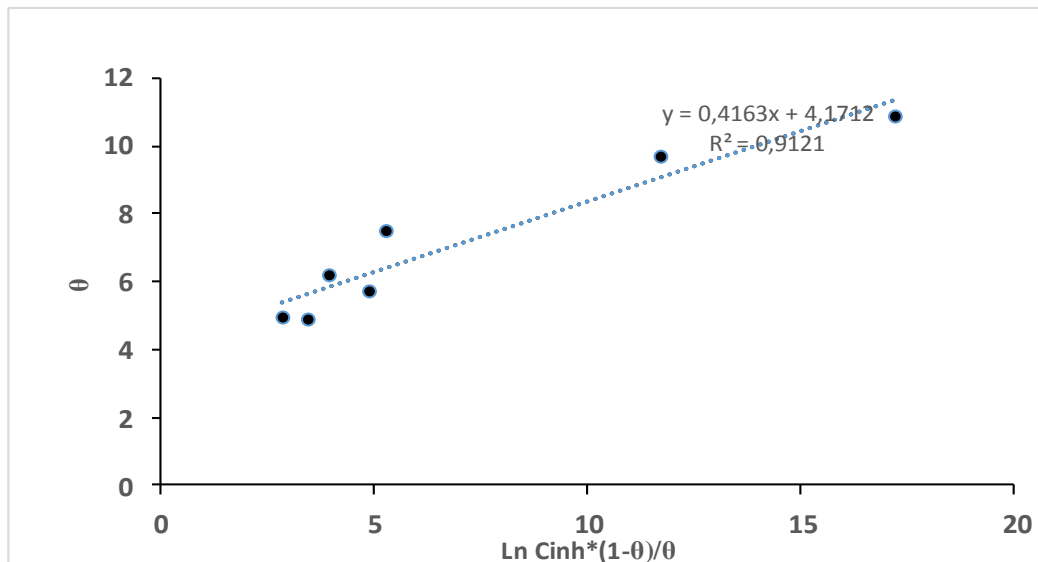


Figure 38 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)

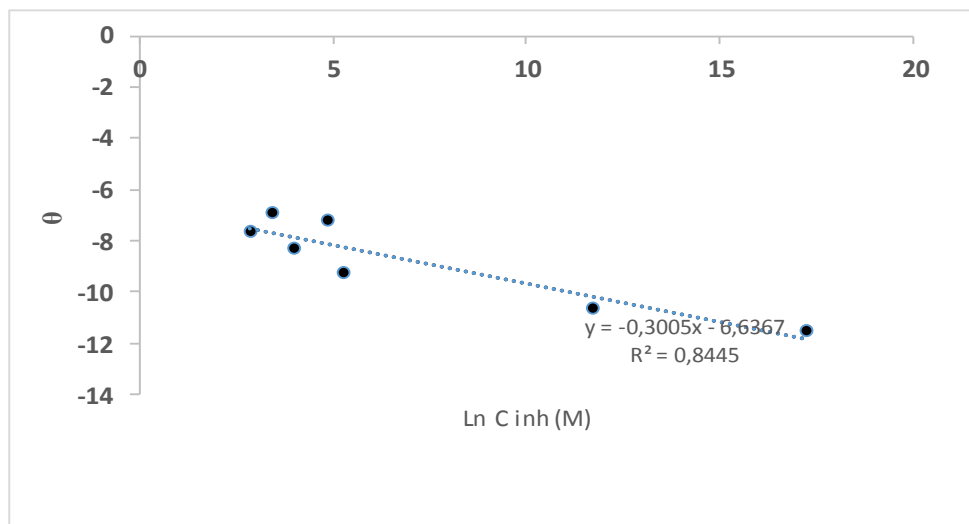


Figure 39 : Isotherme d'adsorption de Temkin de Phen sur l'acier XC48 dans HCl 1M (après 3 h d'immersion et à 25°C)

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux trouvés, nous avons utilisé le critère du coefficient de détermination R^2 . D'après les tracés obtenus sur les Figures 38 nous pouvons remarquer que la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur Phen est linéaire. Ce résultat indique que l'adsorption de Phen sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M obéit à l'isotherme de Langmuir. Le coefficient de détermination R^2 est très proche de 1 (> 0.98) et confirme la validité du modèle choisi.

Chapitre III : Résultats et discussions

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

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT} \dots \text{III.6}$$

Tableau 9 : Paramètres de la régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir

Méthode	R^2	Pente	Ordonné à l'origine	K_{ads}	ΔG°_{ads} (J/mol.K)
Gravimétrie	0,9836	1,5942	3×10^{-5}	$3,33 \times 10^4$	-35751.36

$$K_{ads} = 1/\text{ordonnée à l'origine} = 1/0,00003 = 33333.33$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \cdot \ln(55.5 \times K) = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(55.5 \times K) = -35751.36.$$

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau 9 nous permet de faire les remarques suivantes sur l'adsorption de l'inhibiteur Phen sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M :

- Sur le signe de ΔG°_{ads} : à partir du tableau ci-dessus, on note que la valeur d'enthalpie est négative(-) ce qui indique que le phénomène d'adsorption est naturel et spontané.
- Sur la valeur de ΔG°_{ads} : quant à la valeur d'adsorption, elle est comprise entre -20 et -40 KJ/mol.K, ce qui indique que l'adsorption est à la fois physique et chimique, c'est -à-dire mixte.

III.3. Analyse par 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 a 10^{-3} M sont représentées respectivement dans les figures 41.a, 41b et 41.c, 41.d.

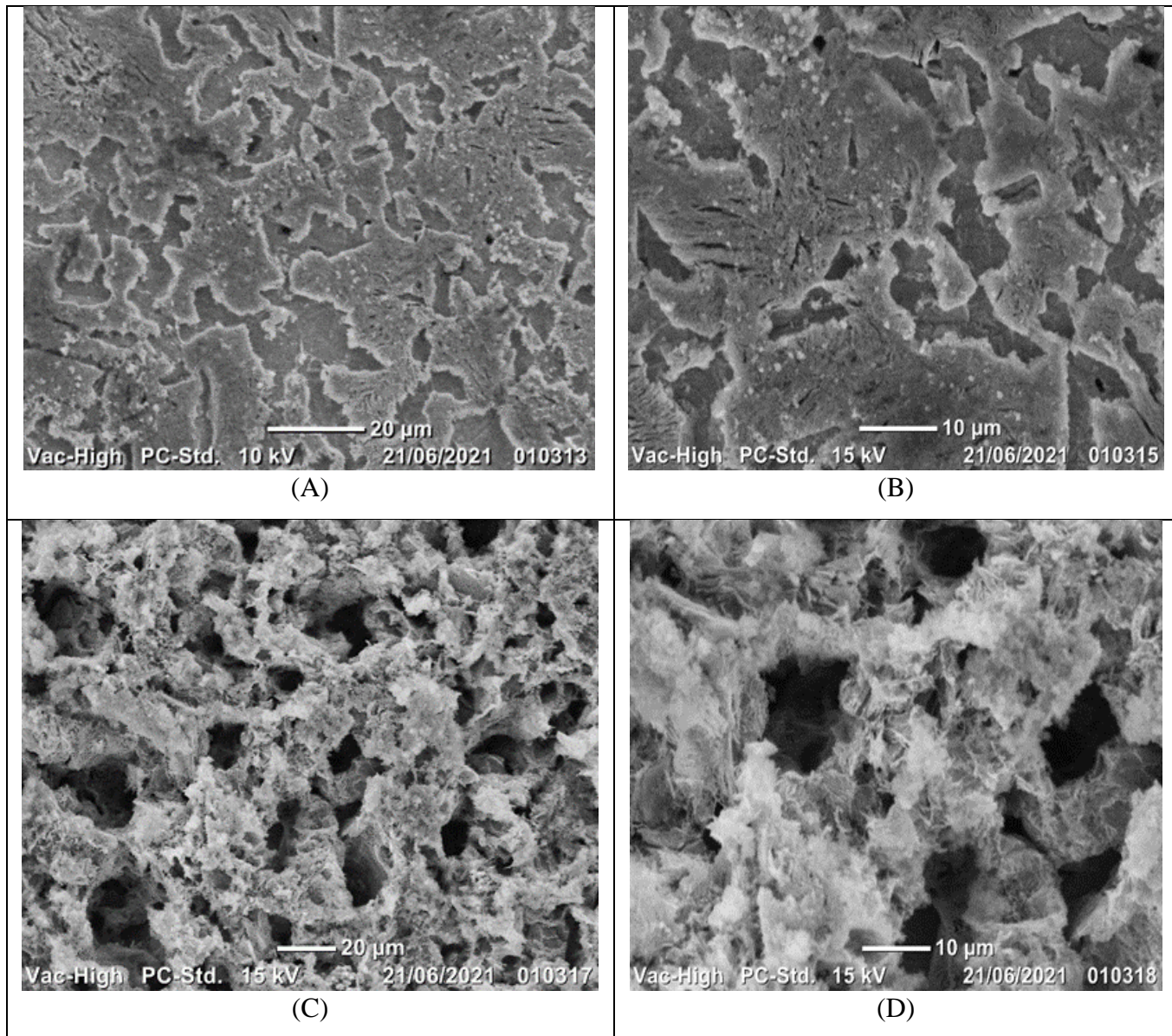


Figure 40 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a, b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c, d)

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous remarquons sur la micrographie de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans 1M HCl (figures 41.a et 41.b) que cette dernière est fortement attaquée et endommagée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion par la solution acide. Par contre en présence de Phen (figures 41.c et 41.d), nous constatons que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'une substance 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.[1][2]

III.4. Analyse par 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).

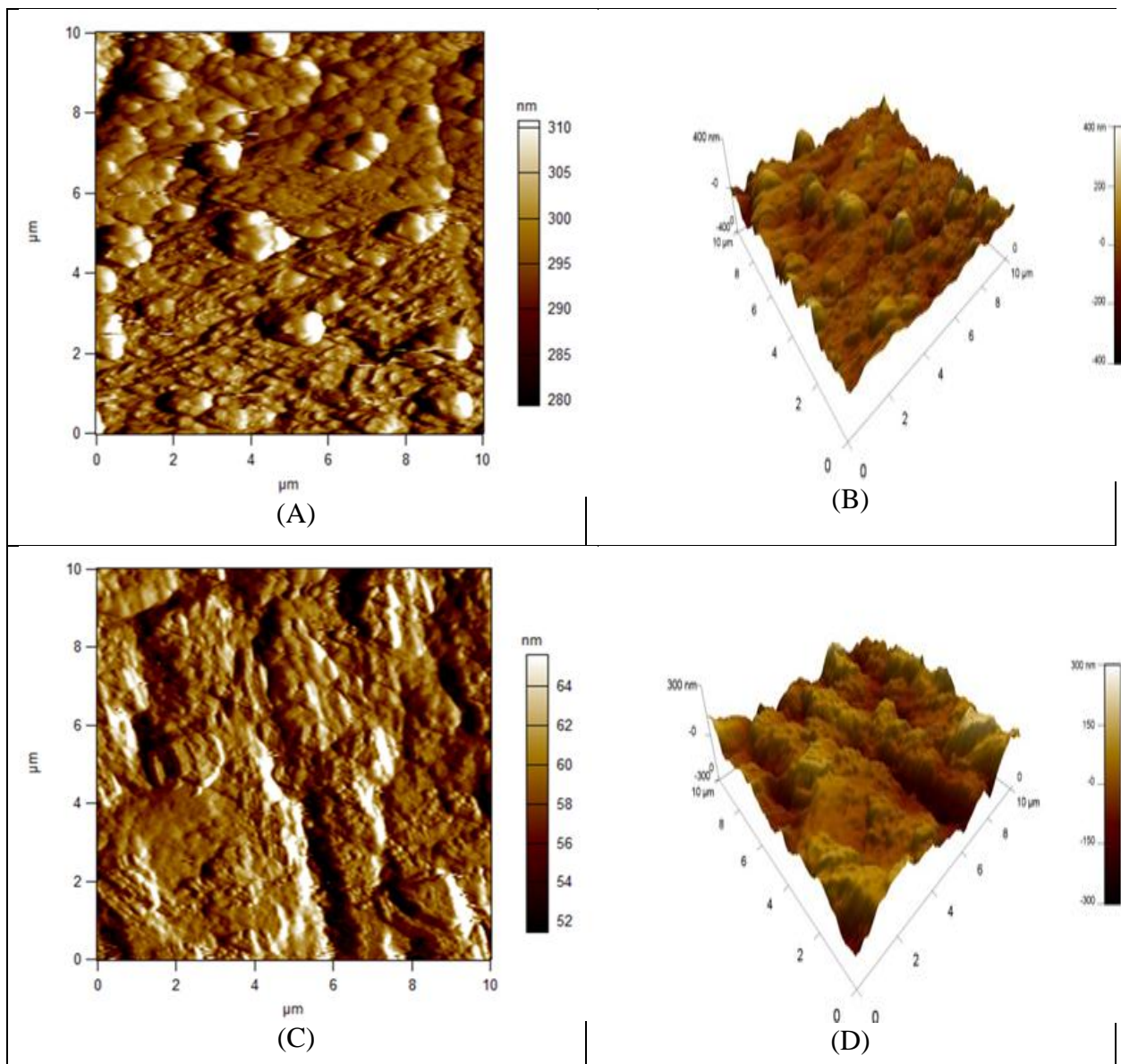


Figure 41 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl (a, b) et 1M HCl+Phen 10^{-3} M (c, d)

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 42.a, 42.b, et 42.c, 42.d).

En absence d'inhibiteur, nous observons d'après les Figures 42.a et 42.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 42.c et 42.d), la rugosité de la surface de l'acier a été considérablement diminuée (rms =47.051 nm). La diminution de la rugosité moyenne observée en présence de l'inhibiteur Phen confirme bien la formation d'un film d'inhibiteur protégeant la surface de l'acier [3][4].

Références bibliographiques

- [1] J. S. K. O. L. E. E. S. C. Gowrarju N.D, Adsorption characteristics of lota crrageenan and Inulin as potential coorosion inhibitors at mild steel/supphuric acid interface, Vols. %1 sur %2232,9-19, Journal of Molecular Liquidds , 2017.
- [2] P. D. A. a. K. R. Haldher R, Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution, Vols. %1 sur %29,95-105, Sustainable Chemistory and Pharmacy, 2018.
- [3] P. D. a. H. R. Saxena R, Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of Cuscuta reflxa extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, Vols. %1 sur %2124,156-164, Bioelectrochemistory, 2018.
- [4] P. D. R. S. G. a. K. A. Saxena A, Use of saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄, Journal of Molecular , 2018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but principal de ce travail est d'évaluer les propriétés inhibitrices de l'orthophenanthroline chlorhydrate monohydratée (**notée Phen**) sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M par la méthode gravimétrique. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en absence et en présence de cet inhibiteur a été étudiée. Dans cette étude, l'analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB) a été également utilisée.

Cette étude nous a permis de conclure que :

- L'efficacité d'inhibition du Phen croit avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Elle atteint une valeur de maximum de 76.43% pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M de Phen.
- L'adsorption des molécules de Phen obéit à l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° (-35,75 KJ/mol.K) et les valeurs élevées de K_{ads} ($3,33 \times 10^4$) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. L'adsorption des molécules de Phen est à la fois physique et chimique.
- L'analyse de surface par AFM et MEB a montré que l'inhibiteur a formé une couche protectrice de la surface de l'acier.
- Le Phen est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier XC48 au carbone dans HCl 1 M même à des concentrations très faibles.

- Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants :
 - L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion de ces composés sur d'autres types d'acier ou de métaux tels que le cuivre et l'aluminium dans différents milieux agressifs.
 - L'étude de l'influence d'autres facteurs sur l'inhibition de la corrosion tels que l'hydrodynamique.
 - La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme XPS et Simulation de

MD

RESUME

Dans ce travail, nous avons mené une étude sur la protection de l'acier au carbone XC48 contre la corrosion dans HCl 1M en utilisant l'inhibiteur organique : l'orthophénanthroline chlorhydrate monohydraté (**noté Phen**). L'étude de l'effet anticorrosif en fonction de la concentration et du temps d'immersion de ce composé ainsi que la température du milieu sur l'acier au carbone dans un milieu acide a été faite par la méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont montré que Phen présente une bonne efficacité inhibitrice de 76.43% pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. L'adsorption de Phen sur la surface de l'acier est de type mixte (physique et chimique) et suit l'isotherme de Langmuir. La formation de la couche protectrice d'inhibiteur sur la surface de l'acier a été confirmée par la microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, acier, corrosion, acide, orthophénanthroline chlorhydrate monohydraté.
AFM, MEB, méthode gravimétrique.

ABSTRACT

In this work, we conducted a study on the protection of XC48 carbon steel against corrosion in 1M HCl using the organic inhibitor: orthophenanthroline hydrochloride monohydrate (noted Phen). The study of the anti-corrosive effect as a function of the concentration and the immersion time of this compound as well as the temperature of the medium on carbon steel in an acid medium was carried out by the gravimetric method. The results obtained showed that Phen has a good inhibitory efficiency of 76.43% for a concentration of $2.5 \cdot 10^{-4}$ M. The adsorption of Phen on the surface of steel is of mixed type (physical and chemical) and follows the Langmuir isotherm. The formation of the protective inhibitor layer on the steel surface was confirmed by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

Key words: Corrosion inhibitor, steel, corrosion, acid, orthophenanthroline hydrochloride monohydrate.
AFM, SEM, gravimetric method.

المخلص

في هذا العمل، أجرينا دراسة حول حماية الفولاذ الكربوني XC48 من التآكل في 1M HCl باستخدام المانع العضوي: orthophenanthroline hydrochloride monohydrate (المشار إليه Phen). تم إجراء دراسة التأثير المضاد للتآكل كدالة لتركيز ووقت غمر هذا المركب بالإضافة إلى درجة حرارة الوسط على الفولاذ الكربوني في وسط حمضي بطريقة الجاذبية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن Phen لديه كفاءة مثبطة جيدة 76.43% لتركيز 2.5 10⁻⁴ م. امتزاز Phen على سطح الفولاذ من النوع المختلط (فيزيائي وكيميائي) ويتبع درجة حرارة لانجموير. تم تأكيد تكوين طبقة المانع الواقية على سطح الفولاذ بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني (SEM).

الكلمات المفتاحية: مثبط التآكل، الفولاذ، التآكل، orthophenanthroline hydrochloride monohydrate، AFM، SEM، طريقة الجاذبية.