

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
– BORDJ BOUARRERIDJ



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

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

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Etude de l'efficacité d'un sel complexant dans l'inhibition de la
corrosion de l'acier.

Présenté Par :

Merakchi Imene

Righi Naima

Le : 26 /Juin /2022

Jury de soutenance :

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

Année Universitaire: 2021-2022

Remerciements

Nous remercions avant tout, le Dieu, le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donnée pour terminer notre travail. Nous tenons à remercier tout d'abord notre promoteur **Mr Tennah Farid** de nous avoir confié ce thème et de nous avoir orienté et conseiller afin de réaliser ce travail.

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

Nos sincères remerciements vont également aux **Pr Khelladi Mohamed Redha** pour tous ses efforts pour nous aider à réaliser certain travaux pratique

Nous tenons particulièrement à adresser nos plus vifs remerciements à les ingénieurs au laboratoire chimie analytique **Mr Ait Maamer Slimane** et **M^{lle} Boussaadia Fayza** et l'ingénieur au laboratoire d'environnement **M^{me} Farida Habbiche** et **Mr Fouad Mouhobi** pour son soutien et son aide.

Un remerciement spécial à tous le personnel du laboratoire de l'université de BBA
En fin, nous n'oublions pas d'adresser nos vives gratitude à tous nos enseignants, qui ont contribué à notre formation tout au long de ces années d'étude.

Dédicaces

*C'est avec une sincère gratitude et une chaleureuse considération que je dédie ce travail à :
La lumière de ma vie, le centre de mon univers, la femme dont les mots d'encouragement et de
ténacité résonnent à mes oreilles... Ma chère mère **fatima zahrae...***

*Le plus grand travailleur qui a été une source de force et sur ses ailes seulement j'ai plané...
mon père **Manssour...***

*le lisen , le compagnon, l'amant, et l'encouragement pour moi dans mon dernier voyage de
mes étude à mon cher mari **Ali ...***

*La source constante de soutien et d'encouragement... mes chères sœurs **Merieme et Rahma et
Hadjer** , et mon frère **Abdou ...***

*La source de ma joie qui m'a accompagné pendant les années d'université ...ma très chère
amie **Amina...***

*L'amie qui m'a partagé cet humble travail **Imene ...***

*Mes honorables professeurs de l'école primaire à l'université ; et tout le monde s'est tenu à
mes côtés pendant mon voyage...*

Naima

Dédicaces

Du profond de mon cœur, avec joie, fierté et respect. Je dédie ce travail :

A mes chers parents :

A L'homme de ma vie , mon exemple éternel ,celui qui s'est toujours sacrifié pour me voire
réussir mon cher papa **Brahim**.

A l'être le plus cher de ma vie, ma source d'amour et affection, ma raison de vivre : Ma Chère
maman **Naima**.

Chaque ligne de cette thèse chaque mot et chaque lettre vous exprime la reconnaissance, le
respect, l'estime et le merci d'être mes parents.

A mes chères sœurs : **Samah , Ines ,Yasmine , Khadidja**

A mes chères frères : **Imad, Houcine et Abdelrrazak**.

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, puisse dieu vous garder,
éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vœux les plus chers.

A ma **grand-mère** et **mon grand-père** chéries qui m'a accompagné par ses prières, sa
douceur, puisse dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et bonheur.

A ma chère tante **Fouzia** et sa famille

A mes chers oncles et sa famille.

A toute la famille Merakchi

A mon binôme **Naima** : je te remercie pour ta gentillesse, ta spontanéité.

A mes chères amies : Hadjer Bouzid, Chaima Saoudi, Selma Bouhacida

Ames chères amies de ma promotion : Ines, Chapi , Narimène, Tayma , Rania, Linda Anfel,
,Hanifa ,Mouna, Noussaiba .

A mon encadreur Mr **Tennah Farid**

A toutes les personnes de ma grande famille et tous les membres de ma promotion.

À Tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

Imene

Sommaire

Titres	Pages
I. Remerciements.	
II. Liste des figures.	
III. Liste des tableaux.	
IV. Liste des symboles.	
V. Liste des abréviations.	
Introduction générale	01
Références bibliographiques.	02
Chapitre I : Etude bibliographique	
Partie 1 : Le phénomène de la corrosion	
I.1. Généralités sur la corrosion	03
I.1.1. L'origine de la corrosion.....	03
I.1.2. Qu'est-ce qu'une corrosion ?.....	03
I.1.3. Types de la corrosion.....	03
I.1.3.1. Corrosion chimique	04
I.1.3.2. Corrosion électrochimique (humide).....	04
I.1.3.2.1. Définition	04
I.1.3.2.2. Mécanisme de la corrosion électrochimique.....	05
I.1.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	06
I.1.4. Facteurs de corrosions	06
I.1.5. Formes de la corrosion.....	06
I.1.5.1. Corrosion généralisée (uniforme)	06
I.1.5.2. Corrosion localisée	07
I.1.5.a. Corrosion par piqûre	07
I.1.5.b. Corrosion sélective.....	08
I.1.5.c. Corrosion caverneuse.....	09
I.1.5.d. Corrosion érosion	09
I.1.5.e. Corrosion galvanique	10
I.1.5.f. Corrosion sous contrainte	10
I.1.5.g. Corrosion filiforme	11

Partie 2 : Généralités sur les aciers

I.2. Généralités sur les aciers	11
I.2.1. Définition de l'acier.....	11
I.2.2. Différentes classes des aciers	12
I.2.2.1. Aciers non alliés et aciers alliés	12
I.2.2.2. Aciers de qualité alliés et non alliés.....	12
I.2.2.3. Aciers spéciaux.....	13
I.2.2.3.1. Aciers spéciaux non alliés.....	13
I.2.2.3.2. Aciers spéciaux alliés	14
I.2.2.4. Aciers inoxydables.....	14
I.2.2.5. Aciers au carbone	14
I.2.2.5.1. Aciers à faible teneur de carbone (%C<0.25%).....	14
I.2.2.5.2. Aciers à moyenne teneur de carbone (0.25% à 0.6% de C).....	15
I.2.2.5.3. Aciers à forte teneur de carbone (0.6% à 1.4% de C).....	15
I.2.2.6. Aciers à outils	15

Partie 3 : Protection contre la corrosion

I.3. Moyens de protection contre la corrosion.....	16
I.3.1. Protection électrochimique.....	16
a) Protection cathodique	16
b) Protection anodique	16
I.3.2. Protection par revêtements	16
I.3.2.1. Protection par revêtements métalliques	17
I.3.2.2. Revêtements inorganiques non métalliques	17
I.3.2.3. Protection par revêtements organiques	17
I.3.3. Protection par inhibition.....	17
I.3.3.1. Historique	17
I.3.3.2. Définition.....	18
I.3.3.3. Propriétés	18
I.3.3.4. Conditions de fonctionnement des inhibiteurs	19
I.3.3.5. Utilisations industrielles courantes	19
I.3.3.6. Classes d'inhibiteurs	20
I.3.3.6.1. Classement par nature des molécules de l'inhibiteur	20
a) Inhibiteurs organiques.....	20
b) Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	20

I.3.3.6.2. Classement par mécanisme d'action électrochimique	21
a) Inhibiteurs anodiques	21
b) Inhibiteurs cathodiques	22
c) Inhibiteurs mixte	23
Références bibliographiques	24

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

Introduction	28
II.1. Procédures expérimentales	28
II.1.1. Matériau d'étude.....	28
II.1.2. Elaboration de l'électrode de travail	28
II.1.3. Préparation de la surface des échantillons	29
II.2. Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur	30
II.3. Préparation des solutions	30
II.3.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique	30
II.3.2. Préparation des solutions d'inhibiteur	30
II.4. Dispositifs expérimentaux	31
II.4.1. Appareillages	31
II.4.2. Cellule électrochimique	31
II.5. Méthode gravimétrique	33
II.6. Méthodes électrochimiques.....	34
II.6.1. Techniques stationnaires.....	34
II.6.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon	34
II.6.1.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel	35
II.6.1.3. Droites de Tafel	36
II.6.1.4. Résistance de polarisation	37
II.6.2. Techniques transitoires	38
II.6.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	38
II.6.2.2. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	39
II.6.2.3. Représentation graphique de l'impédance	41
II.6.2.4. Impédance de quelques éléments électriques simples	42
II.6.2.5. Types des circuits équivalents	44
II.6.2.6. Impédance de l'interface métal/solution	45
II.6.2.7. Résistance de la solution	46
II.6.2.8. Capacité de la double couche	46

II.6.2.9. Résistance de transfert de charges	47
II .6.2.10. Elément de phase constant	47
II.7. Isothermes d'adsorption	48
II.7.1. Isotherme de Langmuir	48
II.7.2. Isotherme de Temkin	49
II.7.3. Isotherme de Frumkin	49
II.8. Analyse de surface	50
II.8.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
II.8.2. Microscopie à force atomique (AFM)	50
Références bibliographiques	53

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction	55
III.1. Méthode électrochimique transitoire (SIE).....	55
III.2. SIE du XC48 en milieu acide HCl.....	55
III.3. Modélisation et paramètres de l'interface.....	56
III.4. SIE du XC48 dans HCl seul à différentes concentrations.....	56
III.5. SIE du XC48 en milieu acide HCl en présence de l'inhibiteur EDTA.....	58
III.6. Isotherme d'adsorption.....	61
III.7. Microscopie à force atomique (AFM).....	63
III.8. Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
Conclusion générale	66
Perspectives.....	67
Résumé	68

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Corrosion uniforme d'une chicane en acier.....	07
Figure I.2	Corrosion localisée.....	07
Figure I.3	Corrosion par piqûres.....	08
Figure I.4	Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique.....	08
Figure I.5	Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	09
Figure I.6	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	09
Figure I.7	Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	10
Figure I.8	Corrosion galvanique.....	10
Figure I.9	Corrosion sous contrainte.....	11
Figure I.10	Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	21
Figure I.11	Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	22
Figure I.12	Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.....	23

Chapitre II

Figure II.1	Acier XC48 et électrode de travail.....	28
Figure II.2	Polisseuse mécanique.....	29
Figure II.3	Papier abrasif utilisé.....	29
Figure II.4	Formule chimique.....	30
Figure II.5	Montages expérimentaux utilisés dans notre travail.....	31
Figure II.6	Cellule électrochimique à trois électrodes.....	32
Figure II.7	Electrode de référence ECS.....	32
Figure II.8	Electrode auxiliaire.....	32
Figure II.9	Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$	34
Figure II.10	Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$	35

Figure II.11	Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).....	37
Figure II.12	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.....	38
Figure II.13	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	39
Figure II.14	Schéma d'une fonction de transfert.....	39
Figure II.15	Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution	41
Figure II.16	Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.....	41
Figure II.17	Diagramme d'impédance d'une résistance R.....	42
Figure II.18	Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C.....	43
Figure II.19	Diagramme d'impédance d'une bobine inductance	44
Figure II.20	Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.....	44
Figure II.21	Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle(9).....	45
Figure II.22	(1); Diagramme d'impédance (2) ; Circuit équivalent pour décrire le transfert de électrochimique.....	45
Figure II.23	Diagramme d'impédance avec a) une capacité pure b) avec un CPE	47
Figure II.24	Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage	50
Figure II.25	Principe d'un microscope à force atomique.....	51
Figure II.26	Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM	52

Chapitre III

Figure III.1:	Courbe de Nyquist d'une électrode d'acier XC48 dans HCl (1 M).....	56
Figure III.2 :	Circuit électrique équivalent de l'interface acier XC48 /solution HCl 1M en absence ou en présence d'inhibiteur EDTA.....	56
Figure III.3:	Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 immergé dans HCl seul.....	57
Figure III.4:	Courbes de Nyquist d'une électrode de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de l'inhibiteur EDTA.....	58
Figure III.5 :	Evolution de R_{tc} en fonction de la concentration de l'EDTA.....	60
Figure III.6:	Evolution de l'efficacité inhibitrice de EDTA sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE.....	60
Figure III.7:	Isotherme de Langmuir de la SIE	62

Figure III.8 : Micrographies (AFM) de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.
.....63

Figure III.9: Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans
1M HCl + EDTA 10^{-5} M.....64

Figure III.10: Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion
dans 1M HCl+ EDTA 10^{-3} M.....64

Figure III.11 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion
dans 1M HCl.....65

Liste des tableaux

Titres	Pages
Tableau I.1 : Facteurs principaux de la corrosion.....	06
Tableau I.2 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés.....	13
Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC48 en pourcentage massique... ..	29
Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur.....	30
Tableau II.3 : La gamme des concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur.....	31
Tableau III.1 : Paramètres de la SIE du XC48 obtenus suite à la variation de l'acidité de la solution corrosive HCl.....	57
Tableau III.2 : Tableau des résultats de la SIE.....	59
Tableau III.3 : Valeurs pour l'adsorption d'EDTA sur la surface de l'acier XC48 obtenue à partir de la SIE selon l'isotherme de Langmuir.....	61
Tableau III.4 : Tableau des paramètres de régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir.....	62

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
Ba	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
Bc	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG°_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L.mg ⁻¹
F	Fréquence	Hz
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
Rp	Résistance de polarisation	Ω .cm ²
C	Capacité	mF/cm ²
T	Température	K
T	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	Surface de l'électrode	cm ²
F	Constante de faraday	/
A	Coefficient de transfert de charge	/
M	Masse moléculaire du métal	g/mol
D	Densité de métal	g.cm ⁻³
Θ	Angle	Degré
Ha	Surtension anodique	V
Hc	Surtension cathodique	V
C_{dc}	Capacité de la double couche	mF/cm ²
CPE	Elément à phase constante	mF/cm ²

Liste des abréviations

EDTA	Disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate
C_{inh}	Concentration en inhibiteur.
CE	Contre électrode.
ET	Electrodes de travail.
ER	Electrode de référence
KCl	Chlorure de potasium.
ECS	Electrode de référence au calomel saturé.
OCP	Potentiel à circuit ouvert.
M	Métal.
XC48	Acier au Carbone.
HCl	Acide chlorhydrique.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
Z_{im}	Impédance imaginaire.
Z_{re}	Impédance réelle.
R_{tc}	Résistance de transfert de charge.
R_s	Résistance d'électrolyte ou solution.
QCPE	Capacité de l'élément à phase constante.
AFM	Microscopie à force atomique.
MEB	Microscopie à balayage électronique.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
NACE	National Association of Corrosion Engineers.
ppm	Partie par million.
α	Coefficient de transfert de charge.
Fe	Fer.
Fe²⁺	Ion ferreux.
H₂O	Molécule de l'eau.
Fe (OH)₂	Hydroxyde de fer.
H⁺	Proton.
Hg	Mercure.
Hg₂Cl₂	Dichlorure de dimercure.

Introduction

générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif [1].

Dans cette étude, l'inhibiteur de corrosion : disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate (noté EDTA) a été testé. L'objectif attribué au présent travail consiste en la détermination des concentrations optimales de l'efficacité de l'inhibiteur EDTA qui peut assurer une protection adéquate de l'acier étudié (XC48) immergé dans une solution de chlorhydrique.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion , les différents moyens de protection contre la corrosion et sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le second chapitre traite les méthodes et les procédures expérimentaux.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.
- une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail parachève cette étude.

Références bibliographiques

- [1] F. Milcard, «Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles-Guyane, (2013).
- [2] G.H. Koch, M.P. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, «Corrosion cost and preventive strategies in the United States. United States. Federal Highway Administration », (2002).

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie. Réduire l'impact économique de ce fléau exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoirs, machines,...), des structures marines (les bateaux, les ponts, les conduites), ...etc. Elle peut aussi compromettre la sécurité de fonctionnement d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les lames et les rotors des turbines, les composants d'avion,...etc. Par ailleurs, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [1,2].

I.1.1. Origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont : composition chimique et microstructure du métal, composition chimique de l'environnement, paramètres physiques (température, convection, irradiation, ...etc), sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, ...etc.) [3].

I.1.2. Qu'est-ce qu'une corrosion ?

Par corrosion on entend la réaction intervenant entre un matériau métallique et le milieu ambiant qui provoque une modification mesurable du métal et peut entraîner une dégradation de celui-ci. La corrosion et l'anticorrosion sont aussi vieilles que les métaux eux-mêmes. Les dernières décennies ont été caractérisés par le progrès technique et un renforcement de l'industrialisation.

L'énorme consommation actuelle de matières premières sont en corrélation avec l'accroissement du taux de constituants agressifs dans l'atmosphère. Nous sommes redevables à l'introduction de la construction légère du fait que pour des projets du même ordre de grandeur les quantités d'acier nécessaires aujourd'hui soient de 15 à 20 % inférieures à ce qu'elles étaient il y a 50 ans. Cela a eu pour effet de porter au premier plan les problèmes concernant la protection contre la corrosion [4].

I.1.3. Types de la corrosion

Les phénomènes qui engendrent la corrosion peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, bactérienne et électrochimique [5].

I.1.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur l'action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2). Dans ce cas, on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Ce type de corrosion est généralement rencontré dans les industries produisant ou utilisant les acides [6].

I.1.3.2. Corrosion électrochimique

I.1.3.2.1. Définition

Les métaux en général ne sont pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique 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, elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [7].

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 [6], 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 , etc., sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [8].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [9].

- **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.

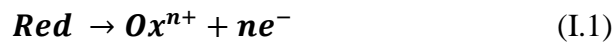
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.)

- **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.

I.1.3.2.2. Mécanisme de la corrosion électrochimique

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



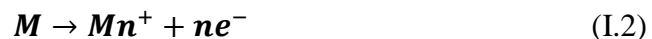
Avec :

Red est la forme réduite.

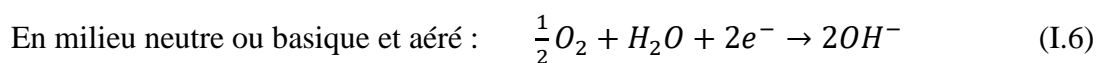
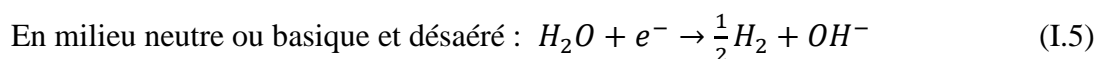
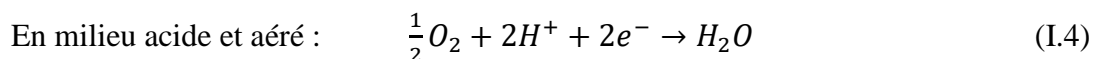
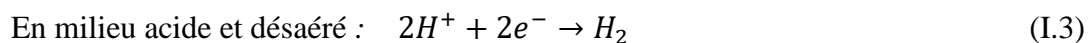
Oxⁿ⁺ est la forme oxydée.

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

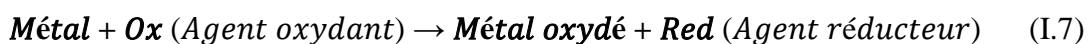
- ✓ Réaction d'oxydation d'un métal M en ions Mn^+ [10].



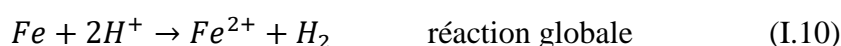
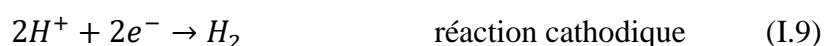
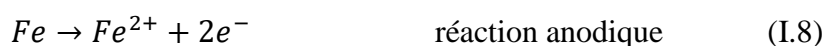
- ✓ Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :



- ✓ La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



Dans le cas du fer, la corrosion est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du fer implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique [10]. :



I.1.3.3. 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 CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. La lutte contre cette forme de corrosion est à l’heure actuelle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [11].

I.1.4. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau I.1 : Facteurs principaux de la corrosion [12].

Facteurs définissant les modes d’attaques	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d’emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - concentration du réactif - teneur en oxygène - pH du milieu -additions d’inhibiteurs - température - pression 	<ul style="list-style-type: none"> - composition de l’alliage - impuretés - traitement thermique - traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - état de surface - forme des pièces - emploi d’inhibiteurs - procédés d’assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - vieillissement - tension mécanique - modification des revêtements protecteurs

I.1.5. Formes 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 [13].

I.1.5.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.1). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l’agent agressif [14]. 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. 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 coûteux [15].

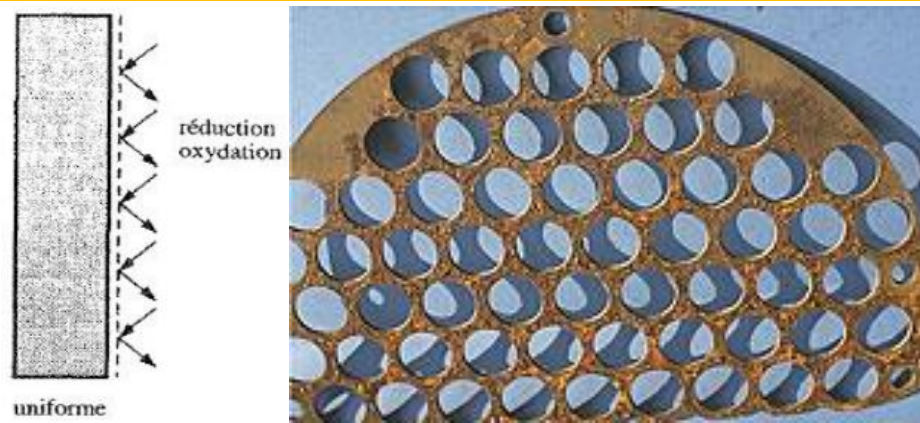


Figure I.1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier.

I.1.5.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure I.2), elle peut avoir plusieurs formes. 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 [16].



Figure I.2 : Corrosion localisée

a) 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 II.3) [17].

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 [19].



Figure I.3 : Corrosion par piqûres

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la Figure I.4. Il existe des formes étroites et profondes (Figure (a)), des piqûres cavernueuses (Figure (b)) ou des formes hémisphériques (Figure (c)), souvent décrites dans la littérature [20, 21].



Figure I.4 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernueuse (c) hémisphérique.

b) 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.

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 dézincification des laitons [22].



Figure I.5 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.

d) Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse 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. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de la 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. [16]



Figure I.6 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La figure 6 montre une corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif sur un pointeau de vanne en alliage nickel-cuivre [23].

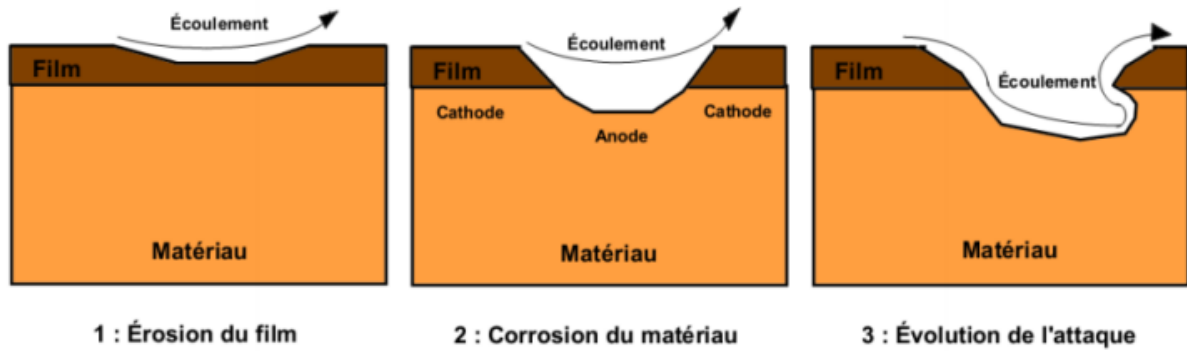


Figure I.7 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion

e) Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique. C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. 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 [24].



Figure I.8 : Corrosion galvanique

f) Corrosion sous contrainte

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [25]. Une fissuration du métal dû à cette forme de corrosion.

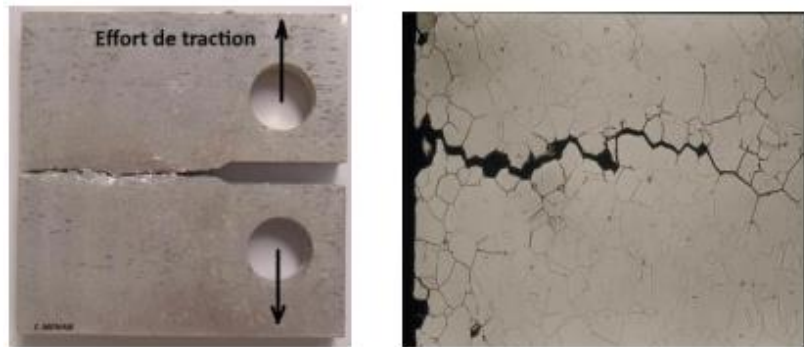


Figure I.9 : corrosion sous contrainte

i) Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est une forme de corrosion propre aux surfaces en acier peint, en aluminium et en magnésium. Il en résulte un décollement du revêtement de son support métallique, qui est causé par la corrosion de surface du métal sous-jacent à l'interface métal/revêtement. La corrosion filiforme est avant tout un phénomène superficiel affectant l'apparence de surface, sans conséquence pour la résistance mécanique du substrat. La corrosion filiforme se développe sur les défauts ou les points faibles des surfaces laquées. Elle se propage sous forme de filaments. Un filament se compose d'une tête et d'une queue, qui constituent une cellule électrochimique mobile à la surface du substrat [26].

Partie 2 : Généralités sur les aciers

L'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de toutes révolutions scientifiques et industrielles grâce à leurs propriétés.

I.2.1. Définition de l'acier

L'acier est un alliage fer-carbone contenant moins de 2 % de carbone, et d'autres éléments. Le fer contenu dans l'acier provient soit de minerai, soit du recyclage. L'acier produit en France, comme dans les autres pays développés, contient en moyenne un peu plus de la moitié de fer recyclé. Dans les pays émergents tels que le Brésil ou la Chine, l'acier est produit majoritairement à partir de minerai puisqu'il n'y a pas encore suffisamment de recyclage. Pour transformer la fonte en acier, il suffit de la débarrasser de son carbone excédentaire en le brûlant avec de l'oxygène. La composition chimique de l'acier liquide obtenu à partir de la fonte ou par fusion de fer recyclé doit ensuite être ajustée en fonction des propriétés de mise en œuvre et d'utilisation souhaitées. L'acier liquide est ensuite solidifié, généralement sous une forme assez massive, puis mis en forme habituellement par laminage à chaud et éventuellement par

laminage à froid pour les tôles les plus minces. Les tôles minces peuvent être revêtues d'une couche très fine d'un autre métal, par exemple d'étain pour le fer-blanc ou de zinc pour les tôles galvanisées, voire enduites d'un revêtement organique (vernis, peinture...) avant d'être livrées [27].

I.2.2. Différentes classes des aciers

Il est habituel de classer les aciers en plusieurs groupes correspondant à différentes particularités de composition ou d'emploi. C'est ainsi que la norme NF EN 10020 distingue selon des classes de qualité définies.

I.2.2.1. Aciers non alliés et aciers alliés

Pour définir ces 2 classes d'aciers, on prend en compte :

- ✓ pour un élément d'alliage autre que Mn, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou 70 % de la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée.
- ✓ pour le manganèse, la teneur minimale imposée pour l'analyse de coulée ou la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée (la limite prévue au tableau suivant est alors portée à 1,80 %).

Les limites des teneurs en éléments d'alliage qui séparent le domaine des aciers non alliés du domaine des aciers alliés sont indiquées dans le tableau 2. Un acier est considéré comme allié dès qu'une de ces limites est atteinte [28].

I.2.2.2. Aciers de qualités alliés et non alliés

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

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

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

Tous les aciers non alliés qui ne sont pas des aciers spéciaux [28].

Tableau I.2 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés [28]

Élément spécifié	Limite %	Élément spécifié	Limite %
Al	0,30	Ni(1)	0,30
B	0,0008	Si	0,60
Cr	0,30	Ti(2)	0,05
Cu	0,40	V(2)	0,10
Mn	1,65(3)	W	0,30
Mo(1)	0,08	Zr(2)	0,05
Nb(2) 0,0	0,06	Autres (exceptés C, P, S, N)	0,10

(1) et (2) lorsque ces éléments sont spécifiés par 2 ou 3 ou 4 la valeur limite de la somme est égale à 70 % de la somme des valeurs individuelles.
(3) Si Mn est défini par un maximum la limite est 1,8

I.2.2.3. Aciers spéciaux

Les aciers spéciaux présentent, par rapport aux aciers de qualité une plus grande pureté, notamment vis-à-vis des inclusions non métalliques. Ils sont généralement destinés à un traitement thermique et se caractérisent par une réponse régulière à ce traitement [28].

I.2.2.3.1. Aciers spéciaux non alliés

Font partie de cette catégorie :

- des aciers avec garantie de résilience à l'état trempé et revenu ;
- les aciers avec garantie de réponse aux traitements thermiques ;
- des aciers à teneur faible en inclusions ;
- des aciers à teneur en S et P ne dépassant pas 0,020 % à l'analyse sur coulée et 0,025 % à l'analyse sur produit ;
- des aciers dont la résilience KV en long à -50 °C est supérieure à 27J sur éprouvettes prélevées en long et 16 J sur éprouvettes prélevées en travers ;
- des aciers pour réacteurs nucléaires avec $Cu \leq 0,10 \%$, $Co \leq 0,05 \%$ et $V \leq 0,05 \%$.
- des aciers ferrito-perlitiques micro-alliés au V et/ou Nb dont la teneur en carbone n'est pas supérieure à 0,25 % ;
- des aciers pour armature de précontrainte du béton [28].

I.2.2.3.2. Aciers spéciaux alliés

Tous les aciers alliés qui ne sont ni des aciers de qualité ni des aciers inoxydables. Font partie de cette catégorie :

- les aciers de construction mécanique ;
- certains aciers soudables à grains fins pour appareils à pression ;
- certains aciers résistant au fluage ;
- les aciers pour roulement ;
- les aciers à outils et les aciers à coupe rapide ;
- des aciers à propriétés physiques spéciales [28].

I.2.2.4. Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des aciers contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone. On distingue les aciers inoxydables qui contiennent moins de 2,5% de nickel de ceux qui contiennent au moins 2,5 % de nickel. Font partie de cette catégorie :

- les aciers résistant à la corrosion .
- les aciers résistant à l'oxydation à chaud .
- certains aciers résistant au fluage [28].

I.2.5. Aciers au carbone

Les aciers au carbone ne contiennent aucun élément d'alliage autre que le carbone. L'addition de carbone augmente la résistance à la traction, à la dureté et à la corrosion, mais diminue la ductilité et la malléabilité. Même en très petites quantités, le carbone modifie grandement la résistance du fer. Les aciers au carbone se divisent en trois sous-familles : les aciers doux, les aciers à moyenne teneur en carbone et les aciers à forte teneur en carbone. Du point de vue pratique, la teneur en carbone de l'acier peut varier entre 0.05% et 1.35%, donnant ainsi diverses nuances. Outre le carbone, il existe dans l'acier, en proportions infimes, d'autres éléments tels le manganèse, Mn, le phosphore, P, le soufre, S, et le silicium, Si. La dureté d'un acier est fonction de sa teneur en carbone [28].

I.2.5.1. Aciers à faible teneur de 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 profilés, les cornières, carrosserie de voitures, boîtes de conserve,...) [28].

I.2.5.2. Aciers à moyenne teneur de carbone (0.25% à 0.6% de C)

Ces aciers offrent de meilleures combinaisons résistance-ductilité lorsqu'ils sont traités thermiquement (austénisation, trempe, revenu et recuit). L'apport d'éléments d'addition tels que le chrome, le nickel et le molybdène facilitent ces traitements. Ces aciers sont utilisés dans la fabrication de vilebrequins, d'engrenages, de roues et voies ferrés et autre pièces de structures qui nécessitent de grandes résistances et ductilité. L'austénisation consiste à chauffer au cours de l'élaboration l'alliage à une température comprise entre 750 et 900°C pour obtenir la structure austénite c.f.c (ou fer gamma) [28].

I.5.2.3. Aciers à forte teneur de carbone (0.6% à 1.4% de C)

Ils sont caractérisés par une grande dureté, une grande résistance et une faible ductilité. Etant résistant 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 [28].

I.2.6. Aciers à outils

Ces aciers sont utilisés dans la fabrication d'outils destinés ; soit à la mise en forme d'autres matériaux avec ou sans enlèvement de matière ; soit à la préhension ou au mesurage d'objets. La diversité des problèmes posés dans ces domaines conduit à l'existence d'un très grand nombre de nuances d'aciers à outils [29].

A- Propriétés générales d'emplois

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

B- Propriétés de mise en œuvre

- _ Bonne trempabilité afin d'obtenir des duretés homogènes et élevées sur de grandes épaisseurs sans déformation excessives.
- _ Résistances convenables à la surchauffe, au grossissement de grain, à la décarburation.
- _ Résistance à l'adoucissement au revenu.
- _ Bonne usinabilité et bonne aptitude à la rectification [30].

Partie 3 : Protection contre la corrosion

I.3. Moyens de protection contre la corrosion

Le choix de la méthode de protection n'est pas toujours facile. A part le fait que ces méthodes ne sont en aucun cas universellement applicables, le choix se fait d'un part selon le milieu environnant, d'autre part selon les considérations économiques. En plus, la solution adaptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [31]. Pour résoudre les problèmes de corrosion on utilise plusieurs méthodes de protection tel que :

I.3.1. Protection électrochimique

a) Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique.

b) Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [32].

I.3.2. Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [33,34].

I.3.2.1. Protection par revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode".

I.3.2.2. Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

▪ Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi : elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir : l'anodisation, la phosphatation, la sulfuration, la chromisation.

▪ Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a : Ceux plus nobles que le substrat, les émaux, les ciments, les céramiques réfractaires.

I.3.2.3 Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu [35].

I.3.3. Protection par inhibition

I.3.3.1. Historique

Tout comme pour d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles

concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole ...etc. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [36].

I.3.3.2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [37]

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [38].

I.3.3.3. Propriétés

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) .
- ✓ Etre stable dans le domaine de températures utilisées.
- ✓ Être efficace à faible concentration .
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants
- ✓ Etre efficace dans les conditions d'utilisation.
- ✓ Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement.

- ✓ Il faut noter que la toxicité est le point faible des molécules Inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [39 ,40].

I.3.3.4. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs

- La nature du métal : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs [41,42]
- La concentration en inhibiteur : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut pas la dépasser [43,44]
- La température : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée [45]
- La propreté de la surface métallique : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassé par des produits de corrosion préexistants [43]
- La nature du milieu : la présence d'ions agressifs (Cl ; S_{Cr} ; NO) peut modifier le comportement d'un inhibiteur [41]

I.3.3.5. 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 de chaudières, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A 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 aux 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 [46].

I.3.3.6. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [47,48] :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)

I.3.3.6.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, ils sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Leur efficacité est liée à :

- Sa structure ; ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal,
- Sa concentration dans le milieu,
- Et aux propriétés chimiques de la couche formée, leur action réside dans le résultat de leur adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.
- Son poids moléculaire et leur utilisation est préférés pour des raisons d'écotoxicité.

b) Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Sont utilisés en milieux neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait une inhibition efficace.

- Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.,
- Et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé

3.3.6.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique

- Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.
- L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage de sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux) et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion.

a) Inhibiteurs anodiques

Egalement appelé inhibiteur de passivation [49], si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction suivante se déroule, il s'agit d'un inhibiteur anodique (figure I-10).

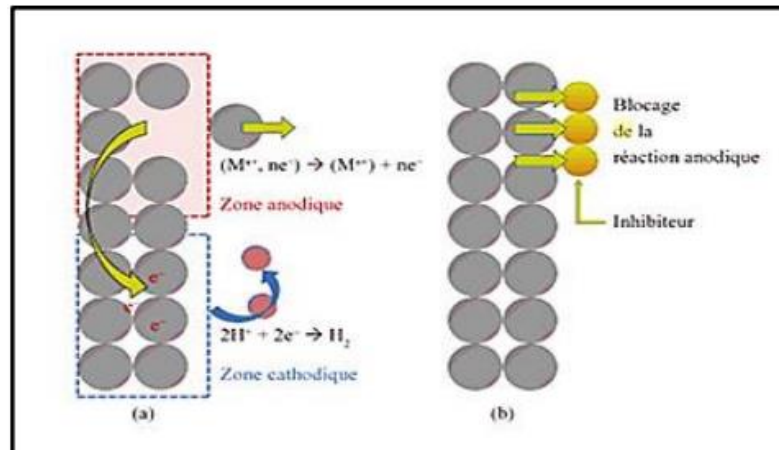
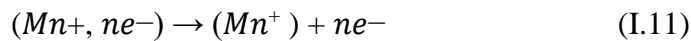


Figure I.10: Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .

La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et de potentiel de corrosion du métal est décalé à des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion [49].

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Men^+ produites sur l'anode, formant généralement, des oxydes insolubles qui se déposent sur la surface métallique en tant que film insoluble et imperméable à l'ion métallique. De l'hydrolyse des inhibiteurs se traduit des ions OH^- .

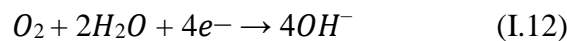
➤ Inconvénient des inhibiteurs anodiques

En cas de sous-dosage, la passivation est incomplète et risque de laisser des petites zones anodiques sur lesquelles il y a augmentation de la densité de courant de corrosion et donc risque de corrosions localisées par piqûration. On se trouve en effet dans une situation du type grande cathode-petite anode [50].

b) Inhibiteurs cathodiques

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution. Il s'agit d'un inhibiteur cathodique (figure I.11).

En milieu aqueux neutre ; la réaction cathodique suivante :



S'effectue essentiellement sur les portions de surface a nue et stabilise la couche d'oxyde protectrice. En milieu aqueux acide, la réaction cathodique :

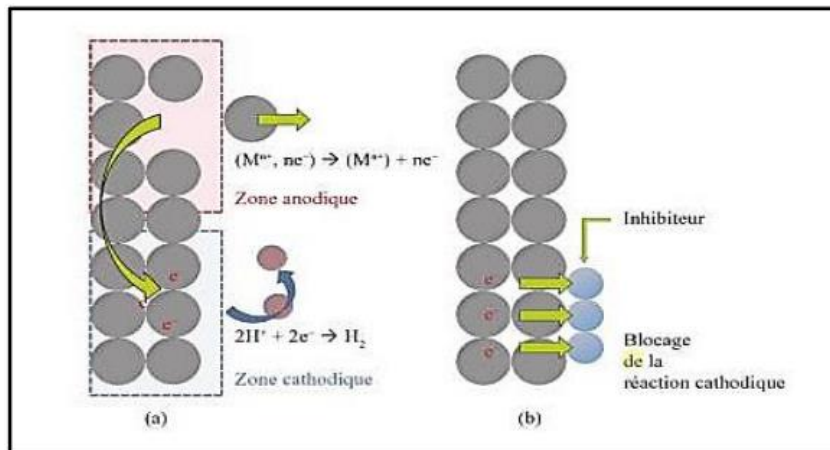


Figure I.11 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le couvrant. Ainsi, limite le contact métallique avec l'environnement, même s'il est totalement immergé, ce qui empêche l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi il est considérablement plus sûr que l'inhibiteur anodique.

c) Inhibiteurs mixtes

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, il s'agit d'un inhibiteur mixte, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde [50].

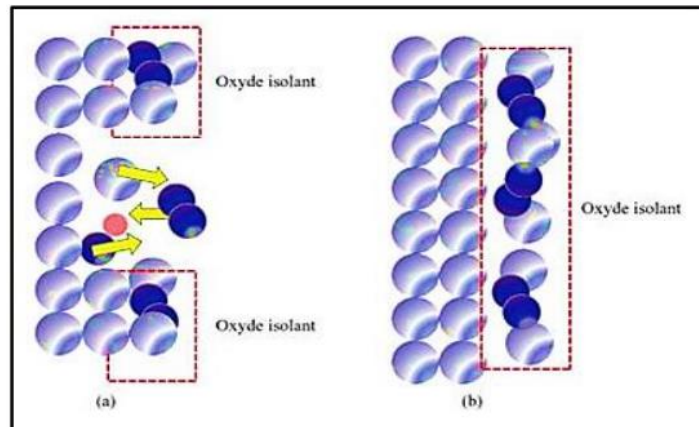


Figure I.12 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle

Références bibliographiques :

- [1] P.A. Schweitzer, «Fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods », 1st Ed, Published by Taylor and Francis Group, LLC, (2010).
- [2] H. Herbert, R. Uhlig, R.W. Revie, «Corrosion and corrosion control, an introduction to corrosion science and engineering », 4th Ed, Published by John Wiley & Sons, Inc, Hoboken New Jersey, (2008).
- [3] H. Elbakouri, «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho-phosphorique par un antibiotique organique », Thèse de Doctorat , Université Mohammed 1 Oujda, (2000).
- [4] N. Deghfel, R. Rehamnia, « introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », 304 (2002) 2.
- [5] B. Normad, B. Balland, « Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique », Presses polytechniques, (2004).
- [6] Z. Mohammadi, M. Rahsepar, « The use of green bistorta officinal is extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system », Journal of Alloys and Compounds, 770 (2019) 669.
- [7] C.M. Fernandes, L.X. Alvarez, N.E. dos Santos, A.C.M. Barrios, E.A. Ponzio, « Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1, 2, 3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses », Corrosion science 149 (2019) 185.
- [8] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, « Electrochemical noise investigation of aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄ », Journal of industrial and engineering chemistry, 21 (2015) 318.
- [9] G. Cui, J. Guo, Y. Zhang, Q. Zhao, S. Fu, T. Han, S. Zhang, Y. Wu, « Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon dioxide saturated chloride solution », Carbohydrate Polymers, 203 (2019) 386.
- [10] G. Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, L. M.Martinez de l'Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz, O. Sotelo-Mazon, J. Henao, L. Martinez-Gomez, « Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste », Industrial crops & products, 119 (2018) 111.
- [11] K. Haruna, I. B Obot, N.K. Ankah, A.A. Sorour, T.A. Saleh, « Gelatin a green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment », Journal of molecular liquids, 264 (2018) 515.
- [12] L.Toukal, « Corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2018).

- [13] N. Bouamama, S. Madene, «Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane MIRA–Bejaia 3, (2015).
- [14] O.A. Hazzazi, «Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions », Journal of applied electrochemistry, 37 (2007) 933.
- [15] K.F. Khaled, « Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives », Applied Surface Science, 252 (2006) 4120.
- [16] K.E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature », Pure and applied chemistry, 61 (1989) 19.
- [17] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, R. Salghif, «Experimental investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by 5-(2-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiol in hydrochloric acid medium », Journal of materials and environmental science, 7 (2016) 2971.
- [18] A. Shanableh, «Studies on natural extracts as inhibitors of mild steel corrosion in 1M HCl solution », Thèse de Doctorat, University of Sharjah, (2011).
- [19] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, «Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium », Applied surface science, 252(2006) 2949.
- [20] Y. Liu, C. Zou, X. Yan, R. Xiao, T. Wang, M. Li, « β -cyclodextrin modified natural chitosan as a green inhibitor for carbon steel in acid solutions, Industrial & engineering chemistry research, 54 (2015) 5664.
- [21] A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, B. Saidani, «Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3 % NaCl solution, desalination », 249 (2009) 466.
- [22] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. « Combrade, Métallurgie du minerai au matériau », 2nd Ed, Paris, Dunod, 1 (2002) 1177.
- [23] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, «Localized corrosion, Editions de physique », (1994).
- [24] J.W. Oldfield, «Electrochemical theory of galvanic corrosion », Ed H.P. Hack West Conshohocken, ASTM International, (1988).
- [25] C.A. SMITH, «The Corrosion story, Part 3, Zinc, Lead and Aluminum, Anti-corrosion methods and materials », 24 (1977) 13.
- [26] V. Christian, «Corrosion of Aluminium », 2nd Edition, (2020) 247.

- [27] K. Mokrani, « Microstructure et caractérisation d'un acier BS₂ », Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2019).
- [28] G. Murry, « Aide-mémoire métallurgie », 2nd Edition, Paris, (2004) (2010).
- [29] A. Cornet, F. Hlawka, Métallurgie mécanique, France, (2010).
- [30] O. Barrau, « Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud », Thèse de Doctorat, Université Toulouse, (2004).
- [31] H.J. Grahke, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Journal materials and corrosion 45 (1994)146.
- [32] G.K. Gomma, « Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe²⁺ ion », Materials chemistry and physics, 52 (1998) 200.
- [33] H. Nguyen Thi Le, « Élaboration de film de poly pyrrole par électro polymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, (2002).
- [34] G. Mallazo, « Électrochimie », Edition Dunod, Paris, (1989).
- [35] L.L. Shreir, « Corrosion, newness-butterworth », London ,(1976).
- [36] I. Uhlig, «Corrosion et Protection », DUNOD, (1970).
- [37] M. Aliofkhaeaei, « Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications », Iran, (2018).
- [38] E.H. Norman, « NACE glossary of corrosion terms, Materials Protection », 4 (1965) 79.
- [39] M. Faustin, «Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de Doctorat, Université Antilles-Guyane, (2013).
- [40] J. Jaworska, H.V. Genderen-takken, A. Hanstiveit, E.V.D. Plassche, T. feijtel, « chem-Osphere », 47 (2002) 6555.
- [41] K.C. Emregül, O. Atakol. « Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives », Materials Chemistry and Physics, 83 (2004) 373.
- [42] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, « Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium », Applied Surface Science, 252 (2006) 2949.
- [43] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Housseini, «EN,EIS and polarisation studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one,7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution », Journal Corrosion Science, 50 (2008) 3363.
- [44] M.N. Dasai, M.B. Desai, C.B. Shah, S.M. Desai, «Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution », Corrosion Science, 26 (1986) 827.

- [45] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, «Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid », *Applied surface science*, 239 (2005) 154.
- [46] D. Landolt, «Corrosion et chimie de surface des métaux », 1st Ed, Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [47] M.N. Dasai, M.B. Desai , C.B. Shah, S.M. Desai, « Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution », *Corrosion science*, 26 (1986) 827.
- [48] P. Steyer, B. Normand, J. Halut. « Modification des surfaces et lutte contre la corrosion. Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique », (2004).
- [49] J. Ledion, «Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau », *Journal techniques de l'ingénieur*, 10 (2013).
- [50] C.G. Dariva, A.F. Galio, « Corrosion inhibitors–principles, mechanisms and applications, *Developments in corrosion protection* », 16 (2014) 365.

Chapitre II

Méthodes et procédures expérimentales

Introduction

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

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par l'inhibiteur EDTA (Disodium Ethylene Diamine Tetraacetate Dihydrate ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)) dans un milieu acide, parmi eux on trouve les méthodes électrochimiques telles que la polarisation et les mesures d'impédance. D'un autre côté, les techniques d'observation utilisées pour identifier la nature du film adsorbé sur l'acier sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

II.1. Procédures expérimentales

II.1.1. Matériau d'étude

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier au carbone de type XC48 (C45) fourni sous forme de barres cylindriques laminées de 12 mm de diamètre de surface $1,13 \text{ cm}^2$.

Cet acier comme tous les aciers à moyen carbone est couramment utilisé en mécanique générale. Il s'usine facilement et est apte au traitement thermique. L'acier XC48 possède une grande résistance par rapport aux aciers de faible carbone mais sa ductilité est plus faible.

II.1.2. Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail en acier XC48 est enfoncée dans le téflon (matière isolante) sur sa longueur qui permet ainsi de limiter la section cylindrique et évite toute infiltration d'électrolyte avant de le passer en expérience, afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

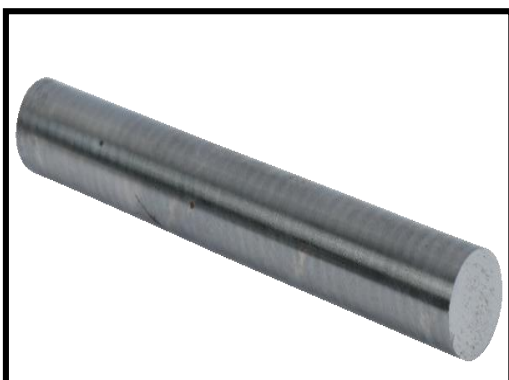


Figure II.1 : Acier XC48 et électrode de travail

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

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

Composition chimique	pourcentage massique
Fe	98.210
Mn	0.759
Si	0.22
Cu	0.175
Ti	0.046
Cr	0.164
Ni	0.115
C	0.47

II.1.3. Préparation de la surface des échantillons

L'état de surface joue un rôle très important dans le comportement de métal vis-à-vis de la corrosion. 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.



Figure II.2 : Polisseuse mécanique

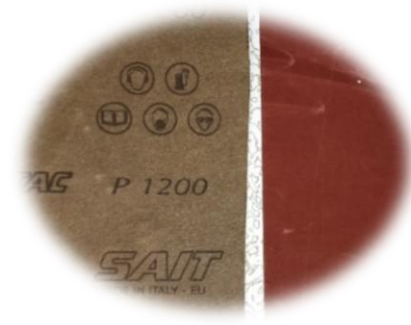


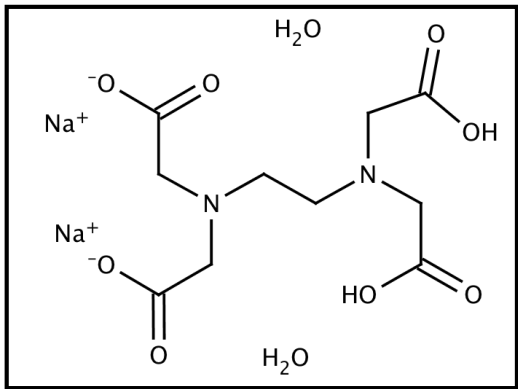
Figure II.3 : Papier abrasif utilisé.

La surface à étudier subit le protocole opératoire ci-dessous :

- Un polissage mécanique et manuel de la surface de l'électrode au papier abrasif à différentes granulométries (240, 400, 800, 1200) sous jet d'eau, c'est une opération qui consiste à rendre la surface plane, lisse, et brillante.
- Un rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Un dégraissage chimique à l'éthanol qui élimine les corps indésirables et rend la Surface hydrophile.
- Un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol.
- Un séchage sous l'air (naturellement) pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

II.2. Propriétés physicochimiques de l'inhibiteur

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

Nom du produit	EDTA (Disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate).
Formule moléculaire	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$
	
Figure II.4 : Formule chimique	
Masse moléculaire (g/mol)	372.24
Forme physique	Poudre
Couleur	Blanc

II.3. Préparation des solutions

II.3.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

Au cours de notre travail, nous avons utilisé comme milieu agressive une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (1,2 densité et 37% pureté) en utilisant de l'eau distillée.

II.3.2. Préparation des solutions d'inhibiteur

Afin de préparer notre solution mère, nous introduisons l'EDTA de masse ($m = 37.3$ mg) dans une fiole 100 ml et nous remplissons avec HCl 1M, nous obtenons ainsi une solution mère de EDTA de concentration 10^{-3} M.

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

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

Les solutions	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7 (mère)
Concentrations (mol/l)	10^{-5}	5×10^{-5}	10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	7.5×10^{-4}	10^{-3}

II.4. Dispositifs expérimentaux

II.4.1. Appareillages

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

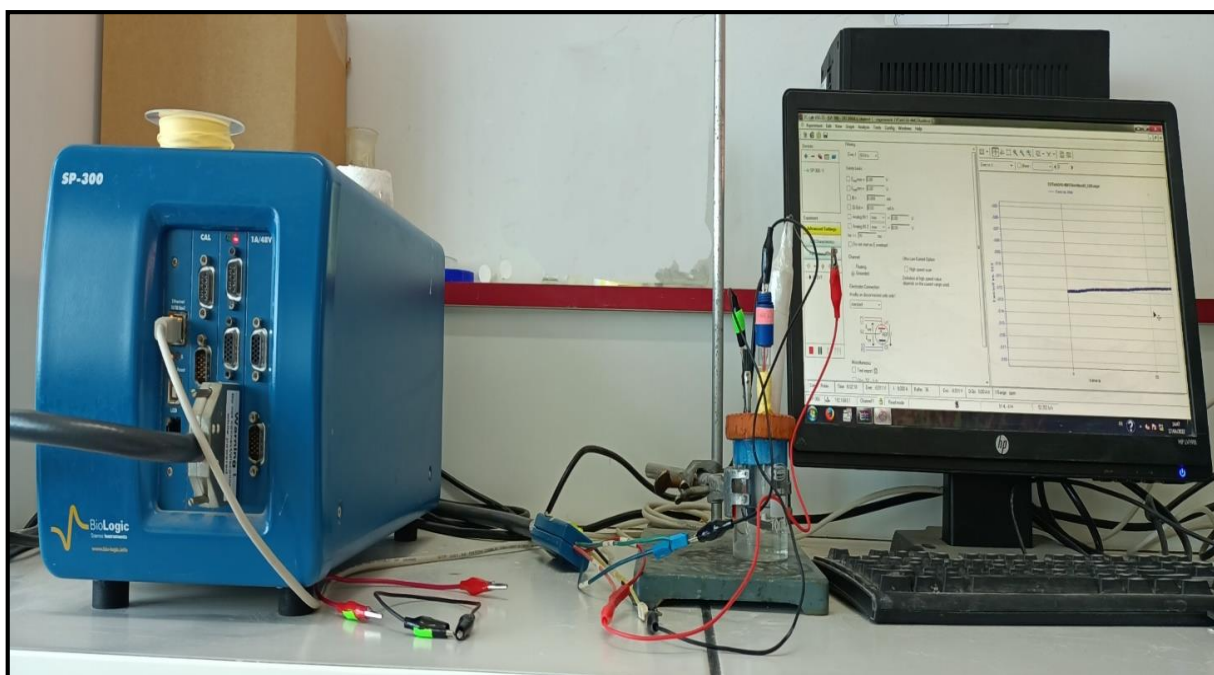


Figure II.5 : montages expérimentaux utilisés dans notre travail.

II.4.2. Cellule électrochimique

Les caractérisations électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes immergées dans un volume de 50 mL de solution corrosive (figure II.6).

- (ET) : électrode de travail : acier XC48.

Elle est composée d'un cylindre en acier XC48 de surface active de $1,13 \text{ cm}^2$ reliée avec un fil conducteur en cuivre inséré dans un support en téflon. (Figure II.1)

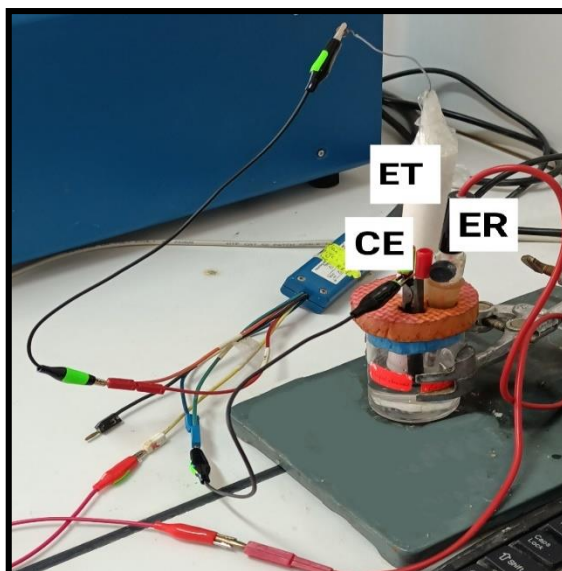


Figure II.6 : Cellule électrochimique à trois électrodes

- **(ER)** : électrode de référence ECS.

C'est une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium (KCl), constituée par le système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. C'est une électrode qui possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

- **(CE)** : contre électrode (graphite).

Aussi appelée électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, c'est une tige de graphite, son rôle principal est d'assurer la fermeture du circuit et ainsi le passage du courant dans la cellule d'électrolyte.

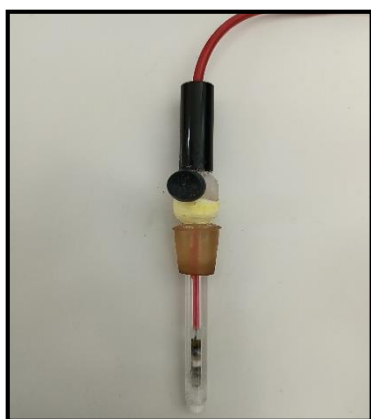


Figure II.7 : Electrode de référence ECS



Figure II.8 : Electrode auxiliaire

Le potentiostat utilisé, de type EC- Lab sp 300, permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostat ou galvanostat) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique.

II.5. Méthode gravimétrique

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour déterminer le taux de corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur. Elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable. C'est une méthode d'utilisation relativement simple et préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

V : vitesse de corrosion en $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$

Δm : La perte de masse en mg entre m_0 (la masse l'échantillon avant l'essai) de et m_1 (la masse l'échantillon après l'essai)

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

S : la surface totale exposée en cm^2 .

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.

Le taux de corrosion se calcule selon cette équation :

$$T = \frac{K \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot d} \quad (\text{II. 2})$$

Ou : T : Taux de corrosion en $(\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an})$

K = constante égale à $8,76 \times 10^4$ en mm/an .

d : densité de l'acier.

➤ L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (EI%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\text{EI}\% = \frac{V_{\text{corrHCl}} - V_{\text{corrinh}}}{V_{\text{corrHCl}}} \times 100 \quad (\text{II. 3})$$

V_{corrHCl} et V_{corrinh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. [1]

II.6.Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. La caractérisation de la corrosion de l'acier XC48 en milieu corrosif est réalisée par le suivi, dans le temps, du potentiel en circuit ouvert. On obtient, par cette mesure, une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, capacité de double-couche, résistance de transfert de charge, etc.).

II.6.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système qui se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces techniques prennent en considération tous les couples redox dans la solution [2]

II.6.1.1. Evolution du potentiel à l'abandon

Considérons une électrode, constituée par un métal plongé dans un électrolyte. En absence de tout courant imposé, il se produit entre le métal et l'électrolyte un échange d'électrons et finalement il s'établit un équilibre, l'électrode prend alors par rapport à l'électrolyte un potentiel d'équilibre. Cette méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel électrochimique à circuit ouvert en fonction du temps que prend un métal par rapport à l'électrolyte. Il dépend en générale de la nature de l'électrolyte, la concentration, de la température, de l'état de surface du métal etc... [3]

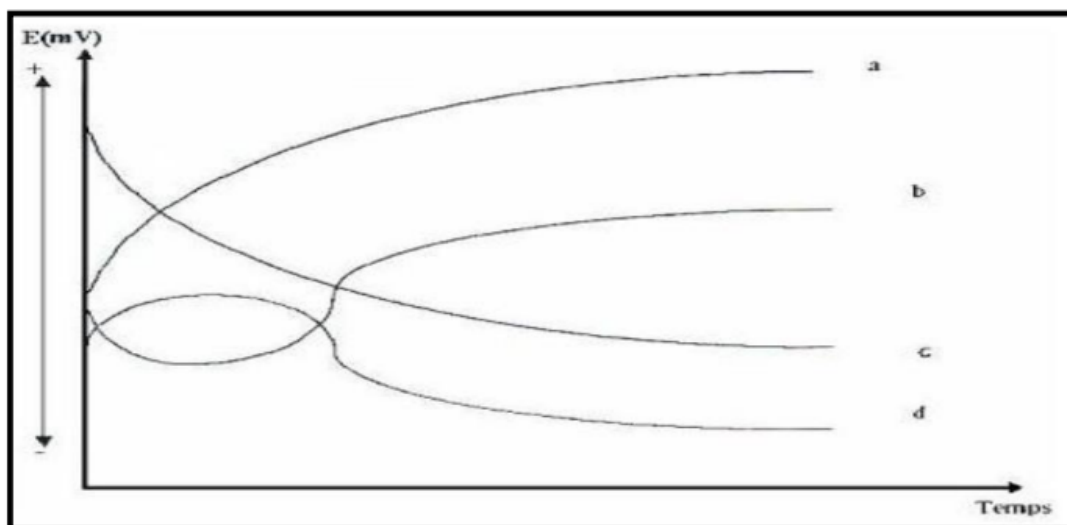


Figure II.9 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$ [4]

- La courbe a : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.
- La courbe c : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.
- La courbe b : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.
 - La 1^{ère} partie est le début d'oxydation du métal (démarrage d'oxydation mais non durable).
 - La 2^{ème} partie est la partie dont le métal subit une passivation dans cette partie le métal forme des complexes.
- Courbe d : formée de deux parties, le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.
 - La première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation
 - La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation. [4]

II.6.1.2 Courbes de polarisation intensité- potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [5].

Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure II.10).

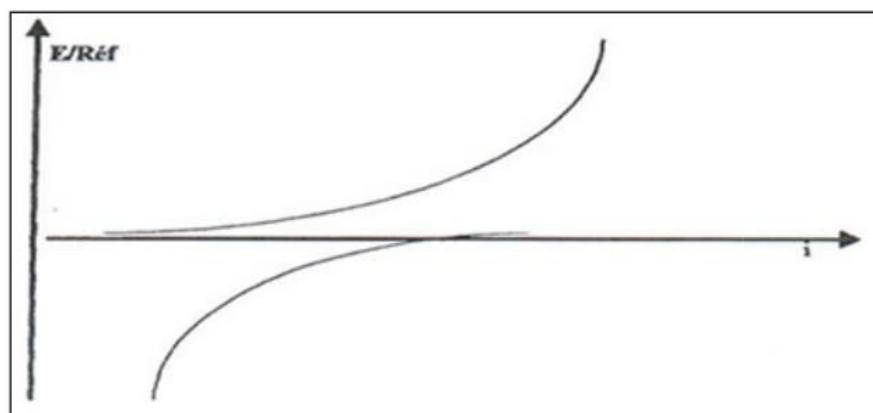


Figure II.10 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [5].

II.6.1.3. Les droites de Tafel

Les droites de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [6]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

-Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II. 4})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [6].

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{II. 5})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{II. 6})$$

$$b_a = 2.303 \beta_a \quad (\text{II. 7})$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II. 8})$$

$$b_c = 2.303 \beta_c \quad (\text{II. 9})$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

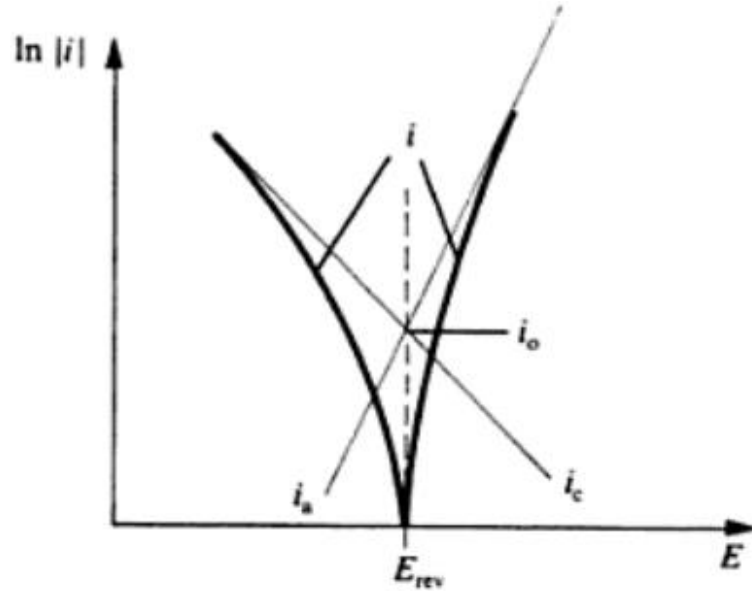


Figure II.11 : Densités de courant anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

La formule de BUTLER-VOLMER

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II. 10})$$

II.6.1.4 Résistance de polarisation

La résistance de polarisation (R_p) est calculée à partir du segment linéaire des courbes de polarisation dans la proximité au potentiel de corrosion. La résistance de polarisation (R_p) peut être calculée à partir de la pente anodique et cathodique de Tafel par la relation :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{\text{corr}} (\beta_c + \beta_a)} \quad (\text{II. 11})$$

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

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_c + \beta_a)} \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

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

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

R_p : la résistance de polarisation.

II.6.2 Les techniques transitoires

II.6.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interraciales [7, 8]. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence (figure II.12.). Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [9]. Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure II.12).

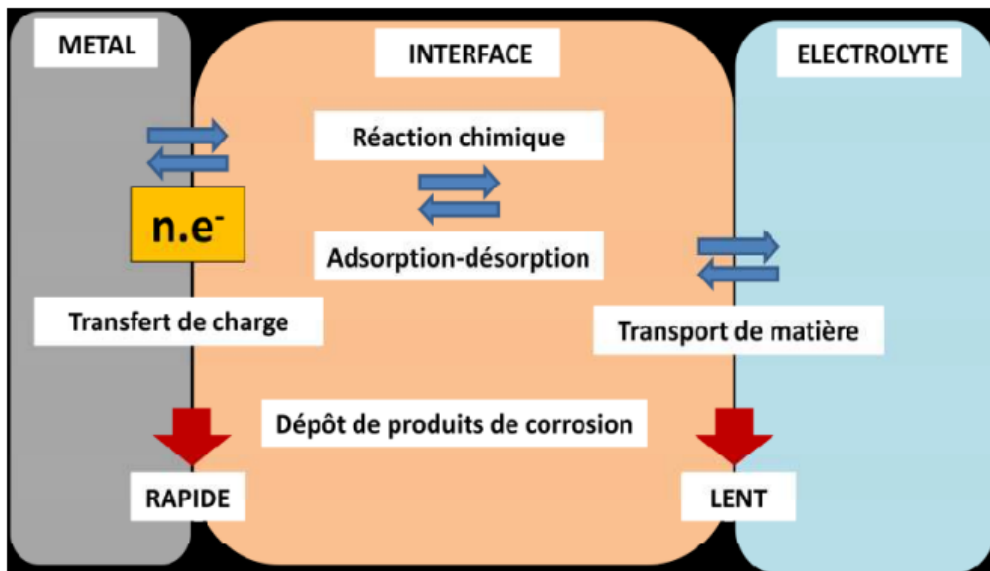


Figure II.12. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude

II.6.2.2 Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.13).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.14).

Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (II.13)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [10].

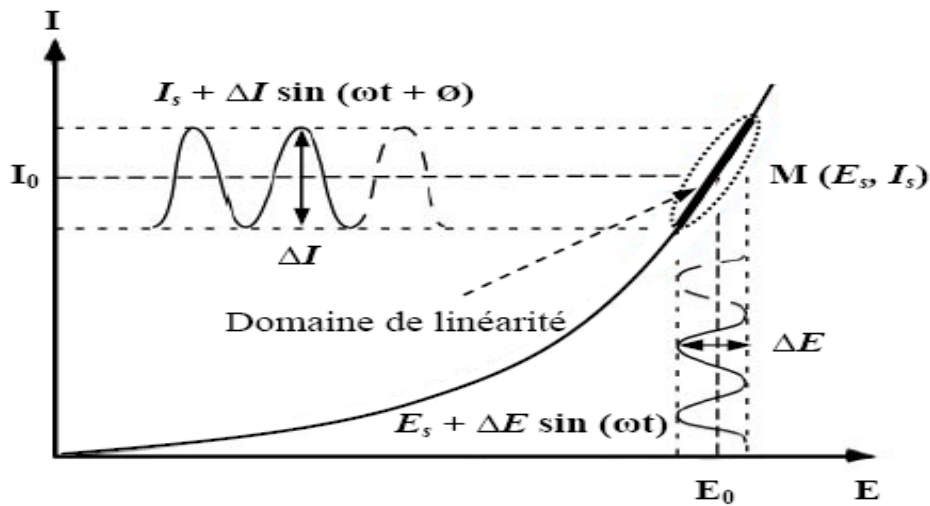


Figure II.13 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation :

$$E(t) = E_0 + E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (II.14)$$

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

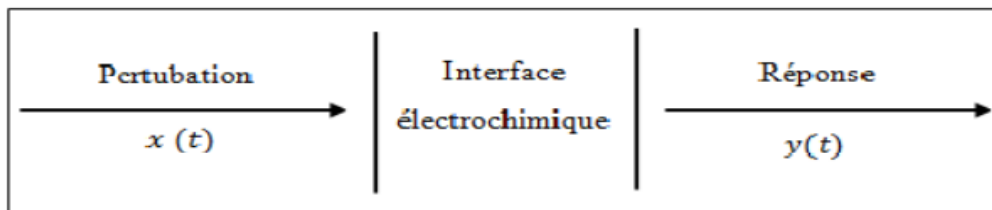


Figure II.14 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation (II.16) suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II. 15})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II. 16})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{II. 17})$$

Le module vaut : $|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{II. 18})$

Et la phase : $\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad (\text{II.19})$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.[1]

II.6.2. 3 Représentation graphique de l'impédance

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

➤ La représentation de Nyquist

Représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique qui consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance (Z_{im}) en fonction de la partie réelle d'impédance Z_{Re} pour les différentes fréquences.

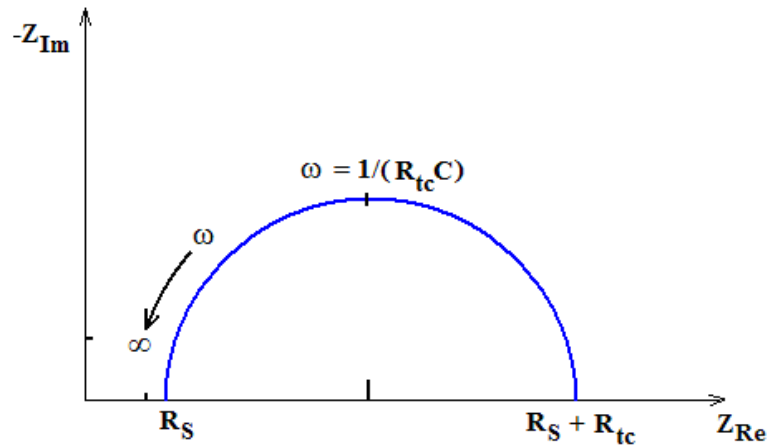


Figure II.15 : Diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution

➤ La représentation de Bode

$|Z|$ comprend deux graphiques où sont portés le module et le déphasage θ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

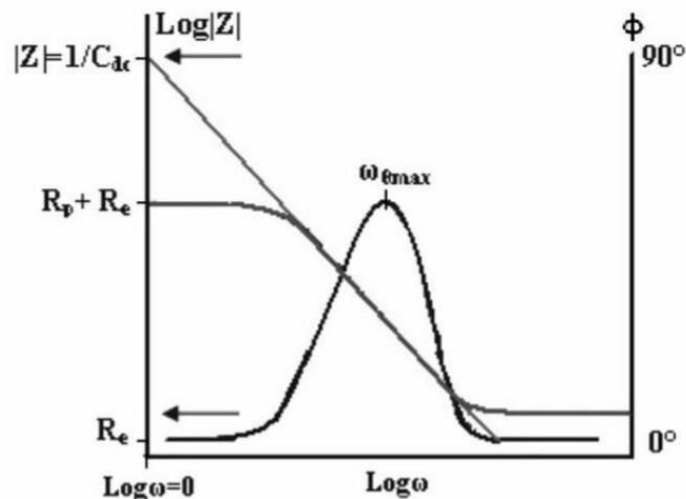


Figure II.16 : Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

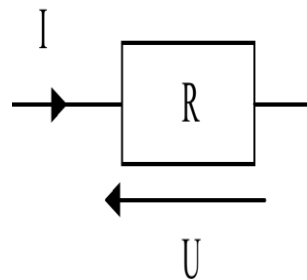
Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique [11].

II.6.2.4. Impédance de quelques éléments électriques simples

➤ Cas du conducteur ohmique de résistance R

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

$$Z_R = R \quad (\text{II.20})$$



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

$$U_R(t) = R \times i(t) \quad (\text{II.21})$$

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



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

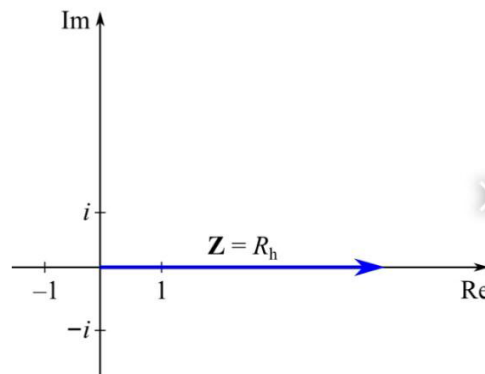


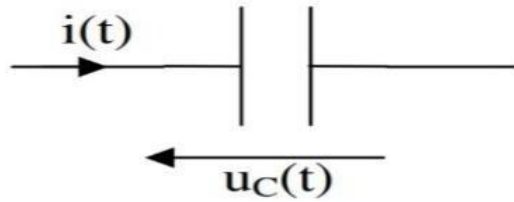
Figure II.17 : diagramme d'impédance d'une résistance R

➤ Cas du condensateur de capacité C

Un condensateur est caractérisé par sa capacité, notée C. L'impédance d'un condensateur, que l'on appelle aussi sa réactance de capacité, notée X_C ou Z_C est inversement proportionnelle

à sa capacité et à la pulsation ω du courant. Un condensateur oppose d'autant moins de «résistance» au passage du courant alternatif que sa capacité est grande et la fréquence élevée.

$$Z_c = X_c = \frac{1}{C\omega} \quad (\text{II.22})$$



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

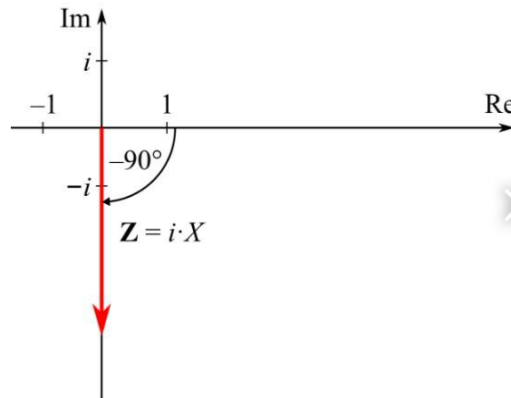
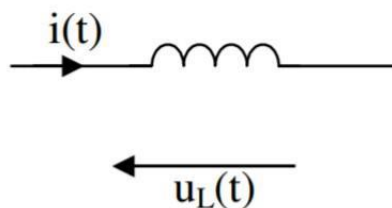


Figure II.18 : Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C.

➤ Cas de la bobine d'inductance

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

$$Z_L = X_L = L\omega \quad (\text{II.23})$$



La tension instantanée $U_L(t)$ aux bornes d'une bobine est en avance de $\frac{\pi}{2}$ rad sur le courant d'intensité instantanée $i(t)$. On dit aussi que le déphasage de $U_L(t)$ par rapport à $i(t)$ est de $\frac{\pi}{2}$ rad. On en déduit que l'angle entre \vec{I} et \vec{U} vaut rad soit 90° .

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

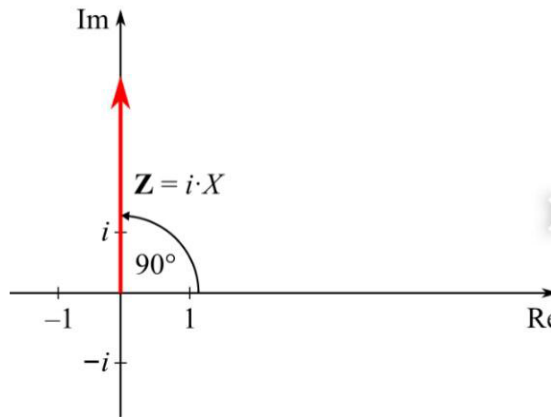


Figure II.19 : diagramme d'impédance d'une bobine inductance [12][13].

II.6.2.5. Types des circuits équivalents

➤ Cas de circuit RC série

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z (figure II.20). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point $Y=1/R$ aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à $\omega=1/RC$ (figure II.20)

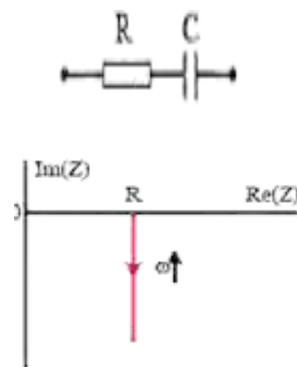


Figure II.20 Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \quad Y(\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} \quad II.24$$

➤ Cas de circuit RC parallèle

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon $R/2$. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à $Z = R$. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à $\omega = 1/RC$ (figure II.21). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point $Y = 1/R$ pour une fréquence tendant vers zéro (figure II.21).[14]

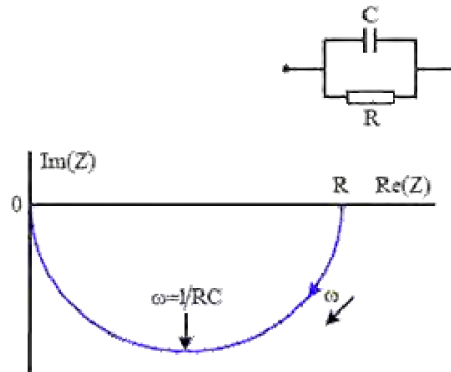


Figure II.21: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur " C " placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jrc\omega} \quad \text{II .25}$$

II.6.2.6 Impédance de l'interface métal/solution

Dans la majorité des cas, les cellules électrochimiques sont représentées par des circuits électriques équivalents CEE composés de résistances et de capacités. La représentation graphique de l'impédance de ces circuits est plus complexe.

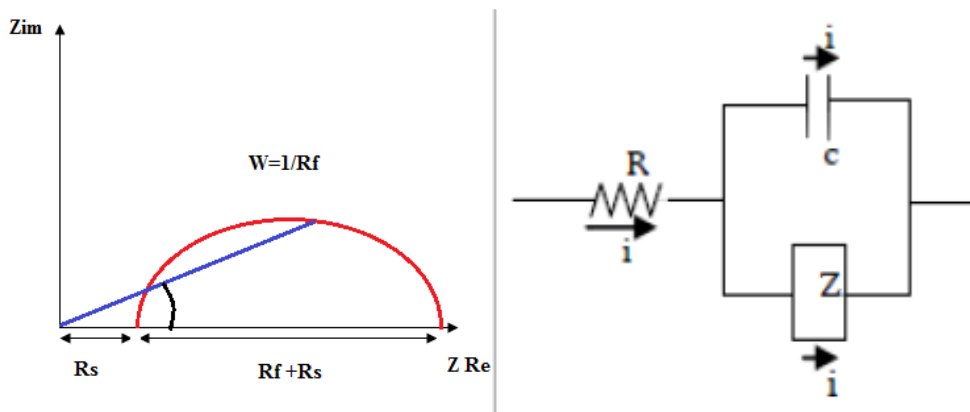


Figure II.22: (1); Diagramme d'impédance (2) ; Circuit équivalent pour décrire le transfert de électrochimique.

L'impédance réelle et imaginaire de ce circuit équivalent est donnée par :

$$Z_{\text{Re}}(\omega) = R_e + \frac{Rtc}{1 + (\omega Cdc Rtc)^2} \quad \text{II.26}$$

Et

$$Z_{\text{Im}}(\omega) = \frac{-(\omega Cdc R^2tc)}{(1 + (\omega Cdc Rtc)^2)} \quad \text{II.27}$$

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

$$Z(\omega) = \left(R_e + \frac{Rtc}{1 + (Rtc\omega Cdc)^2} \right) - j \left(\frac{Rtc^2 \omega Cdc}{1 + (Rtc\omega Cdc)^2} \right) \quad \text{II.28}$$

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

$$(Z_{\text{Re}}(\omega) - R_e + \frac{Rtc}{2})^2 + Z_{\text{Im}}^2(\omega) = \left(\frac{Rtc}{2} \right)^2 \quad \text{II.29}$$

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

II.6.2.7. Résistance de la solution

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

La conséquence et la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e , l'impédance de la chute ohmique est

$$Z_{\text{Re}}(\omega) = R_e \quad \text{II.30}$$

II.6.2.8 Capacité de la double couche

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un

condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation [17]

$$Z_{dc}(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \quad \dots \text{II 31}$$

Où :

C : est la capacité de double couche.

ω : La pulsation en $[\text{rad.s}^{-1}]$ (avec $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

j : Facteur de la partie imaginaire avec $j^2 = (-1)$

II.6.2.9. Résistance de transfert de charges

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique I_F au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance R_{tc} est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique I_F par rapport au potentiel (E) [17].

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad \text{II. 32}$$

II .6.2.10 Elément de phase constant

Elément de phase constant Pour rendre compte de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance on est amené à remplacer la capacité pure du circuit électrique équivalent par une impédance que l'on appelle élément de phase constante (CPE). A titre d'exemple, la figure II.23 illustre la différence que l'on peut observer entre un diagramme d'impédance avec une capacité pure par comparaison avec un diagramme obtenu avec un CPE

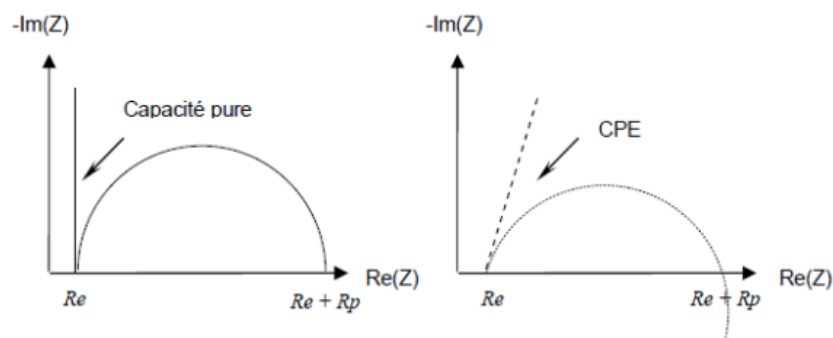


Figure II.23 : Diagramme d'impédance avec a) une capacité pure b) avec un CPE

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

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^a} = \frac{1}{Q\omega^a \left[\cos\left(\frac{a\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]} \quad \text{II.33}$$

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

$$C_{dl} = Q^{1/(1-a)} R_e^{a/(1-a)} \quad \text{II.34}$$

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

- $0 < a < 1$: l'impédance passe d'une résistance à une capacité.
- $a = 0,5$: on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [18].

Où R_e est la résistance de l'électrolyte

II.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques tel que, Langmuir, Temkin et Frumkin...

II.7.1. Isotherme de Langmuir

Isotherme de Langmuir Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{II.35})$$

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

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{II.36})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (\text{II.37})$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K C_{inh} \quad (\text{II.38})$$

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

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (\text{II.39})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption, K_{ads} et K_{des} sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur.

II.7.2. Isotherme de Temkin

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

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{II.40})$$

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

II.7.3. Isotherme de Frumkin

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

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(\theta - 1)} \right] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{II.41})$$

Le paramètre (a) est une constante d'interaction entre particules adsorbées exprimant la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si $a > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si $a < 0$, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [19].

II.8. Analyse de surface

II.8.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface[20].

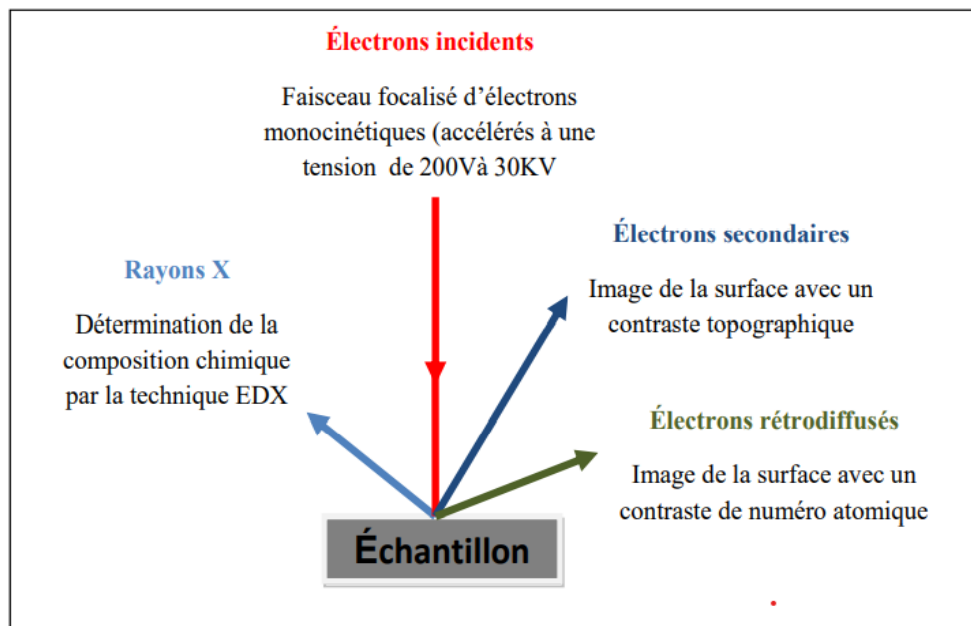


Figure (II.24) : Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau. Une observation plus fine à la microscopie électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux.

II.8.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constituée une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires par rapport aux techniques microscopiques comme la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité de la surface analysée.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe –levier peut

être déplacé suivant les directions X, Y et Z. sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc. Le levier peut être défléchi .Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée .Le faisceau laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi

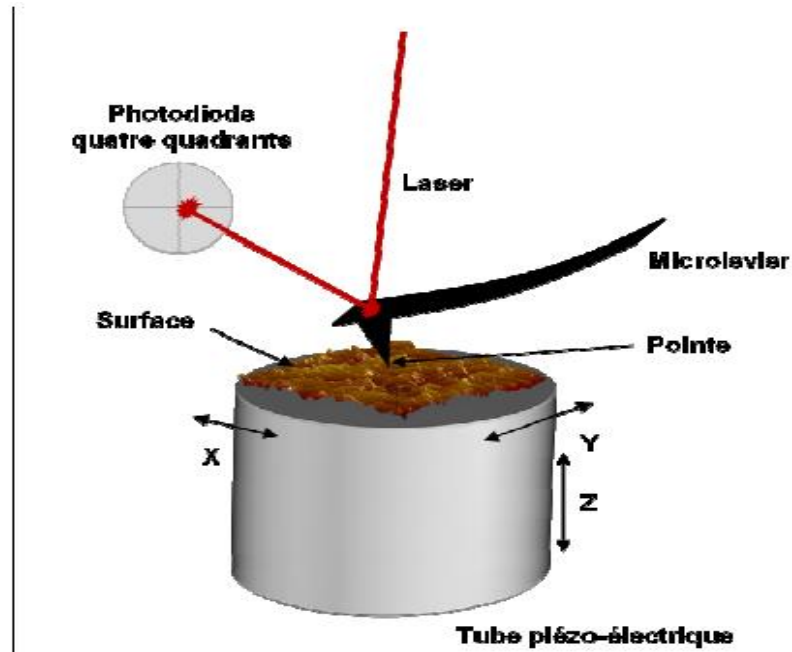


Figure II.25 : principe d'un microscope à force atomique

- **Le fonctionnement d'un AFM** dans cette partie nous allons présenter les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM :
 - **Mode contact** : dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.
 - **Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. dans ce cas on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

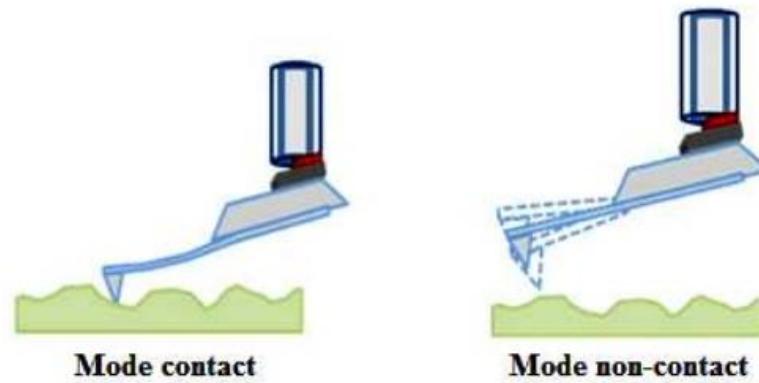


Figure II.26 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions ...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier.

Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique [21]

Références bibliographiques

- [1] H. Hamani, «Synthèse caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », Thèse de Doctorat, Université de Sétif, (2015).
- [2] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, «Understanding the adsorption of 4H-1, 2, 4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid », Applied Surface Science, 253 (2006) 3696.
- [3] D.A. Corrigan, «The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes », Journal of the electrochemical society, 134 (1987) 377.
- [4] V. Ghetta, J. Fouletier, «Sels fondus à haute température », PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [5] D. Landolt, «Corrosion et chimie de surface des métaux, Traite des matériaux - Tome 12», Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [6] K. DOB, «Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux », Thèse de Doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda, (2018).
- [7] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, «Electrochromism : fundamentals and applications.: Wiley-VCH ». (2008).
- [8] J.B. Allen, R.F. Larry, «Electrochemical methods: Fundamentals and applications », John Miley & sons, Inc, 146 (2001) 632.
- [9] C. Ribaut, «Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée », Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, (2008).
- [10] M. Bouklah, «Spectroscopie d'impédance électrochimique Tome 1, Editions Universitaires E, (2021).
- [11] S. AIT ALI YAHIA, « Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO₂ »,Thèse de Doctorat , Université de Tizi-Ouzou. (2012).
- [12] E. Barsoukov, J.R. MacDonald, «Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications », 2nd Edition., Wiley interscience publications, (2005).
- [13] R. Lopes, G. Dominguez, J. Gonzalez, J. Uruchurtu, Int, «Effect of flowing conditions on the corrosion Inhibition of carbon steel by extract of buddleia perfoliata », J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 477.
- [14] N. Berdjouh, M. Degachi, « Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide ». Thèse de Doctorat ,Université d'el-oued, (2014).

- [15] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », Thèse de Doctorat Université de Constantine (2014).
- [16] J.B. Jorcin, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », Thèse de Doctorat, Université Toulouse, (2007).
- [17] J.B. JORCIN, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [18] J.P. Diard, B. Gorrec, C. Montella, « Cinétique électrochimique », Hermann ,(1996).
- [19] M. Benarioua, « Etude de l'Inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes », Thèse de Doctorat, Université de Batna 2. (2019).
- [20] H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra. (2017).
- [21] O. Baka, « Dopage électrochimique des oxydes métalliques : applications aux photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1. (2015).

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude et les discussions des résultats. Elle a porté sur l'évaluation de l'effet inhibiteur de l'EDTA (sel disodium éthylène diamine tétraacétate dihydrate ; $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M aux concentrations en EDTA comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M.

Nous avons réalisé cette étude par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique utilisée pour la mesure de la résistance de transfert de charge R_{tc} , la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte ainsi que le calcul de l'efficacité inhibitrice EI, etc. Cette étude est complétée par une analyse de la surface de l'acierXC48 par la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1 Méthode électrochimique transitoire (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique SIE est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc... Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques.

Les résultats d'impédance ont été obtenus sous forme de diagramme de Nyquist. Les mesures d'impédance ont été effectuées après 30 minutes d'immersion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M au potentiel d'abandon de notre électrode de travail. L'amplitude de la tension sinusoïdale superposée au potentiel d'abandon est de 10 mV avec des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

III.2 SIE de XC48 en milieu acide HCl

Le diagramme de Nyquist de la Figure III.1 a été obtenu sur une électrode d'acier XC48 polarisée au potentiel de corrosion dans une solution HCl 1M. Ce diagramme montre la présence d'un demi-cercle aplati indiquant que l'interface étudiée possède des propriétés capacitives et résistives. La première intersection de ce demi-cercle avec l'axe de Z réel nous donne la résistance de la solution R_s , la deuxième intersection avec le même axe nous donne la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} . Le point le plus élevé du demi-cercle permet de calculer la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte.

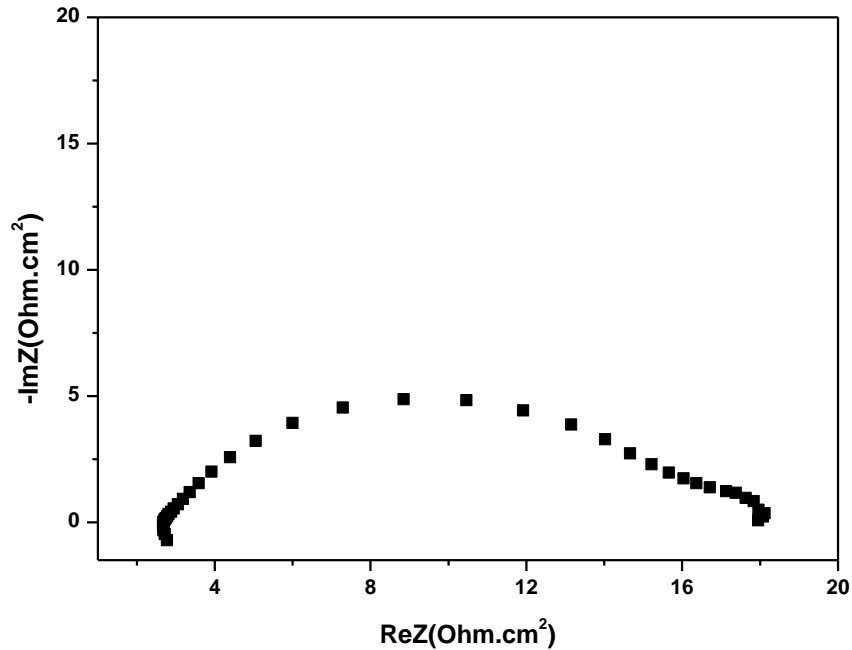


Figure III.1: Courbe de Nyquist d'une électrode d'acier XC48 dans HCl (1 M).

III.3. Modélisation et paramètres de l'interface

La forme aplatie des boucles capacitives est attribuée à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Pour rendre compte de cet effet et modéliser ce comportement, nous avons choisi le circuit électrique équivalent CEE représenté sur la Figure III.2. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité idéale de la double couche (C_{dc}) pour tenir compte des inhomogénéités précédemment décrites, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge R_{ct} .

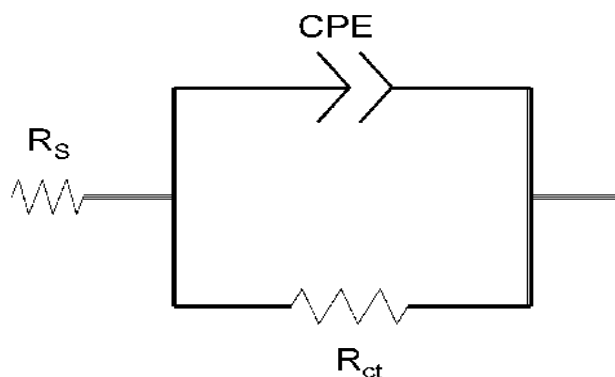


Figure III.2 : Circuit électrique équivalent de l'interface acier XC48 /solution HCl 1M en absence ou en présence d'inhibiteur EDTA.

III.4. SIE du XC48 dans HCl seul à différentes concentrations

La figure III.3 présente les diagrammes de Nyquist de la SIE obtenus pour l'acier XC48 immergé dans une solution corrosive HCl à différentes concentrations.

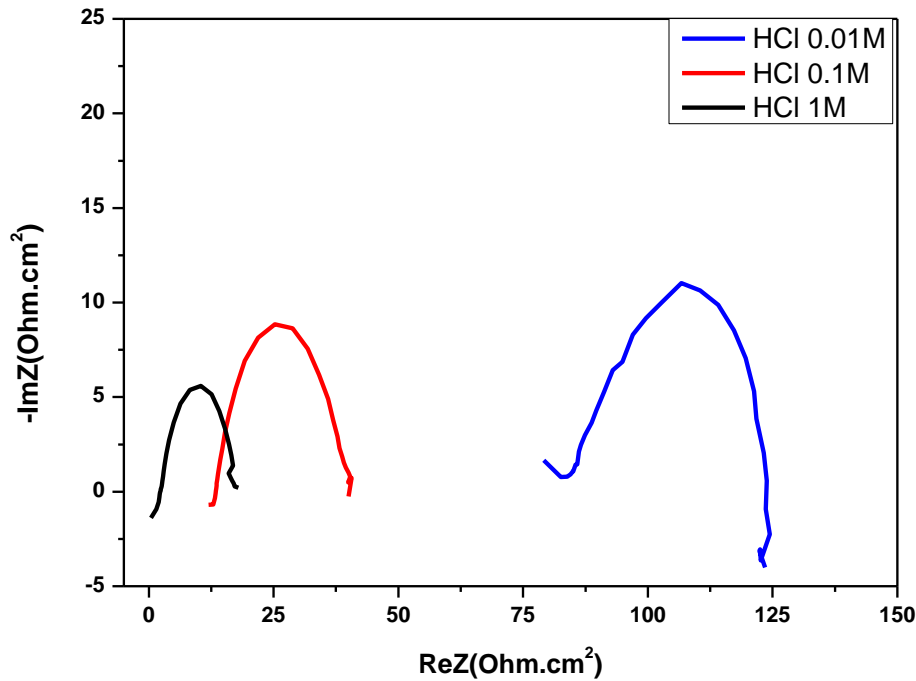


Figure III.3: Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 immergé dans HCl seul

Le tableau III.1 donne l'évolution des paramètres de la SIE du XC48 correspondant à la figure III.3 et obtenus à partir du CEE choisi. Ces résultats montrent que le diamètre de la boucle capacitive et donc la résistance de transfert de charge de l'interface XC48/solution corrosive décroît avec l'augmentation de la concentration en acide HCl indiquant l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48.

Tableau III.1 : paramètres de la SIE du XC48 obtenus suite à la variation de l'acidité de la solution corrosive HCl.

C_{HCl} M	Q ($F.s^{(a-1)} \cdot 10^3$)	a	C_{dc} $F \cdot 10^4$	R_{tc} $Ohm.cm^2$
0.01	2.03E-03	0.55	2.44E-04	40.55
0.1	1.03E-03	0.73	2.71E-04	27.77
1	3.23E-03	0.80	1.50E-03	18.10

III.5 SIE de XC48 en milieu acide HCl en présence de l'inhibiteur EDTA

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été effectués sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M, en absence et en présence de l'inhibiteur EDTA. Les résultats obtenus sont représentés sur des diagrammes de Nyquist de la Figure III.4.

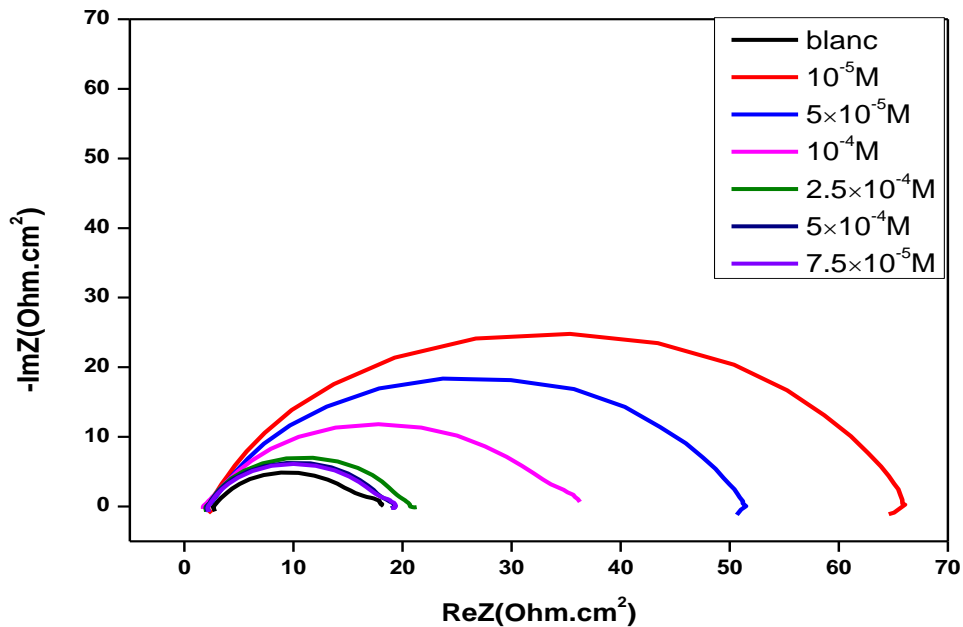


Figure III.4: Courbes de Nyquist d'une électrode de l'acier XC48 dans HCl (1 M) en absence et en présence de l'inhibiteur EDTA

A première vue, nous remarquons que tous les diagrammes obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive, ce qui signifie que le mécanisme de corrosion n'a pas été modifié par l'ajout de l'inhibiteur et il se déroule selon un transfert de charge.

Les courbes de Nyquist de la Figure III.4 montrent que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur EDTA entraîne une diminution du diamètre du demi-cercle de la boucle capacitive, ce qui indique clairement que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur diminue la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de la réaction de corrosion de l'acier étudié accélérant ainsi la vitesse de corrosion de notre acier.

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

La résistance de transfert de charge R_{tc} et la capacité de la double couche C_{dc} ont été déduites de la simulation des diagrammes d'impédance obtenus à partir du CEE choisi.

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

Tableau III.2 : Tableau des résultats de la SIE de l'acier XC48 immergé dans une solution HCl 1 M.

Cinh M	Rs Ohm.cm ²	Q (F.s ^(a-1)) *10 ³	n	Cdc F*10 ⁴	Rtc Ohm.cm ²	EI %
0	2.1	3.2E-03	0.80	1.5E-03	18.1	-
0.00001	2.2	7.8E-04	0.86	4.7E-04	51.8	65.25
0.00005	2.2	1.0E-03	0.81	5.1E-04	49.3	63.55
0.0001	2.0	1.8E-03	0.74	6.8E-04	33.3	45.97
0.00025	2.0	2.7E-03	0.77	1.0E-03	16.0	-12.33
0.0005	2.1	1.7E-03	0.79	7.1E-04	18.5	2.73
0.00075	2.2	1.5E-03	0.79	6.3E-04	19.5	7.81
0.001	2.7	1.3E-03	0.80	5.6E-04	24.4	26.35

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

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

- La figure (III.5) présente l'évolution de la résistance de transfert de charge de la réaction de dissolution de l'acier XC48 en fonction de la concentration de l'EDTA. Nous pouvons observer que la R_{tc} décroît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Pour une concentration d'inhibiteur de 10⁻⁵M , la R_{tc} est de 51 ohm/cm² alors que pour 7,5×10⁻⁴ M la R_{tc} est de 19 ohm/cm².

La diminution de la (R_{tc}) confirme une incapacité de l'EDTA à s'adsorber et l'absence d'un rôle protecteur satisfaisant au niveau de la surface de l'électrode de travail qui augmente ainsi la vitesse de la réaction de corrosion de l'acier.

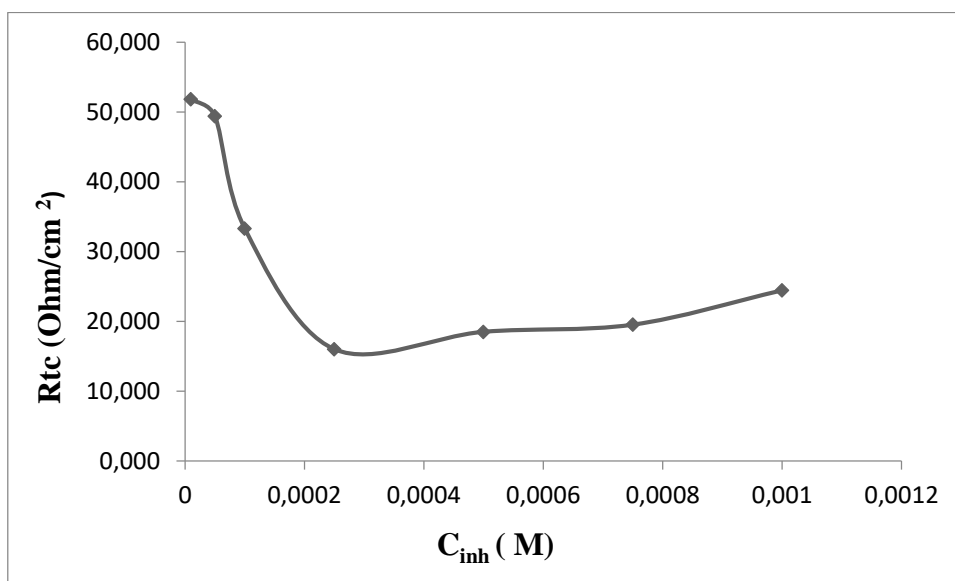


Figure III.5 : Evolution de R_{tc} en fonction de la concentration de l'EDTA.

La figure (III.6) présente la variation de l'efficacité inhibitrice $EI\%$ de la corrosion du XC48 de l'EDTA en fonction de sa concentration. Elle montre une diminution de l'efficacité de l'inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur qui présente ainsi la valeur de EI de 65% pour une concentration de 10^{-5} M puis diminue à une valeur très faible de 2% pour une concentration de EDTA 5×10^{-4} M.

Ces résultats indiquent que l'inhibiteur EDTA perd ses propriétés inhibitrices aux concentrations faibles et semble jouer le rôle d'un accélérateur de corrosion sur la surface de l'acier XC48 en milieu corrosif HCl.

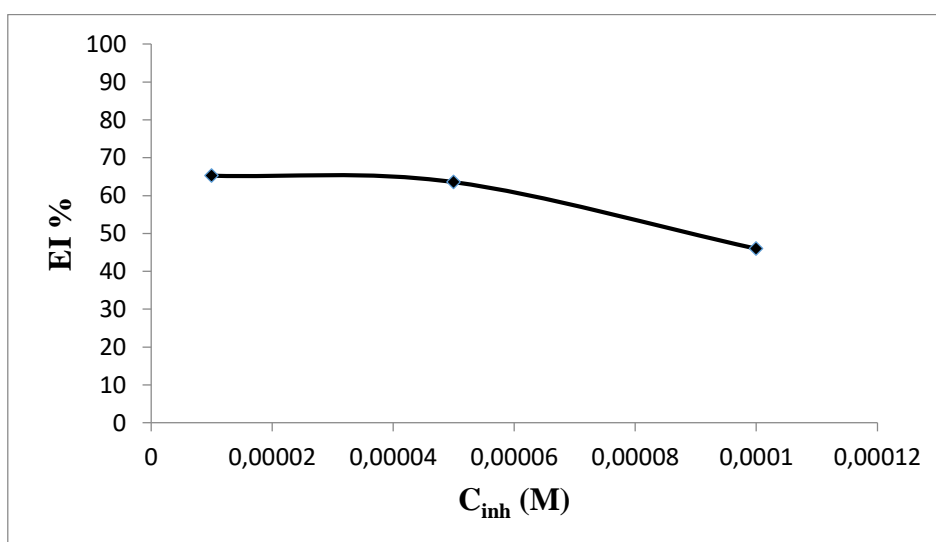


Figure III.6: Evolution de l'efficacité inhibitrice de EDTA sur la corrosion du XC48 dans HCl 1M à partir des résultats de la SIE.

III.6. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques résulte de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions déterminées à une température donnée. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin . Pour l' isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C par l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = c + \frac{1}{K} \quad \text{III.2}$$

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

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

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

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

$$\theta = \frac{(R_{tc(HCl)})^{-1} - (R_{tc(HCl+inh)})^{-1}}{(R_{tc(HCl)})^{-1}} = \frac{EI}{100} \quad \text{III.3}$$

Tableau III.3 : valeurs pour l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 obtenues à partir de la SIE selon l'isotherme de Langmuir

C (mol/L)	θ	C/ θ (mol/L)
0.00001	0.65	1.53E-05
0.00005	0.63	7.87E-05
0.001	0.46	2.18E-04

Le tracé de C/ θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur donne une ligne droite avec un coefficient de détermination R^2 très proche de l'unité (Figures III.7). Ce résultat indique que l'adsorption de l'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme de Langmuir

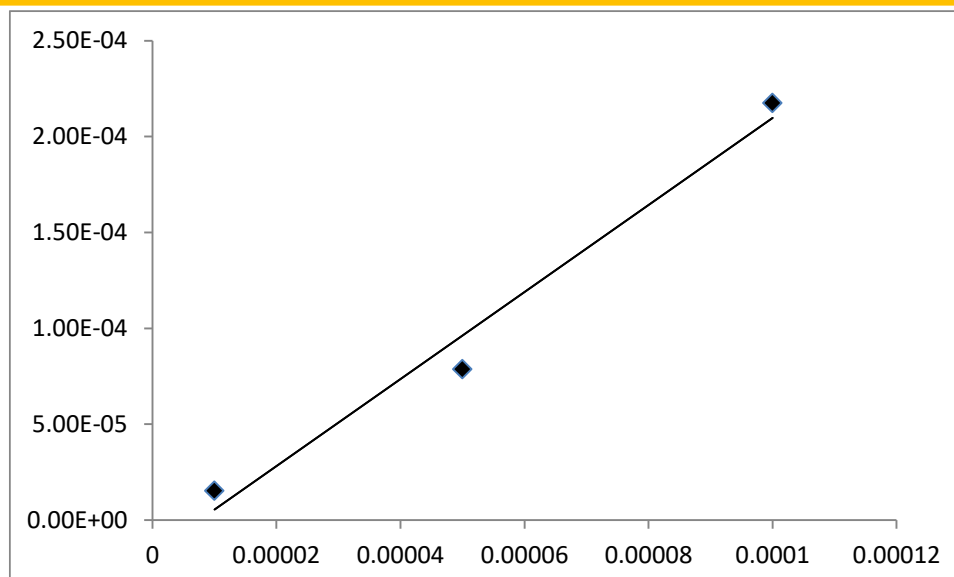


Figure III.7: isotherme de Langmuir de la SIE

Tableau III.4 : Tableau des paramètres de régression linéaire selon l'isotherme de Langmuir.

Méthode	R ²	Pente	Ordonné à l'origine	K _{ads}	ΔG° ads (J/mol.K)
SIE	0,978	2,268	2×10 ⁻⁵	50000	-36757,65

$$K_{ads} = 1/\text{ordonnée à l'origine} = 1/0,00002 = 50000 \quad \text{III.4 .}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -RT \ln(55,5 \times k_{ads}) = \\ &= -8,314 \times 298 \ln(55,5 \times 50000) = -36757,65 \quad \text{III.5} \end{aligned}$$

K : la constante d'équilibre adsorption/ désorption.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température thermodynamique.

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

A partir du tableau III.4, on note que la valeur d'enthalpie est négative (-) ce qui indique que le phénomène d'adsorption est naturel et spontané.

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.

En résumé, l'analyse des résultats obtenus par les méthodes électrochimiques montrent clairement que notre inhibiteur EDTA possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M aux très faibles concentrations (10^{-5}M) mais perd ses propriétés inhibitrices aux faibles concentrations (10^{-3}M).

III.7. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface, et permet de calculer la rugosité de la surface. Il s'agit d'une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe qui se déplace à l'aide d'un tube piézo-électrique en se basant sur les interactions (répulsives ou attractives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon .

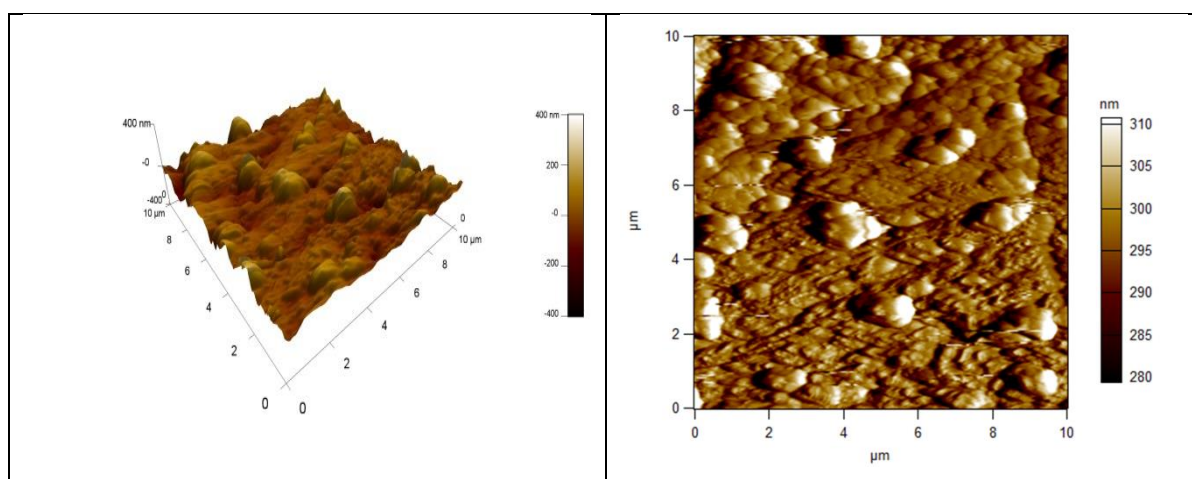


Figure III.8 : Micrographies (AFM) de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.

- Les micrographies AFM de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl seul montrent une rugosité assez élevée ($rms = 265 \text{ nm}$) causée par la solution acide.
- Les micrographies AFM de l'acier XC48 dans 1M HCl après 24h d'immersion en présence de EDTA 10^{-5} M et 10^{-3} M sont représentées respectivement dans les figures III.9 et III.10
 - En présence de notre inhibiteur à la concentration 10^{-5}M (Figures III.9), la rugosité de la surface de l'acier a été réduite ($rms = 199.4 \text{ nm}$). La réduction de la rugosité moyenne en présence de l'inhibiteur EDTA confirme bien la formation d'un film inhibiteur protégeant la surface de l'acier.
 - Tandis qu'en présence d'inhibiteur 10^{-3} M , nous observons d'après les Figures III.10 que la surface de l'acier XC48 dans 1M HCl +EDTA de concentration 10^{-3} M montre une

rugosité plus élevée (rms =218.2 nm) indiquant que l'EDTA a perdu son caractère inhibiteur de corrosion et protecteur de la surface.

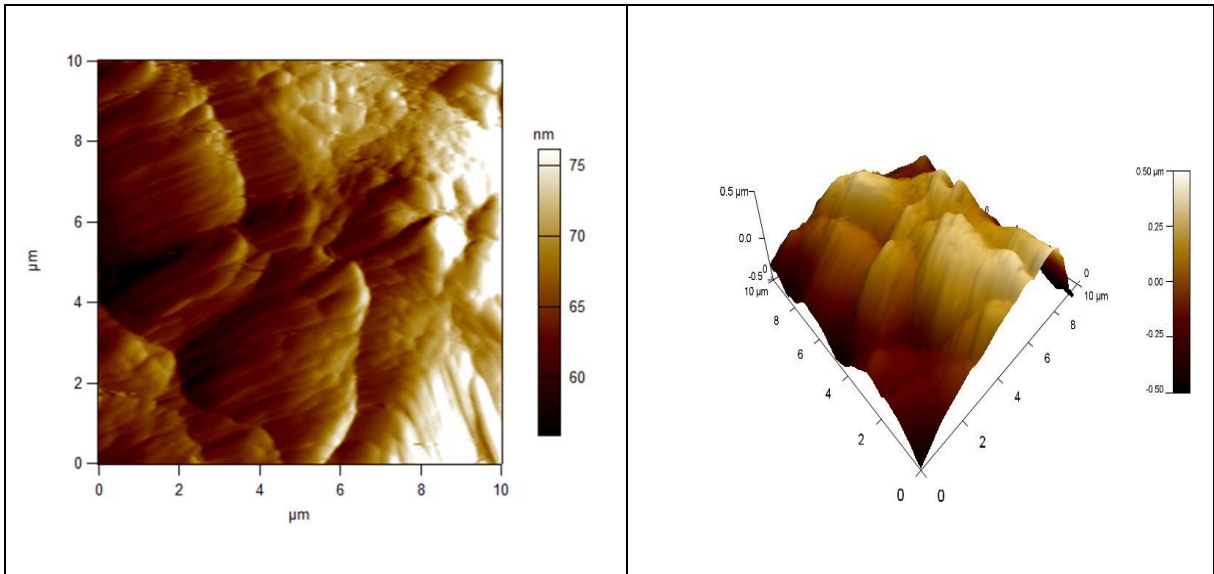


Figure III.9: Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl + EDTA 10^{-5} M.

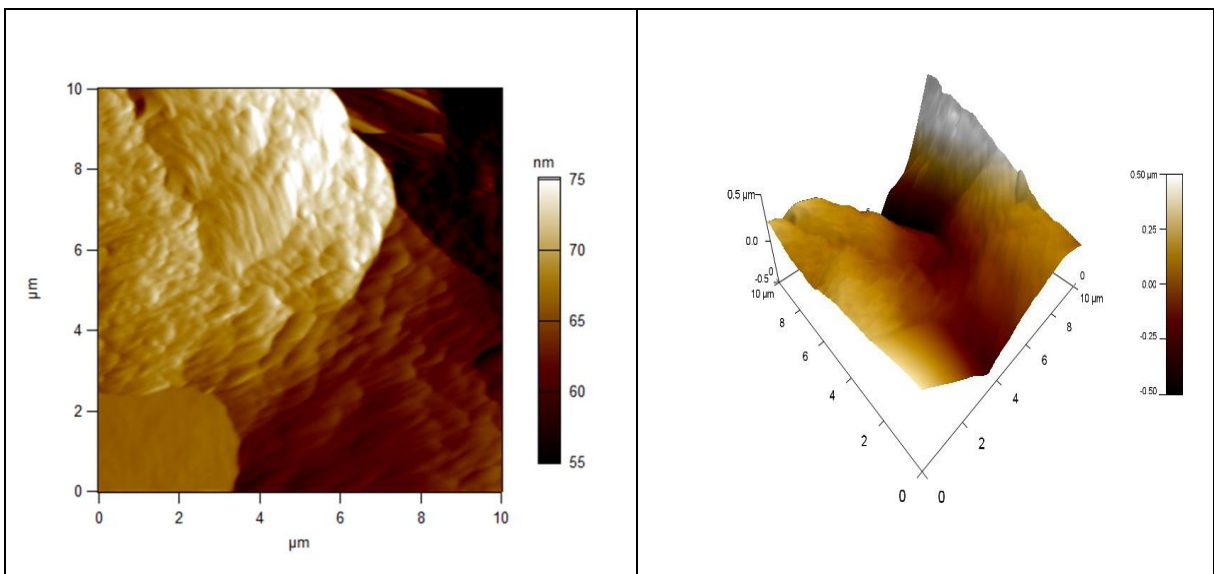


Figure III.10: Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl + EDTA 10^{-3} M.

III.8. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons effectué des analyses de surface de l'acier XC48 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 seul sont représenté dans les figures ci-dessous.

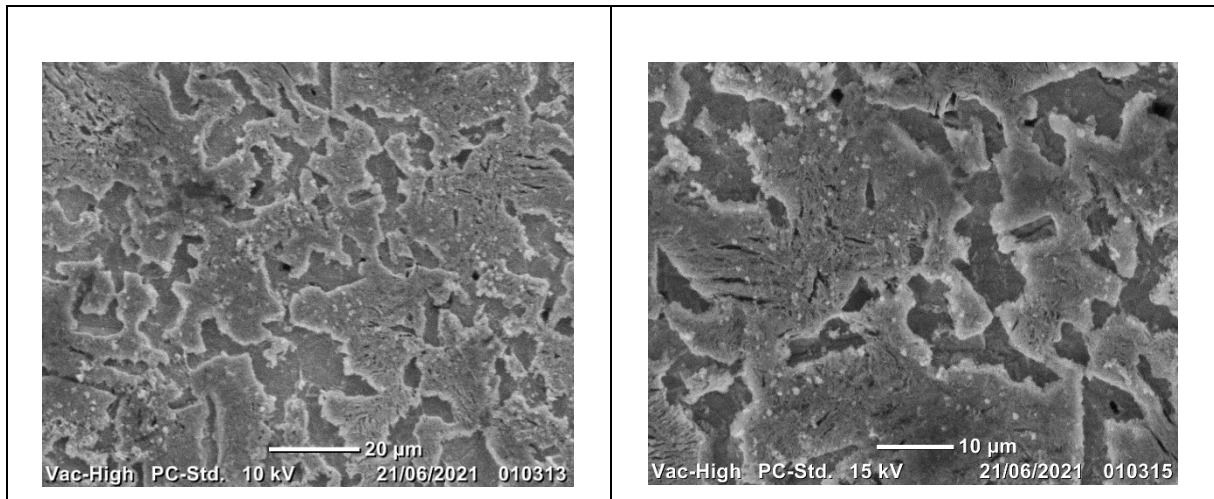


Figure III.11 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.

Nous remarquons sur la micrographie MEB de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans 1M HCl (figures III.11) que cette dernière est fortement attaquée et endommagée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion causée par la solution acide.

Conclusion générale

Le but principal de ce travail est d'évaluer les propriétés inhibitrices de Disodium Ethylene Diamine Tetraacetate Dihydrate (noté EDTA) sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour ce faire, l'influence de la concentration sur les processus de corrosion en absence et en présence de cet inhibiteur a été étudiée dans les concentrations 10^{-5} M au 10^{-3} M.

Cette étude a été complétée par l'analyse de surface de notre acier par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB). Cette étude nous a permis de conclure que :

- ✓ En milieu acide HCl seul, les diagrammes de Nyquist montrent que la vitesse de corrosion de l'acier XC48 croît avec l'acidité du milieu.
- ✓ Les courbes de Nyquist obtenues montrent que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur EDTA entraîne une diminution de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et donc une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier étudié.
- ✓ Cette étude a montré que l'EDTA présente des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M dans le domaine de très faible concentrations en EDTA (10^{-5} M - 10^{-4} M) par formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier étudié.
- ✓ L'EDTA perd son caractère inhibiteur dans le domaine de faible concentration (10^{-4} M – 10^{-3} M).
- ✓ L'efficacité d'inhibition du d'EDTA atteint une valeur initiale de 65.25 % pour une concentration de 10^{-5} M puis diminue pour les concentrations supérieures.
- ✓ L'adsorption des molécules d'EDTA sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M obéit à l'isotherme de Langmuir et est à la fois physique et chimique.
- ✓ L'analyse de surface par AFM a confirmé les résultats obtenus montrant que l'inhibiteur a formé une couche protectrice de la surface de l'acier pour la concentration 10^{-5} M présentant une la rugosité (rms = 199 nm) inférieure à la rugosité (rms = 218 nm) pour la concentration 10^{-3} M en EDTA

Perspectives

- ✚ plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail : caractérisation du film inhibiteur par : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), Diffraction des rayons X (DRX), Analyse dispersive des rayons X (EDX).
- ✚ Etude de l'effet de la température ; Etude de l'effet hydrodynamique
- ✚ L'ensemble des résultats obtenus dans ce mémoire a été confirmé par les résultats obtenus par nos collègues qui ont suivi la méthode gravimétrique.

Résumé

Dans ce travail, l'effet de l'inhibiteur EDTA (Disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) sur la corrosion de l'acier XC48 dans 1M HCl a été étudié par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que par l'analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus révèlent que l'EDTA présente une bonne efficacité inhibitrice (EI) pour les très faibles concentrations (65,25% pour $10^{-5}M$). L'EDTA perd son caractère inhibiteur aux concentrations plus élevées ($10^{-3}M$).

L'adsorption de l'inhibiteur étudié sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir et elle est de type chimique et physique à la fois.

L'analyse de surface par AFM montre la formation d'une couche d'EDTA sur la surface de l'acier à la très faible concentration ($10^{-5} M$) plus protectrice que celle à la faible concentration ($10^{-3}M$).

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

Abstract

In this work, the effect of the EDTA (Disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) inhibitor on the corrosion of XC48 steel in 1M HCl was studied by the electrochemical impedance spectroscopy (SIE) method and surface analysis by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

The results show that EDTA has good inhibitory efficacy (AE) at very low concentrations (65.25% for $10^{-5} M$). EDTA loses its inhibitory character at higher concentrations ($10^{-3} M$).

The adsorption of the inhibitor studied on the metal surface obeys the Langmuir isotherm and is both chemical and physical at the same time .

The AFM surface analysis shows the formation of a layer of EDTA on the steel surface at the very low concentration ($10^{-5} M$) more protective than the one at the low concentration ($10^{-3} M$).

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

الخلاصة

في هذا العمل، تمت دراسة تأثير مثبط EDTA (Disodium ethylene diamine tetra acetate dehydrate) ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) على تآكل الفولاذ XC48 في 1M HCl بواسطة طريقة التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (SIE) والتحليل السطحي بواسطة الفحص المجهرى للقوة الذرية والمسح المجهرى الإلكتروني. تظهر النتائج أن EDTA له فعالية تثبيطية جيدة (AE) بتركيزات منخفضة جداً (65,25% لـ $10^{-5} M$). يفقد EDTA طابعه المثبط بتركيزات أعلى ($10^{-3}M$). امتزاز المثبط الذي تمت دراسته على سطح المعدن يطبع إيزوثرم لانغموير وهو كيميائي وفيزيائي. يُظهر تحليل سطح AFM تكوين طبقة من EDTA على سطح الفولاذ بتركيز منخفض جداً ($10^{-5} M$) أكثر وقائية من تلك الموجودة عند التركيز المنخفض ($10^{-3}M$).

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