

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

Application d'un chélatant comme inhibiteur de corrosion de
l'acier en milieu acide : analyse électrochimique

Présenté Par :
Belbouab Lynda et Ali Mehanni Rania

Le : 26/06/2022

Jury de soutenance :

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

Année Universitaire: 2021-2022

Remerciements

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

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

J'adresse également mes sincères remerciements aux les membres de jury de soutenance, **Madame Mahri Mona** Professeur à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj qui a accepté de présider de ce jury.

Et j'adresse également mes remerciements à **Madame Imene Chikouche**, Professeur université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements aux les membres de jury de soutenance, **Monsieur Redha Khaladi** Professeur à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA.

Je tiens à remercier **Mr Ait Maamar Slimane et Madame Faiza** ingénieures du laboratoire de chimie analytique et **Mr Fouad Mehoubi** ingénieure du laboratoire de chimie de l'environnement département génie des procédés, Pour ses réalisations techniques et sa bonne humeur tout au long de cette année.

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

Dédicace

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

Je dédie ce modeste travail A mes très chers parents Ma mère Chellig Nabila et Mon père Ali mehanni Kheireddine Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez Fait pour moi.

A ma très chère mère ; pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa; pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

Je dédie spécialement à mes frères :Aymén ;Ayoub et Mouhamed

À toute ma famille Ali mehanni et Chellig

À mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à l'université : Nariméne, Imane, Hadda, Chahinez, Ines, Khadidja, Haniffa

A mon binome lynda

RANIA

Dédicace

Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

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

« Que dieu les protège ».

*A mes frères hicham, rafik et lyazid et mes
sœurs sarah et micha .*

A mon mari saddam et à ses chers parents

«Que sauvés par dieu».

A chaque ami qui s'est tenu à mes côtés

A toute la famille grande et petite.

LYNDA

Titres	Pages
I. Liste des figures.	
II. Liste des tableaux.	
III. Liste des symboles.	
IV. Liste des abréviations.	
Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	02
 <u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u> 	
I Généralités sur les aciers	
I.1 Définition.....	03
I.2 Les différents types des aciers.....	03
I.a) Les aciers ordinaires ou aciers au carbone..... ;;	03
I.b) Les aciers de traitements thermiques	04
I.c) Les aciers à outils.....	05
I.d) Les aciers inoxydables.....	05
I.3 Influence spécifique des éléments d'addition	07
II Généralités sur la corrosion	
II.1 Introduction	11
II.2 Définition de la corrosion.....	12
II.3 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.....	12
II.4 Types de corrosion.....	13
II.4.a) Corrosion chimique	13
II.4.b) Corrosion électrochimique (humide).....	14
II.4.c) Corrosion biochimique (bactérienne).....	14
II.4.d) Corrosion accompagnée d'usure	15
II.5 Facteurs de corrosion	15
II.5.a) Facteurs définissant de mode d'attaque (facteurs liés au milieu).....	15
II.5.b) Facteurs liés au métal.....	15
II.5.c) Facteurs dépendants du temps.....	16

II.6 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	16
II.6.a) Effet de la Température.....	16
II.6.b) Effet de l'acidité.....	16
II.6.c) Régime hydrodynamique	16
II.6.d) Salinité.....	16
II.7 Différentes formes de corrosion	
II.7.1 Corrosion généralisée	17
II.7.2 Corrosion localisée.....	17
II.8 Mécanisme de corrosion.....	20
III LA PROTECTION	
III.1 Protection contre la corrosion	
III.1.1 Protection par revêtements	
III.1.1.1 Protection par revêtements métalliques.....	22
III.1.1.2 Protection par revêtements non métalliques inorganiques	23
III.1.1.3 Protection par revêtements non métalliques organiques.....	23
III.1.2 Protection cathodique	23
III.1.3 Protection anodique.....	24
III.1.4 Protection par inhibition	25
III.2 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	
III.2.1 Définition.....	25
III.2.2 Propriétés d'un inhibiteur.....	25
III.2.3 Classes d'inhibiteurs.....	26
III.2.3.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur	
a) Inhibiteurs organiques.....	26
b) Inhibiteurs minéraux.....	27
III.2.3.2 Classement selon le mécanisme d'action électrochimique	27
a) Inhibiteurs cathodiques	27
c) Inhibiteurs anodiques	27
b) Inhibiteurs mixtes.....	28
III.2.3.3 Classement selon le mécanisme d'action interfaciale	
a) Formation de couches moléculaires adsorbées	28
b) Formation d'une couche tridimensionnelle ou d'un film par précipitation.....	28
III.2.3.4 Classement selon le domaine d'application.....	28

III.2.4 Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	29
Références bibliographiques.....	31

CHAPITRE II : Méthodes et procédures expérimentales

I Procédures expérimentales

I.1 Préparation des échantillons.....	34
I.2 Préparation des solutions.....	35
I.3 Montage à trois électrodes.....	38
I.4 Appareillage.....	39

II Techniques expérimentales

II.1 Techniques électrochimiques.....40

II.1.1 Méthodes électrochimiques stationnaires40

II.1.1.1 Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps40

II.1.1.2 Courbes de polarisation.....41

II.1.1.3 Loi limites de surtension45

II.1.2 Méthodes électrochimiques non stationnaires (transitoires).....48

II.2 Méthode gravimétrique50

II.3 Méthodes d'analyse de surface

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....51

II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM).....52

III Mécanismes d'adsorption.....53

III.1 Adsorption physique.....54

III.2 Adsorption chimique (Chimisorption).....55

III.3 isothermes d'adsorption.....55

a) Isotherme de Langmuir.....55

b) Isotherme de Temkin.....56

c) Isotherme de Frumkin.....56

Références bibliographiques.....57

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

III.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique58

III.1.1.1 polarisation du XC48 dans HCl 1M seul.....58

III.1.1.2 Polarisation du XC48 dans HCl seul à différentes concentrations.....60

III.1.2 Evolution du potentiel à l'abandon dans HCl 1M en présence de l'EDTA.....61

III.1.2.1 Polarisation du XC48 dans HCl 1M en présence de l'EDTA.....62

III.2 Analyse de surface

III.2.1 Microscopie à force atomique (AFM).....65

III.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....67

Conclusion générale

Résumé

Chapitre I

Figure I .1 : les aciers.....03

Figure I.2 : diagramme fer-carbone.....05

Figure I .3 : corrosion d’acier.....12

Figure I.4 : Schéma simplifié de l’influence de la corrosion dans le choix d’un matériau13

Figure I .5 : Corrosion chimique14

Figure I.6 : Corrosion électrochimique (humide)14

Figure I.7 : Corrosion biochimique (bactérienne).....15

Figure I.8 : Corrosion accompagnée d'usure.....15

Figure I.9 : Corrosion généralisée.....17

Figure I.10 : Corrosion localisée.....17

Figure I.11 : la corrosion galvanique.....18

Figure I.12: illustre schématiquement un exemple de cette forme de corrosion.....18

Figure I.13 : Piqûres de corrosion18

Figure I.14 : Corrosion intergranulaire.....19

Figure I.15 : Corrosion érosion19

Figure I.16 : la corrosion sous contrainte.....20

Figure I.17 : Corrosion cavernueuse.....20

Figure I.18 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.....22

Figure I.19 : Formation des couches barrières en milieu acide.....30

Chapitre II

Figure II .1 : acier XC48.....34

Figure II .2: machine de polissage mécanique.....35

Figure II .3 : papier de polissage et béciers rinçage.....35

Figure II .4 : Préparation de HCl.....36

Figure II.5 : Formule semi développée de disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate36

Figure II .6 : préparation d’EDTA37

Figure II .7 : Montage de trois électrodes.....38

Figure II .8 : ER.....39

Figure II .9 : CE39

Figure II .10 : ET.....39

Figure II.11 : Voltalab (PGZ 301).....	39
Figure II.12 : Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$	41
Figure II.13 : Courbe de polarisation.....	42
Figure II.14 : Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel.....	43
Figure II.15 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	48
Figure II.16 : Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent.....	49
Figure II.17 : La microscopie électronique à balayage.....	51
Figure II.18 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électron sur la surface d'un échantillon solide.	52
Figure II.19 : Microscope à force atomique.....	52
Figure II.20 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.....	53
Figure II.21 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	54
Chapitre III	
Figure III.1 : Courbe de polarisation potentiodynamique $i = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M	58
Figure III.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl (1M)	59
Figure III.3 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 immergé dans HCl seul.....	60
Figure III.4 : Variation du potentiel à l'abandon de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M sans et avec EDTA à différentes concentrations.....	61
Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique $i = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec EDTA à différentes concentrations.	62
Figure III.6 : Courbes de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec EDTA à différentes concentrations.	62
Figure III.7 : Variation de la densité de courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence EDTA à différentes concentrations.....	64
Figure III.8 : Variation du potentiel de corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence d'EDTA à différentes concentrations.....	64
Figure III.9 : Micrographies (AFM) de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.....	65

Liste des figures

Figure III.10 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion et 1M HCl+EDTA 10^{-5} M.....	66
Figure III.11 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion et 1M HCl+EDTA 10^{-3} M.....	67
Figure III.12 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion respectivement dans 1M HCl.....	68

Titres	Pages
Tableau I.1 : Aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés	04
Tableau I.2 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl....	30
Tableau II.1 : la composition chimique de l'acier XC48en%.....	34
Tableau II.2 : Propriétés physiques et chimiques de HCl commercial.....	35
Tableau II. 3 : La propriété physique et chimique d'EDTA.....	37
Tableau II.4 : Concentrations et volumes des solutions	38
Tableau III.1 : paramètres de polarisation du XC48 obtenus suite à la variation de l'acidité de la solution corrosive HCl.....	60
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl en absence et en présence d' EDTA à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.....	62

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
β_a	Coefficient de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficient de TAFEL cathodique	V/décade
α	Coefficient de transfert à l'anode	/
n	Nombre d'électrons	/
icorr	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG	Enthalpie libre	/
ΔG^*	Enthalpie libre d'activation	/
Kads	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	/
F	Fréquence	Hz
Z	Impédance	Ohm.cm ²
Ecorr	Potentiel de corrosion	V/ECS
E₀	Potentiel de charge nulle du métal	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	Ω .cm ²
C	Capacité	mF/cm ²
T	Température	K
t	Temps	Sec
Vcorr	Vitesse de corrosion	mm/an
S	Surface de l'électrode	cm ²
F	Constante de faraday	/
R	Constante des gaz parfait	/
Δm	Perte de masse	mg
M	Masse molaire du métal	g/mol
Θ	angle	Degré
η_a	surtension anodique	V
η_c	surtension cathodique	V

Liste des abréviations

Cinh : concentration en inhibiteur.

Ni : Nickel

C : Carbone.

Cu : Cuivre.

Mo : Molybdène

Ti : Titan

Al : Aluminium

W: Tungsten

V: Vanadium

Nb: Niobium

Cr : Chrome.

O : Oxygène.

Mn : Manganèse.

O₂ : dioxygène.

P : Phosphore.

CE : contre électrode.

ET : électrode de travail

ER : électrode de référence

ECS : Electrode au calomel saturé.

Ca²⁺ : ion Calcium.

C.C : Cubique centrée

C.F.C : cubique à face centrée

e⁻ : électron.

Fe (OH)₂ : hydroxyde de fer.

Fe : Fer.

Fe²⁺ : ion ferreux.

H⁺ : proton.

OH⁻ : ion hydroxyde.

Hg : mercure.

Hg₂Cl₂ : dichlorure de dimercure.

H₂O : Molécule de l'eau.

HCl : Acide chlorhydrique.

ISO : Organisation internationale de normalisation.

KCl : chlorure de potasium.

Log : Logarithme décimal.

M : Métal.

MEB: Microscopie à balayage électronique.

AFM : Microscopie à force atomique.

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

mV/S : Millivolt /seconde.

mF/cm² : millifarad /centimètre carré.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

OCP : potentiel à circuit ouvert.

ppm : partie par million.

SO₂ : anhydride sulfureux.

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique.

XC48 : acier au carbone.

Z_{re} : Impédance réelle.

Z_{im} : Impédance imaginaire.

Θ : Taux de recouvrement.

K : Constante d'équilibre de l'adsorption.

INTRODUCTION

Introduction générale

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [1].

La corrosion est une forme complexe de la détérioration des matériaux, elle peut être considérée comme étant une réaction d'oxydoréduction dont laquelle le matériau est oxydé sous l'effet d'un réducteur appelé agent corrosif. Du point de vue économique la corrosion pose un grand problème dans le domaine industriel au niveau mondial. Il est estimé que chaque année entre 10 à 20% de la production mondiale de l'acier, est détruite par corrosion.

Divers méthodes, largement utilisées pour prévenir et contrôler la corrosion, dépendent du matériau spécifique à protéger et l'environnement. Les méthodes les plus utilisées comprennent les revêtements organiques et métalliques, la protection cathodique et les inhibiteurs de corrosion. Ces derniers peuvent être utilisés dans des systèmes fermés, le décapage acide des métaux et même comme additif aux peintures anticorrosion [2].

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur du disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate (noté EDTA) sur la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide chlorhydrique 1M à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique et évolution du potentiel à l'abandon) ainsi que des méthodes de caractérisation de surface telles que la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Notre travail est divisé en trois chapitres

Le premier chapitre intitulé étude bibliographique comporte les généralités sur les aciers et les généralités sur la corrosion ainsi que sur la protection par les inhibiteurs.

Le second chapitre présente les procédures expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et les propriétés inhibitrices de l'EDTA contre la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans 1M HCl.

La conclusion générale résumé l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

[1] Ch.Zenasni .Etude d'inhibition de la corrosion d'acier doux par des copolymères a base des poly (4-vinylpyridine). Thèse de doctorat : Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, 1-07-2013.

[2] F. Bentiss . Synthèses Et Etudes Physicochimiques des Inhibiteurs Organiques De Corrosion en milieu acide. Thèse de Doctorat : Université Des Science et Technologies de Lille-France, (1990).

Chapitre I

Etude bibliographique

I : Généralités sur les aciers

I.1 Définition

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn ...etc. [1].



Figure I .1 : les aciers.

I.2 Les différents types des aciers

Les aciers présentent un très grand nombre de nuance différente. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adsorption de cette dernière nous permet de recenser trois familles d'aciers :

- Les aciers au carbone d'usage général ou aciers ordinaires,
- Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non,
- Les aciers à outils,
- Les aciers inoxydables [1].

I.a) Les aciers ordinaires ou aciers au carbone

Les aciers ordinaires sont des aciers standards d'usage général qui sont parfois improprement appelés aciers au carbone. Ils sont utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 80 % de la production des aciers (**tableau 1.1**). Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition et des impuretés dont la présence découle de leur

mode d'élaboration : manganèse (1.2 %), silicium (0.6 %), soufre (0.06 %), phosphore (0.06 %). Ces pourcentages présentent les teneurs limites de ces éléments dans ces aciers.

Tableau I.1 : Aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés.

Nuance	Pourcentage De carbone (C)	Résistance Rm(MPa) état recuit	Emplois
Extra –doux	$C < 0,15$	330-420	Tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
Doux	$0,15 < C < 0,20$	370-460	Charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fils ordinaires
Demi-doux	$0,20 < C < 0,30$	480-550	Pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
Demi-dur	$0,30 < C < 0,40$	550-650	petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
Dur	$0,40 < C < 0,60$	650-750	pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
Extra-dur	$0,60 < C$	>750	outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

Bien qu'on puisse les obtenir avec des propriétés mécaniques variées, les aciers ordinaires ne répondent pas à toutes les exigences d'utilisation.

Les principales propriétés des aciers au carbone susceptibles d'être améliorées sont les suivantes :

- La résistance mécanique à l'état normalisé ou à l'état recuit,
- La trempabilité,
- La soudabilité,
- La tenue à chaud,
- La résistance à l'usure et à la corrosion.

I.b) Les aciers de traitements thermiques

On définit les aciers de traitements thermiques par rapport à leur composition chimique, car elle permet de déterminer les traitements qu'on peut leur appliquer en fonction des propriétés désirées. Les aciers de traitements thermiques sont soit des aciers au carbone

sans autres éléments d'additions que des éléments standard Mn et Si, soit des aciers alliés contenant en proportions variables d'un ou plusieurs éléments d'addition (Cr, Ni, V, etc.).

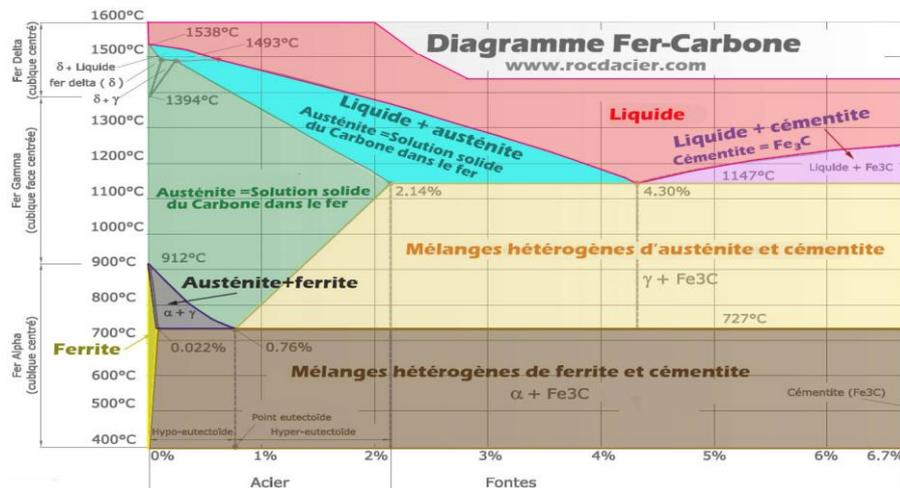


Figure I.2 : diagramme fer-carbone.

I.c) Les aciers à outils [2]

Les aciers à outils ont une importance technologique primordiale, aucune étape de la fabrication et quel que soit le procédé employé ne peut se passer d'outil. La production mondiale de ce genre d'acier ne représente qu'un faible pourcentage $\sim 0.1\%$, mais compte par exemple en Amérique plus de 75 nuances. Chacune de ces nuances est destinée à une fonction bien spécifique.

I.d) Les aciers inoxydables [2]

Aujourd'hui, nous vivons un extraordinaire développement des aciers inoxydables, cela est dû en grande partie à la disponibilité des éléments métalliques entrant dans leur composition, c'est-à-dire le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse, ce dernier pouvant être utilisé comme substitut au nickel. Un métal est dit inoxydable s'il résiste bien à l'action de l'atmosphère à divers degrés d'humidité et de salinité, à des attaques chimiques (acides, bases, sels, tout autre agent de corrosion). Dans de nombreuses applications devenues de plus en plus sévères en termes de corrosion, on a dû substituer des aciers spéciaux et alliés à l'acier ordinaire. Les aciers réfractaires sont destinés à travailler à chaud (températures supérieures à 550°C), dans des milieux agressifs tels que les milieux oxydants de toute nature (présence d'oxygène, soufre...), réducteurs (hydrogène), les métaux et sels fondus etc. La température de fonctionnement élevée nécessite, de plus, une bonne tenue mécanique à chaud, en particulier une bonne résistance au fluage.

La plupart de ces aciers réfractaires sont des aciers inoxydables dont les propriétés sont améliorées par des additions de molybdène, titane, niobium, etc.

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages métalliques qui contiennent tous du fer et du chrome : c'est essentiellement le chrome qui confère aux aciers une bonne résistance à la corrosion par formation en extrême surface d'une très fine couche d'oxyde de chrome non poreuse. Suivant leur teneur en chrome dont le seuil minimal est de 13% et les traitements métallurgiques qu'ils ont subis, ils présentent un large éventail de propriétés. Entre autres, on distingue :

a) Aciers martensitiques

Leur teneur en chrome ne dépasse pas 17% et leur teneur en carbone, qui est fonction de la teneur en chrome peut atteindre 1.1%.

b) Aciers ferritiques

Leur teneur en carbone est faible (inférieure à 0.08 %). Un acier qui contient plus de 12 % de chrome demeure ferritique à toutes les températures ; il ne peut plus prendre la trempe martensitique. Ils peuvent contenir entre 12 et 30 % de chrome. Ils sont aux chauffages sensibles au grossissement des grains, ce qui entraîne une dégradation de leur ductilité et de leur ténacité.

c) Aciers austénitiques

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-CrNi représentent encore 80 % du marché mondial. Comme le nickel est un élément gammagène, il a tendance à stabiliser l'austénite. Selon leurs teneurs en chrome, en nickel et en carbone, certains aciers peuvent conserver une structure austénitique (C.F.C). L'addition de nickel élément gammagène, en quantité suffisante permet à l'acier de conserver sa structure austénitique à la température ambiante. Dans de nombreux milieux, leur résistance à la corrosion est remarquable, ainsi d'ailleurs que les propriétés mécaniques et leur formabilité. De par leur structure (C.F.C), ils ne présentent aucune transition ductile-fragile; on peut donc les utiliser à très basse température (transport et stockage de gaz liquéfiés, par exemple). Finalement, leur résistance à la corrosion et à l'oxydation permet leur emploi à haute température (jusqu'à 900 ou 1000°C, selon les nuances). A ces propriétés, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre. La nuance de base X5CrNi18-10 contient 18 % de chrome, 9,5 % de nickel et 0,05 % de carbone. Grâce à ses remarquables propriétés d'emploi, elle couvre environ 80 % des applications des nuances austénitiques. Les aciers inoxydables austénitiques ne peuvent subir aucun durcissement par traitement thermique. On peut toutefois les durcir par écrouissage. Comme

les aciers ferritiques (C.C), ils sont sensibles au grossissement des grains au chauffage. Restant ductiles, la croissance des grains n'entraîne aucune fragilisation.

Outre ces trois familles inoxydables, il existe également des aciers qui contiennent, en proportion variable de l'austénite et de la ferrite ce sont des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

- **Austénite [3]**

Elle prend naissance à la suite de la trempe, comme la martensite; pour la faire naître dans le métal, il est nécessaire d'exagérer les conditions de la trempe. À cet effet, on chauffe un acier contenant plus de 1,10 p. 100 de carbone à une température .qu'on plonge ensuite dans l'eau. L'austénite est plutôt tendre et se laisse rayer facilement. On reconnaît sa présence à de grands parallélogrammes blancs entourés le plus souvent de martensite ou d'hardénite.

- **élément gammagène**

Ce sont des éléments qui ont tendance à étendre le domaine austénitique en favorisant la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées tels que :Ni, Mn ,Co,Pt,C,N,Cu,Au,Zn .

- **élément alphagènes**

Ce sont des éléments qui ont tendance à rétrécir le domaine austénitique en favorisant la formation d'une structure cristallographique cubique centrée (ferrite) ; tels que le : Cr, Mo, Ti, W, V, Nb, Ce, Zr, S.

I.3 Influence spécifique des éléments d'addition [4]

Les principaux éléments d'addition du fer sont : le carbone, le chrome, le nickel, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le manganèse, l'aluminium, le silicium, le titane, le niobium, l'azote... ; ils ont une influence significative sur les caractéristiques. L'action des éléments d'addition dépend essentiellement des deux facteurs décrits ci-dessous :

- Modification du domaine de stabilité de l'austénite. Certains éléments, comme le carbone, le nickel et le manganèse élargissent le domaine de stabilité de l'austénite et abaissent les températures de transformations. Avec des teneurs en nickel ou en manganèse suffisamment élevées, l'acier présente, même à la température ambiante, une structure austénitique (additions de plus de 20% de nickel ou de plus de 10 % de manganèse) Ces éléments sont dits gammagènes. D'autre éléments, par contre dits alphagènes rétrécissent le domaine de stabilité de l'austénite et élèvent les températures de transformations on retrouve là, entre autres, Cr, Mo, Ti, W, V, Nb, Si.

-La tendance des éléments d'addition à se substituer en partie aux atomes de fer de la cémentite Fe_3C (cas du manganèse) ou à former des carbures spécifiques (MC..). Citons dans l'ordre croissant d'affinité pour le carbone : Cr, W, Mo, V, Ti, et Nb. Par contre Si et Ni ne forment pas de carbures et se retrouvent en solution dans la ferrite. La présence des carbures autres que la cémentite est souvent souhaitable dans les aciers, car ils augmentent la résistance à l'usure et la tenue à chaud. Toutefois, à cause de la stabilité de ces carbures à haute température, il est souvent difficile de les mettre entièrement en solution dans l'austénite sans provoquer un grossissement des grains, qui est toujours préjudiciable aux propriétés des pièces trempées.

➤ **Le carbone**

Élément fortement gammagène (diagramme de Schaeffler.), il contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ intergranulaires qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

➤ **Le chrome**

Cet élément d'addition alphagène est particulièrement important. Il augmente la trempabilité de l'acier. Par la formation de carbures de types M_7C_3 (1400- 1500 HV), il améliore la résistance à l'abrasion, diminue le grossissement du grain lors de l'austénisation, retarde l'adoucissement lors du revenu et contribue à la réduction de l'oxydation à haute température, augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique). Suite à son rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 %, il renforce la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage).

➤ **Le nickel**

Grâce à son rôle gammagène, il stabilise l'austénite aussi bien à la température ambiante qu'aux températures très basses. Son principal intérêt est d'améliorer la trempabilité et la ténacité. Cependant, il augmente la teneur en austénite résiduelle après trempe ce qui entraîne des difficultés lors du revenu. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

➤ **Le molybdène**

Cet élément donne naissance à des carbures de haute dureté (M_6C –1500HV, M_2C – 2000 HV) qui augmentent la résistance à l'usure à chaud. De plus cet élément ralentit la cinétique d'adoucissement au revenu. Il améliore la ductilité, la mise en solution des carbures diminue la teneur en austénite résiduelle après trempe. Enfin, le molybdène, élément alphagène, est fréquemment utilisé à des teneurs de 2 à 5 % pour améliorer la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

Cependant, lorsque ce type d'alliage est soumis à des températures comprises entre 500 et 1000°C pendant des durées allant de 1 à 1000 heures, on observe la formation de composés intermétalliques dont la présence altère à la fois la résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques. C'est le cas de l'alliage X2CrNiMo17-13-5. La composition chimique des précipités est fortement dépendante de celle de la matrice et n'est pas forcément stœchiométrique. Pour les nuances non stabilisées dont la teneur en carbone est de l'ordre de 0,05 %, il existe un risque de précipitation de carbures de type $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) aux joints des grains après des maintiens de longue durée entre 500 et 800°C. Cette précipitation diminue nettement la résistance à la corrosion intergranulaire. Les aciers inoxydables de cette famille contiennent généralement entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène.

➤ **Le silicium**

Le silicium, autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage. Avec une teneur voisine de 0.3 % en masse, il est utilisé comme désoxydant dans l'acier liquide au stade final de l'élaboration. Des teneurs d'environ 1 % entraînent une augmentation de la limite élastique, de la résistance à l'oxydation au-delà de 1000°C et de la trempabilité par effet de synergie avec d'autres éléments d'alliages comme le molybdène. Il permet aussi de diminuer la stabilité des carbures M_2C , ce qui abaisse la fragilité du métal. Comparativement au chrome et à l'aluminium, l'addition de silicium influe d'une manière plus importante sur la résistance à l'oxydation entre 500 et 700°C. L'effet du silicium dans les alliages Fe-Al-Si, est d'établir une couche d'oxyde riche en silicium au-dessus de la couche d'oxyde d'aluminium. L'oxyde formé est plus protecteur que l'oxyde d'aluminium et renforce l'effet protecteur de la couche d'alumine.

➤ **Le niobium**

A un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.

➤ **Le titane**

Titane est employé essentiellement en raison de leur très grande affinité pour le carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) évitant de ce fait la perte du caractère d'inoxidabilité dans les zones affectées par la chaleur (ZAC) du fait de la captation du chrome.

➤ **Le manganèse**

Le manganèse intervient également dans tous les aciers comme désoxydant ; il augmente la trempabilité, permet d'obtenir des aciers à structure austénitique stable. Mais il participe à la formation de carbures et se trouve dans la cémentite, où il remplace une partie du fer.

➤ **le vanadium**

Il affine le grain primaire donc la structure de coulée; puissant générateur de carbures, d'où accroissement de la résistance à l'usure, de la tenue en coupe et à la chaleur; de ce fait, utilisation privilégiée comme composant additionnel d'alliage dans les aciers rapides, de travail à chaud et résistant au fluage à température élevée. Amélioration substantielle de la résistance au revenu, réduction de la sensibilité à la surchauffe. V affinant le grain et inhibant la trempe à l'air suite à la formation de carbures, il favorise l'aptitude au soudage des aciers de traitement. Suite à la constitution de carbures, accroissement de la résistance à l'hydrogène sous pression V rétrécit la zone γ et décale le point Curie en direction de températures plus élevées.

➤ **le zirconium [4]**

Générateur de carbures; utilisation métallurgique en tant qu'élément additionnel de désoxydation, dénitration et désulfuration car laissant peu d'impuretés. Les additions de Zr dans des aciers de décolletage sulfureux et entièrement calmés exercent une influence favorable sur la formation de sulfures et évitent ainsi une cassure au rouge. Il accroît la longévité des matériaux de confection des conducteurs chauffants et provoque une striction de la zone γ .

II Généralités sur la corrosion

II.1 Introduction

La corrosion, du latin « corrodère », signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène à pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses tels que bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance aux hautes températures, bonne conductibilité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre etc. Leurs inconvénients est leur instabilité au contact de l'air et de l'eau ce qui diminue leur résistance à la corrosion et à l'usure, c'est à dire leur durabilité. Mais pour mieux remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue on emploie des techniques de protection adéquates contre la corrosion. L'emploi de nouveaux matériaux résistant à la corrosion ont fait l'objet d'un grand nombre de recherche ces dernières années. Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent à plusieurs milliards de dollars par an dans la plupart des pays industrialisés. Aux Etats-Unis, les pertes occasionnées par la corrosion sont évaluées à plus de 7 milliards de dollars. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques et elle touche tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé.

L'évaluation des pertes dues à la corrosion doit prendre en considération

- Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés,

- Les pertes indirectes : réparation, pertes de production,
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique,
- Les mesures de préventions surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent inférieures aux pertes indirectes. Par exemple, si l'on doit arrêter une machine ou un équipement dont l'un des éléments constituant est corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. L'emploi des matériaux plastiques ou composites dans les différentes branches d'industrie ont trouvés une grande importance chez les utilisateurs, car ces matériaux résistent bien à la corrosion et n'exigent aucun revêtement de protection.



Figure I.3 : corrosion d'acier.

II.2 Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [5,6].

II.3 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau

Le choix d'un matériau pour la construction d'un équipement résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs :

- Compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés comme la résistance mécanique, la facilité de mise en œuvre, le soudage, les délais de livraison,

- Compromis entre la durée de vie de l'équipement et la durée de vie estimée du matériau.

Le synoptique de la Figure I.4 résume les différents compromis qui règlent le choix d'un matériau dans la construction d'un appareil ou d'une installation. [7]

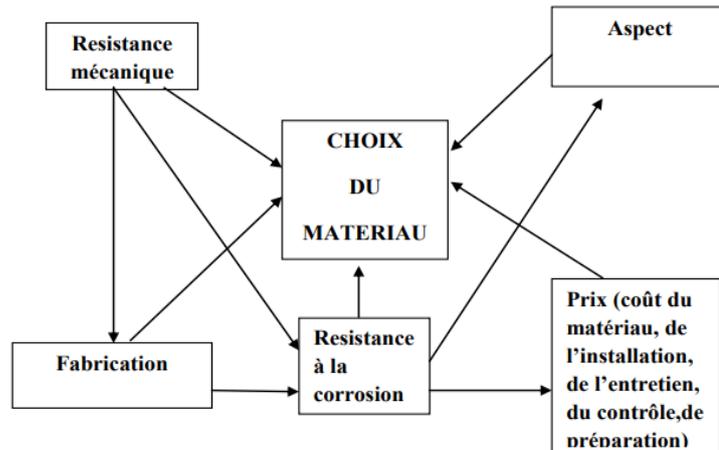


Figure I.4 : Schéma simplifié de l'influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.

II.4 Les types de corrosion

La corrosion peut se développer [8] suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion:

- Corrosion chimique (sèche),
- Corrosion électrochimique (humide),
- Corrosion biochimique,
- Corrosion accompagnée d'usure,

II.4.a) Corrosion chimique

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



Figure I.5: Corrosion chimique

II.4.b) Corrosion électrochimique (humide)

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

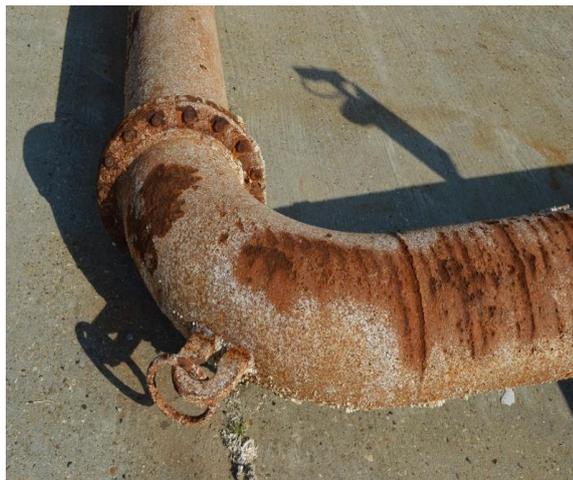


Figure I.6 : Corrosion électrochimique (humide).

II.4.c) Corrosion biochimique (bactérienne)

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque.



Figure I.7: Corrosion biochimique (bactérienne).

II.4.d) Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et uniforme sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.



Figure I.8 : Corrosion accompagnée d'usure.

II.5 Facteurs de corrosion

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion sont :

II.5.a) Facteurs définissant le mode d'attaque « facteurs liés au milieu »

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement [9].

II.5.b) Facteurs liés au métal

Parmi les facteurs liés au métal, on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion [10].

II.5.c) Facteurs dépendants du temps

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs [9].

II.6 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [11,12].

II.6.a) Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide [13].

II.6.b) Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [14].

II.6.c) Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre.

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [15].

II.6.d) Salinité

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

II.7 Différentes formes de corrosion

II.7.1 Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [17].

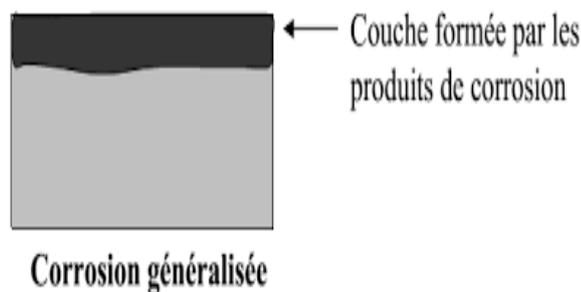


Figure I.9 : Corrosion généralisée

II.7.1 Corrosion localisée

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive" formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

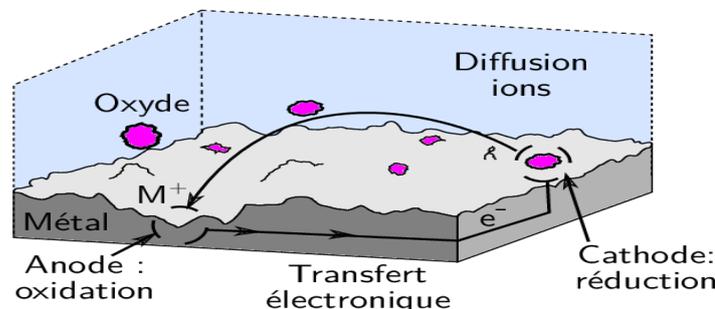


Figure I.10: Corrosion localisée

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés ;

1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [18]



Figure I.11 : la corrosion galvanique.

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

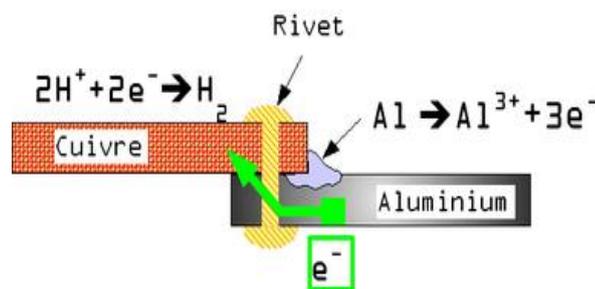


Figure I.12 : illustre schématiquement un exemple de cette forme de corrosion.

2 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La figure (I, 13) présente une piqûre de corrosion provoquée par les chlorures. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [19].

Ce qui laisse à dire que c'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable [19].



Figure I.13 : Piqûres de corrosion.

3 Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des joints de grains [20].



Figure I.14: Corrosion intergranulaire

4 Corrosion érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [20].



Figure I.15 : Corrosion érosion.

5 Corrosion sous contrainte

Définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Une fissuration du métal dû à cette forme de corrosion est présentée sur la figure (I.16).



Figure I.16 : la corrosion sous contrainte.

6 Corrosion cavernueuse

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [21].



Figure I.17: Corrosion cavernueuse.

II.8 Mécanisme de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [22].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- corrosion du métal,
- immunité du métal,
- passivité du métal.
- recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [23].

III LA PROTECTION

III.1 Protection contre la corrosion

III.1.1 Protection par revêtements

III.1.1.1 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.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure I.18.a). Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure I.18.b), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur.

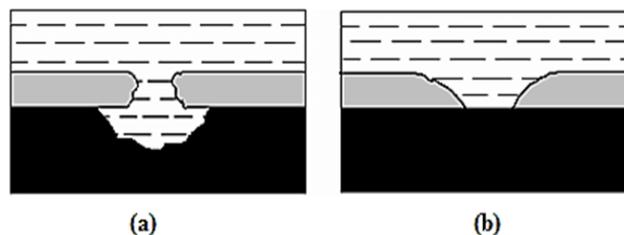


Figure I.18: Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

III.1.1.2 Protection par revêtements non métalliques inorganiques

Les revêtements non métalliques inorganiques sont de deux types :

a) 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 chromatisation.

b) Les couches étrangères au substrat Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

III.1.1.3 Protection par revêtements non métalliques organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [23]:

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

III.1.2 Protection cathodique

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation). L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception. La sélection entre systèmes par anodes galvaniques et courant imposé s'opère à partir de critères technico-économiques:

- **Techniques:** besoins en courant, durée de vie, nature et conductivité de l'électrolyte, types et configuration de l'ouvrage, présence d'énergie basse tension et d'influence continue externe.

-**Économiques**: investissement (équipements et travaux), coût d'exploitation (énergie, surveillance, entretien, renouvellement).

L'absence d'énergie électrique basse tension (ouvrages en mer, dans une zone peu habitée ou désertique) conduit naturellement à envisager un système de protection cathodique par anodes galvaniques. Ces dernières, en alliage plus électronégatif que le métal de l'ouvrage, sont connectées à celui-ci pour constituer une pile naturelle de faible tension dont la capacité en courant dépend de l'alliage et de leur poids. Cependant il ne suffit pas que la masse anodique installée corresponde à la capacité voulue, il faut également que l'intensité débitée, liée aux dimensions et à la résistivité, réponde aux besoins en courant de l'ouvrage. L'utilisation économique d'un tel système se limite généralement à une faible surface, à un électrolyte très conducteur (eau de mer) ou à une protection provisoire de quelques mois. Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz). L'ouvrage est alors connecté au pôle négatif du circuit continu du redresseur, une masse anodique étant reliée au pôle positif. La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [23].

III.1.3 Protection anodique

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu [25]. La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines. Puisque la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogènes, la protection de ces métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl devait contaminer l'électrolyte, le danger de formation des piqûres deviendrait important même si d'un autre côté ces métaux pouvaient être rendus passifs. La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés anodiquement sous de faibles densités de courant. Il est typique de

constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, n'ai jamais réduite a zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle. On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevé du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montre que de telles résistances sont faibles [24].

III.1.4 Protection par inhibition

- Les inhibiteurs organiques,
- Les inhibiteurs minéraux.

III.2 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

III.2.1 Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. 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.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [26].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "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 [27].

III.2.2 Propriétés d'un inhibiteur

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés [28], pour cela il doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques Physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-vis d'oxydants,

- Etre stable aux températures d'utilisation,
- Etre efficace à faible concentration,
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité,
- Etre peu onéreux.

II.2.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film par précipitation),
- Soit à partir du domaine d'application.

III.2.3.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [28]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...) , le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore

(phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4 tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [29,30].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [31].

III.2.3.2 Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes [32].

a) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent le rythme de la réaction cathodique ou, sélectivement, précipitent dans les zones cathodiques où le pH augmente en raison de la libération d'ions hydroxyle, augmentant l'impédance locale et empêchant la diffusion d'espèces réductibles dans ces zones.

Ces inhibiteurs fonctionnent par différents mécanismes qui comprennent :

- la diminution la vitesse de la réaction de réduction qui conduit au déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives,
- la précipitation sélective sur les zones cathodiques. Ces inhibiteurs affectent les réactions cathodiques.

b) Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (également classés comme inhibiteurs de passivation) sont, en général, des substances oxydantes qui, au-dessus d'une certaine valeur critique, fournissent une protection contre la corrosion par l'un (ou plusieurs) des mécanismes :

- La capacité de déplacer le potentiel de corrosion du matériau vers des valeurs plus nobles (formation d'un film passif protecteur sur l'anode),

- stabilisation des couches d'oxyde passives,
- réparation de couches protectrices endommagées,
- amélioration de la capacité passive par incorporation d'espèces dans la couche passive,
- diminution de la probabilité d'absorption d'ions agressifs, tels que les ions chlorure. Ces inhibiteurs réduisent la vitesse des réactions anodiques sans affecter les réactions cathodiques.

c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion mixtes sont principalement des composés organiques qui ne peuvent être ni classifiés comme cathodiques ni comme inhibiteurs anodiques, car ils affectent les deux processus. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion mixtes est contrôlée par leur capacité à adsorber sur la surface du métal et par le degré de couverture. Ce processus dépend fortement d'une part de la composition chimique et de la structure de l'inhibiteur et d'autre part de la morphologie, de la rugosité et de la composition de la surface métallique.

III.2.3.3 Classement selon le mécanisme d'action interfaciale [33]

a) Formation de couches moléculaires adsorbées

Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique, tels que N, O, P ou S: amines, phosphonates, benzoates, carboxylates, phosphates, dérivés constitués par une chaîne hydrocarbonée, dérivés benzéniques. L'effet inhibiteur de ces composés organiques dépend de leur capacité à s'adsorber sur la surface des métaux, ainsi que de l'orientation de la molécule à la surface [34].

b) Formation d'une couche tridimensionnelle ou d'un film par précipitation

Ces inhibiteurs agissent généralement par des réactions dites de conversion. Le métal est oxydé par l'oxygène dissous ou un autre oxydant, et un composé insoluble précipite ensuite au contact du composé inhibiteur, qui est généralement un anion. C'est notamment le cas des phosphates [35].

III.2.3.4 Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [36]:

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement,

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins,
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

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

Dans le milieu acide, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré[37,38]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

III.2.4 Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [39]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau et de

façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau I.2 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl [40] .

Composés	Exemples
Azotés	<ul style="list-style-type: none"> -Hexaméthylènetétramine ou méthénamine -Diazoles : imidazole et ses dérivés -Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole -Dérivés du bipyrazole -Oxadiazoles -Dérivés de la quinoléine -Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione -Dérivés de la pyridine -Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde
Soufrés	<ul style="list-style-type: none"> -Thiourée et ses dérivés -Thiadiazole et ses dérivés
Oxygénés	<ul style="list-style-type: none"> -Lactones -Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...)

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

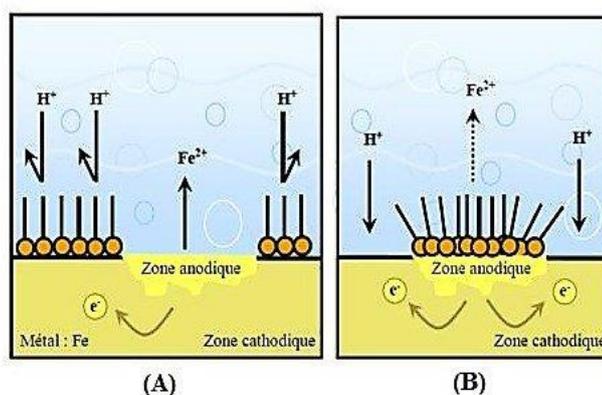


Figure I.19 : Formation des couches barrières en milieu acide.

Références bibliographiques

- [1] M. Hayat ." Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation d'inhibiteurs". Thèse de doctorat :Université Mohamed Khider-Biskra,06 /07 / 2017.
- [2] J. Paul bailon, J. Marie dorlot." Des matériaux", 3eme édition (2000).
- [3] R. Barnerias, "*Manuel des aciéries*", (1934), p 20.
- [4] Marouf Haniffa. ."Caractérisation structurale et mécanique du joint soudé de la liaison bimétallique Acier Ordinaire E36/ Acier anti-usure NAXTRA70 utilisé par l'Unité Grue de Bejaïa dans l'assemblage de la pelle chargeuse et godet d'excavation.". Thèse de magister : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2012).
- [5] E. Bardal ." Corrosion and protection". Springer, (2004).
- [6] B. Normad, B. Balland . " Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique"; presses polytechniques, (2004).
- [7] T. Koide .Leishmanicidal " Effect of Curcumin in Vitro Biol". Pharm. Bull.2002, Vol. 50, No 1.
- [8] G. Wranglén. " An introduction to corrosion and protection of metals.London: Chapman and Hall", (1985).
- [9] M. Faustin. "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 et de la Guyane ,(2013).
- [10] P. Bommersbash. "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques". Thèse doctorat : INSA Lyon, (2005).
- [11] C. FIAUD. "Inhibiteur de corrosion (Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur", *Traité corrosion – Vieillissement*, Vol. Cor 1005, (2006)1.
- [12] Von D. Landolt. "Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes". *Traité des Matériaux*.Lausanne, (1993), Vol 12.
- [13] E. McCafferty, "Corrosion Control by Coatings", H. Leidheiser. ed., Science Press, Princeton N.J. (1979) 279.
- [14] Dr H. Bensabra (Cours de Corrosion et Protection des Métaux) – Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.
- [15] Von D. Landolt . "Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes". Lausanne (1993), "*Traité des Matériaux*". Vol 12. Lausanne (1993).

- [16] E. McCafferty, "Corrosion Control by Coatings", H. Leidheiser. ed., Science Press, Princeton N.J. (1979) 279.
- [17] M.G.Fontana. " Corrosion Engineering".Edition.mcgaw-hill book. New York:(1986).
- [18] F.Dammarie, F.Goubard et P.Griesmas. "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edition. Paris : (2001).
- [19] G.Beranger et H.Mazille . "Corrosion des métaux et alliages. Edit Hermès Science Publication". Lavoisier Paris :(2002).
- [20] J.J. L'amoureux . "Précis de corrosion". Edit. Beau chemin. Itée : (1994).
- [21] D. Landolt. "Corrosion et chimie de surfaces des métaux". Presses polytechniques et Univer- sitaires Romandes .Lausanne :(1997).
- [22] N. Le Bozec, "Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle", Thèse de doctorat : Université de Bretagne occidentale (2000).
- [23] E. W. Skerray, L. L. Shreir, "Corrosion", Newnes Butterworth, London, (1976).
- [24] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surface des métaux", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [25] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes", Lausanne, (1993).
- [26] G. TrabANELLI, V. Carassiti. "Corrosion science and technology". Plenum Press.New York: (1970).
- [27] S. Bradford. "Corrosion and protection.Van Nostrand Reinhold", New York :(1992).
- [28] V. Thouard et J. Rochett, "construire avec les bétons" Edit. Moniteur Paris. (2000).
Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications .Paris :(2002).
- [29] I.L. Rozenfeld, "Corrosion inhibitors". Mc Graw-Hill :(1981).
- [30] C.C. Nathan. "Corrosion inhibitors". NACE. Houston :(1973).
- [31] S.Locquet, M.Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [32] AE. Hughes, JMC. Mol, ML. Zheludkevich, RuG. Buchheit. "Active protective Coatings". Springer Series in materials science. 2016. ISBN 978-94017-7540-3.
- [33] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. "Corrosion et anticorrosion", chapitre 13. Lavoisier, Paris,(2002).
- [34] A.E. Hughes et al. "Active protective coatings", Springer series in materials sci.
- [35] FH. Karman, I. Felhösi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover. "The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media". Electrochimica Acta :(1998), vol43.

- [36] D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surface des Métaux", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne : (1993).
- [37] T.Hong, Y.H.Sun, W.P.Jepson, "Study on Corrosion Inhibitor in Large Pipelines under Multiphase Flow Using EIS".Corrosion Sciences. Vol.44,(2002).
- [38] R.H. Hausler, "Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors", Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, (1985), p. 41.
- [39] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836.
- [40] Hamani Hanane. "Synthèse caractérisation et étude de pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules base de Schiff". Thèse doctorat. Université Farhat Abbas-Stif 1,(2015).

Chapitre II

Méthodes et procédures expérimentales

Dans le présent travail nous avons utilisé la technique électrochimique stationnaire (courbe de polarisation). L'utilisation de cette technique nécessite la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques (HCl) ainsi que des solutions inhibitrices.

I Procédures expérimentales

I.1 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier ou carbone C45 (XC48). Ce dernier été obtenu sous forme de cylindrique de diamètre=1,2 cm (surface $S=1,13 \text{ cm}^2$).



Figure II .1 : acier XC48

- **Composition chimique de l'acier XC48.**

Tableau II.1 : la composition chimique de l'acier XC48 en%.

C	S	Mn	P	Si
0,45	$\leq 0,035$	0.70	$\leq 0,035$	0,30

- **Propriétés et domaines d'application**

- Acier au carbone à teneur plus élevée que pour les aciers C35 et C40, utilisé en mécanique générale de par sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques. Apte aux traitements thermiques : ex. à l'huile 820 - 860°C,

- Pièces soumises aux chocs et nécessitant une bonne résistance : axes, engrenages, vis sans fin, paliers, pignons, boulonnerie, forge (leviers, arbres).

- **Préparation de la surface**

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée en utilisant le matériel suivant: Une polisseuse mécanique et du papier abrasif.

- ✓ **Polissage et rinçage**

L'opération de polissage a été effectuée avec machine de polissage électrique et papier abrasif de granulométrie décroissante (240,400, 800, 1200).

Avant chaque teste, la surface de notre métal est aussi polie sur papier 1200 pendant plusieurs minutes puis rincée a l'eau ensuite avec l'éthanol.



Figure II .2 : machine de polissage mécanique. **Figure II .3:** papier de polissage et béchers rinçage.

I.2 Préparation des solutions

- La solution HCl 1M

- **Propriétés physiques et chimiques du HCl**

Tableau II.2 : Propriétés physiques et chimiques de HCl commercial.

Masse molaire	36,46 g/mol
État physique	liquide fumant, transparent, incolore ou jaunâtre. Formation de vapeurs de chlorure d'hydrogène (gaz toxique)
Point de fusion	-25 °C
Point d'ébullition	85°C (concentration à 37%)
Densité	1.19 (solution à 37%) à 20 °C
Solubilité dans l'eau	Miscible
Inflammabilité	produit ininflammable
Pictogrammes de sécurité	 

- Les calculs

On à : $P= 37\%$ $M(\text{HCl})=36,5$ $d=1,2$ $c=1\text{M}$ $V=1\text{L}$

Calcul de la concentration molaire:

$$c = \frac{10 p d}{M} \quad (\text{II.1})$$

$$c = \frac{10 \times 37 \times 1,2}{36,5} = 12,16 \text{ mol/l}$$

Calcul de volume :

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (\text{II.2})$$

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2}$$

$$V_2 = \frac{1 \times 1}{12,16} = 0,082 \text{ L} = 82 \text{ ml.}$$

- La manipulation

On désire préparer 1L d'une solution de HCl (1M) :

- 1-Déterminer le volume V à prélever de la solution mère commerciale,
- 2-Prélever le volume V à l'aide de la pipette et verser le dans la fiole jaugée ,
- 3-Compléter à 1L avec de l'eau distillée.

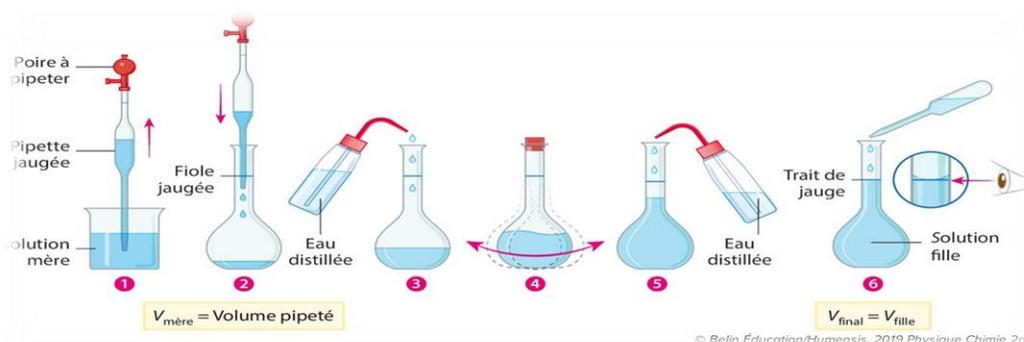
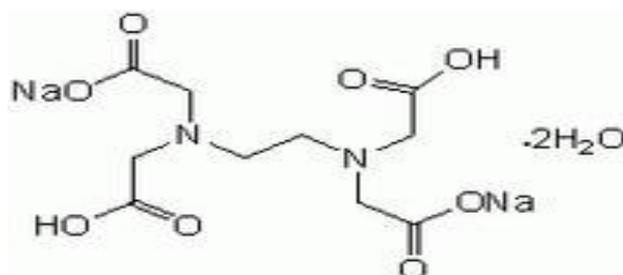


Figure II .4 : préparation de HCl 1M

- Solution d'inhibiteur (EDTA)



FigureII .5: Formule semi développée de disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate.

- Propriétés physiques et chimiques d'EDTA

Tableau II.3 : Les propriétés physiques et chimiques d'EDTA

Formule	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$
Poids moléculaire	372,24 g/mol
Point de fusion	255 °C
Température de stockage	Température ambiante
Forme physique et couleur	Poudre blanc
Pictogrammes de sécurité	

- Calcul de la masse nécessaire

$$C = 10^{-3} \text{ M} \quad V = 100 \text{ ml} \quad M = 372,23$$

$$n = cv = \frac{m}{M} \quad (\text{II.3})$$

$$m = cv M = 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3} \times 372,23 = 0,0372 \text{ g} = 37,3 \text{ mg}$$

- La manipulation

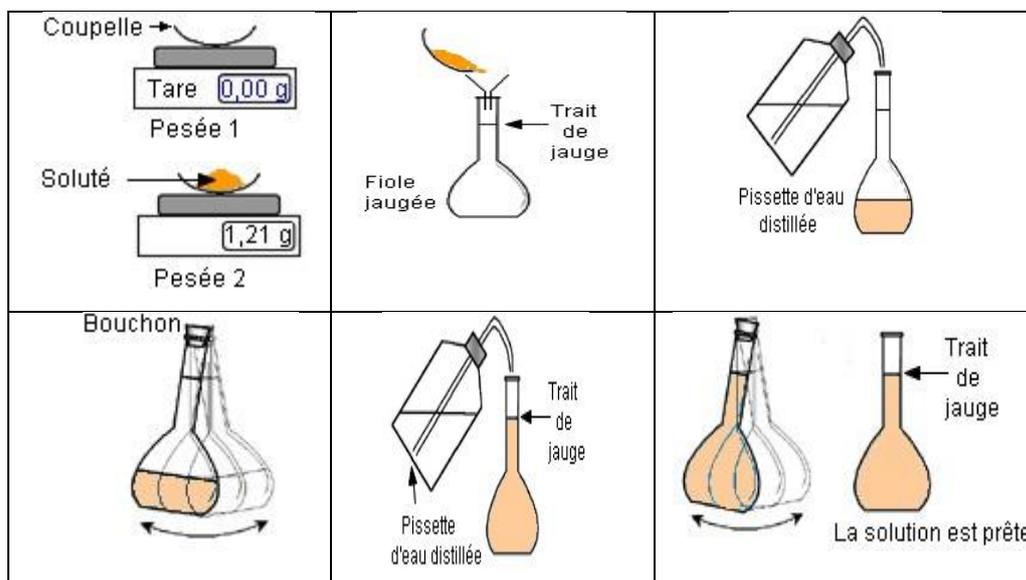


Figure II.6 : préparation de la solution d'EDTA

- À partir cette manipulation nous avons préparé les solutions corrosives contenant l'inhibiteur après calcul du volume prélevée de la solution mère 10^{-3} M .

Exemple : pour la solution EDTA $10^{-5}M$ dissoute dans HCl 1M de volume 50mL nous avons :

$$\triangleright C_1V_1=CV \quad (\text{II.4})$$

$$\triangleright V_1 = \frac{C V}{C_1} = \frac{10^{-5} \times 50}{10^{-3}} \quad (\text{II.5})$$

$$V_1 = 0,5 \text{ ml}$$

Tableau II.4 : Concentrations et volumes des solutions.

La solution	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
La concentration (M)	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}	$2,5.10^{-4}$	5.10^{-4}	$7,5.10^{-4}$	10^{-3}
Le Volume (ml)	0.5	2.5	5	12.5	37.5	25	50

I.3 Montage a trois électrodes

Dans notre expérience nous avons étudié la corrosion de l'acier (XC48) C45 à l'aide d'un montage électrochimique à trois électrodes immergées dans 50 ml de la solution d'étude.

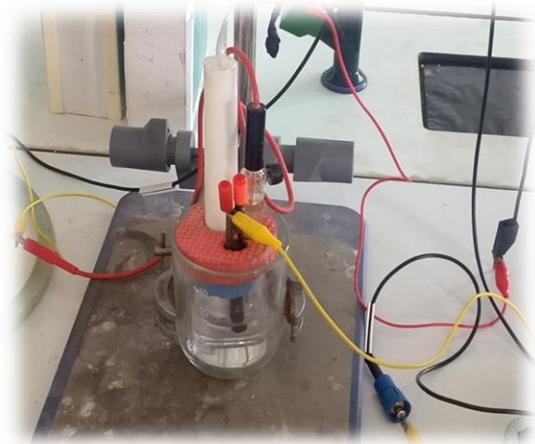
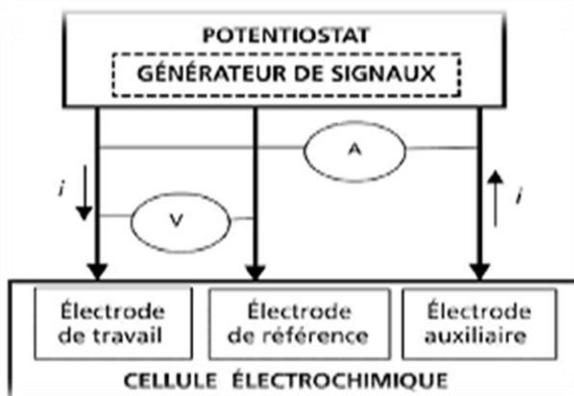


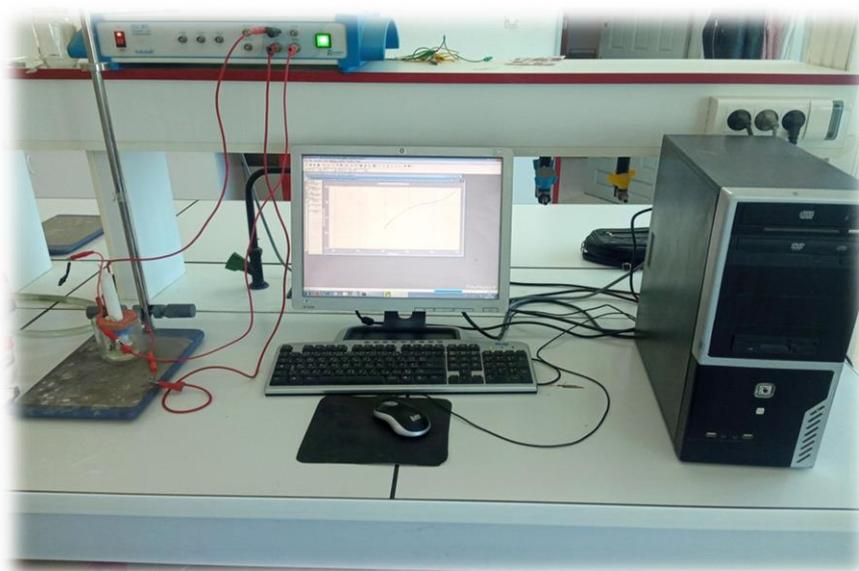
Figure II .7: Montage de trois électrodes.

- **électrode de référence (ER) :** L'électrode au calomel saturée en chlorure de Potassium (ECS) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. C'est une électrode qui permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée.
- **électrode auxiliaire ou contre électrode (CE) :** nous avons utilisé une tige de graphite qui permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors des tracés des courbes de polarisation.
- **électrode de travail (ET) :** notre électrode de travail est l'acier étudié (XC48).

**Figure II .8 : ER.****Figure II .9 : CE.****Figure II .10 : ET.**

I.4 Appareillage

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie du département Sciences de la Matière (L06) à l'aide d'un Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur grâce au logiciel Volta master 04.

**Figure II.11 : Voltalab (PGZ 301).**

II Techniques expérimentales

Pour étudier le comportement à la corrosion des électrodes en acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- Méthodes électrochimiques,
- Méthode gravimétrique,
- Les méthodes d'analyses de surfaces.

II.1 Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont classées en deux catégories :

- Les méthodes stationnaires,
- Les méthodes non stationnaires (transitoires).

II.1.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [1].

II.1.1.1 Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps

Le potentiel de corrosion ou de dissolution, appelé aussi potentiel d'abandon ou potentiel à circuit ouvert noté E_{OCP} (Open Circuit Potential) est le potentiel d'un métal plongé dans une solution corrosive quelconque. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend des réactions d'électrodes :



Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre. La valeur de ce potentiel dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, la température et l'état de surface processus effectué à l'interface métal/électrolyte de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire.

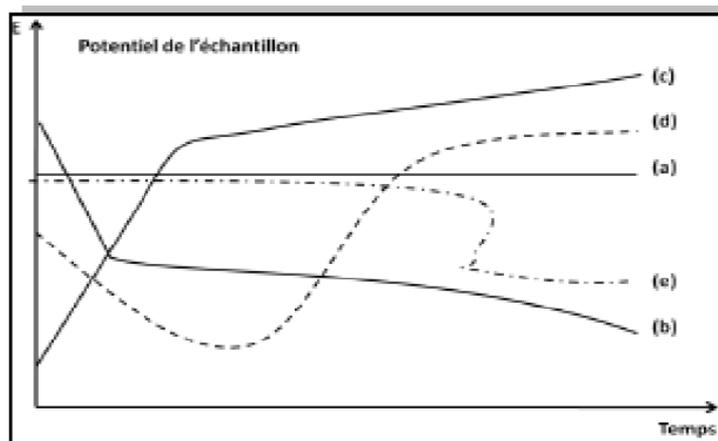


Figure II.12 : Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$.

D'après la **figure II.12** indiquant les allures des courbes $E_{OCP} = f(t)$, nous pouvons résumer les types de courbes les plus rencontrées [2,3].

- a) l'interface métal/électrolyte ne se modifie pas au cours du temps,
- b) une décroissance du potentiel d'ue à une attaque continue du métal,
- c) une augmentation du potentiel indiquant l'anoblissement du matériau en se passivant,
- d) une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement,
- e) une stabilité du potentiel en fonction du temps suivie d'une décroissance brutale.

II.1.1.2 Courbes de polarisation

Loi de Tafel

La loi de Tafel en électrochimie relie la surtension entre les électrodes à la densité de courant. L'équation de Tafel fut tout d'abord une loi empirique, déterminée expérimentalement, et qui a fait l'objet, plus tardivement, d'une mise en contexte théorique. Cette loi doit son nom au chimiste suisse Julius Tafel (1862-1918). Elle s'applique à diverses applications de l'électrochimie :

Elle peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = a + b \ln i \quad (\text{II.8})$$

a et b étant des paramètres caractéristiques de la réaction et des électrodes

Cette loi peut aussi se mettre sous la forme :

$$\Delta E = \frac{RT}{\alpha F} \times \ln \frac{i}{i_0} \quad (\text{II.9})$$

Avec ΔE , la surtension définie par:

$$\Delta E = E - E_0 \quad (\text{II.10})$$

R : la constante universelle des gaz parfaits,

T : la température absolue,

α : le coefficient de transfert de charge,

F : la constante de Faraday,

i_0 : la densité de courant d'échange,

i : la densité de courant effective.

La densité de courant d'échange i_0 et le coefficient de transfert de charge α interviennent également dans la relation de Butler-Volmer.

La **Figure II.13** donne la représentation de la dépendance entre le courant électrique et la tension obtenue à partir de l'équation de Butler-Volmer. Le courant total est donnée par :

$$\mathbf{i = i_a + i_c.} \quad (\text{II.11})$$

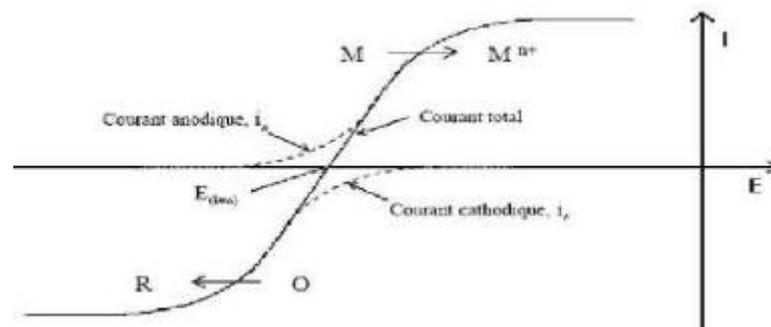


Figure II.13: Courbe de polarisation.

Les courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans l'électrolyte, déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant (i_{corr}), la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (b_a et b_c) et la résistance de polarisation (R_p).

En traçant la courbe de polarisation dans une échelle semi logarithmique (logi en fonction de E), On obtient la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le

logarithme de l'intensité. La densité du courant de corrosion i_{corr} est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers $\eta = 0$ soit $E = E_{corr}$. Le coefficient b est appelé la pente de Tafel.

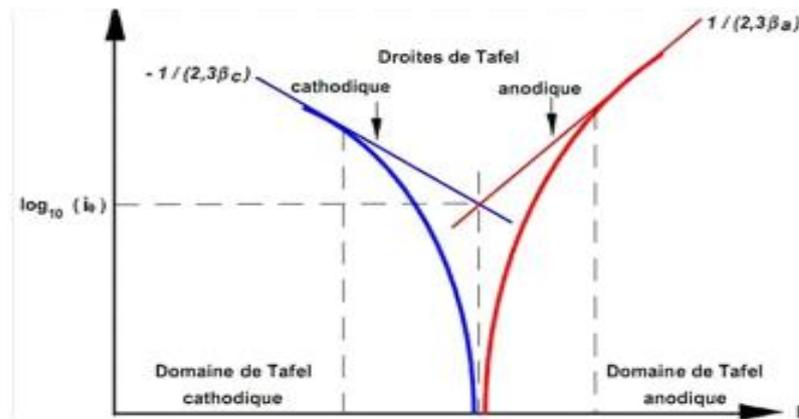


Figure II.14 : Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel.

Formule de Butler- Volmer

Lorsque les processus anodique et cathodique, sont tous les deux régis par une cinétique d'activation pure, la loi de variation du courant avec le potentiel est assimilée à l'équation fondamentale de Butler- Volmer. Dans le cas de transfert d'électrons (étapes électrochimique) qui règle seul la vitesse de processus global, un tel régime cinétique est dit régime pur de transfert électronique ou régime d'activation.

Soit la réaction : $ox + ne^- = Red$, supposée du premier ordre dans les deux sens

$$i_{total} = i_{ox} + i_{red}$$

- Le courant total est la somme algébrique de deux courants (un de l'oxydation, l'autre de la réduction).

Avec:

$$i_{ox} = nFK |red| \quad (II.12)$$

$$i_{red} = -nFk |ox| \quad (II.13)$$

- K et k représentent les constantes de vitesse. D'après la théorie du complexe activé on a :

$$K = \frac{KT}{h} \frac{|ox|^*}{|ox|}, \quad K = \frac{R}{N}, \quad h = \text{cte de PLANCK}$$

$$k = \frac{KT}{h} \frac{|red|^*}{|red|}, \quad k = \text{cte de BOLTZMANN}$$

$$\ln k = \frac{\sum_i \nu_i U_i}{RT} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (\text{II.14})$$

Donc :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{II.15})$$

ΔG : l'enthalpie libre.

ΔG^* : l'enthalpie libres d'activation.

Dance notre cas les quotients :

- $\frac{|red|^*}{|red|}$ Correspond à l'équilibre $Red = Red^*$

- $\frac{|ox|^*}{|ox|}$ Correspond à l'équilibre $Ox = Ox^*$

$$\ln \frac{|red|^*}{|red|} = \frac{-\Delta G^*_{ox}}{RT} \quad \text{et} \quad \ln \frac{|ox|^*}{|ox|} = \frac{-\Delta G^*_{red}}{RT} \quad (\text{II.16})$$

On aura :

$$i_{ox} = nF \frac{KT}{h} |red| \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{ox}}{RT}\right) \quad (\text{II.17})$$

$$i_{red} = -nF \frac{KT}{h} |ox| \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{red}}{RT}\right) \quad (\text{II.18})$$

- α et β les coefficients de transfert respectifs de la réaction anodique et cathodique.

- (ΔG^*_{ox}) et (ΔG^*_{red}) représentent l'enthalpie libres d'activation des réactions pour une tension absolue nulle ($\Delta\phi=0$).

$$i = nF [K_{ox} |red| \exp\left(\frac{\alpha nFe}{RT}\right) - K_{red} |ox| \exp\left(\frac{\beta nFe}{RT}\right)] \quad (\text{II.19})$$

Cette expression que α et β doivent vérifier la relation $\alpha + \beta=1$ pour $e = e_{th}$.

On transforme généralement cette expression en Y introduisant la valeur absolue commune i_0 des densités de courant d'oxydation et de réduction à l'équilibre (appelée densité de courant d'échange).

$$i_0 = nFK_{ox} |red| \exp\left(\frac{nF}{RT} \alpha_{th} e_{th}\right) = nFK_{red} |ox| \exp\left(-\frac{nF}{RT} \beta_{th} e_{th}\right) \quad (\text{II.20})$$

- i_0 est proportionnelle aux constantes de vitesse K_{ox} et K_{red} et mesure la vitesse du processus électrochimique de transfert. On déduit l'expression :

$$i = i_0 \left[\exp\left[\frac{nF}{RT} (\alpha e - \alpha_{th} e_{th})\right] - \exp\left[-\frac{nF}{RT} (\beta e - \beta_{th} e_{th})\right] \right] \quad (\text{II.21})$$

Si on suppose que α et β sont indépendants de la tension et si on tient compte de la définition de la surtension $\eta = e - e_{th}$, on obtient :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.22})$$

C'est la formule de **BUTLER VOLMER**. Elle exprime la loi fondamentale de surtension en régime de transfert.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, anodique et cathodique respectivement,

i : densité de courant globale correspondant à la surtension η (A.cm⁻²),

α : coefficient de transfert à l'anode,

β : coefficient de transfert à la cathode,

η : la surtension, avec $\eta = E - E_{corr}$ (V),

i_0 : densité du courant de corrosion (A.cm⁻²),

R : constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹),

T : température (K),

F : constante de Coulomb (96500 C.mol⁻¹).

II.1.1.3 Loi limites de surtension

1-cas de la forte surtension .Approximation de TAFEL : $\eta = a + b \log i$

Si η est très différent de zéro, un des termes de formule de BUTLER – VOLMER est négligeable par rapport à l'autre. Par exemple, pour η est positif on écrit :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.23})$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i = -2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$b = \beta_a = +2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.25})$$

Pour η négatif, assez grand en valeur absolue, on aura alors :

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln i \quad (\text{II.26})$$

$$bc = \beta_c = -2,3 \frac{RT}{\beta n F} \quad (\text{II.27})$$

2- cas des faibles surtensions : Approximation à l'origine

Si η est faible, on peut développer en série les exponentielles en se limitant au premier ordre.

Il vient alors compte tenu de $\alpha + \beta = 1$ pour $e = e_{th}$.

$$i = i_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \left(1 - \beta \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{II.28})$$

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta \quad (\text{II.29})$$

Comme $i = I/S$ ou bien $I = i.S$

$$\eta = \frac{iRT}{i_0 n F} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} \quad (\text{II.30})$$

Si on pose :

$$\mathbf{R}^* = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} = \mathbf{R}_p \quad (\text{II.31})$$

On aura :

$$\boldsymbol{\eta} = \mathbf{R}^* \mathbf{I} \quad (\text{II.32})$$

Cette relation est identique à la loi d'OHM. La grandeur \mathbf{R}^* est analogue à une résistance et constitue en fait la résistance de polarisation de l'électrode. On l'appelle résistance de polarisation de transfert ou d'activation. Dans le cas présent, cette résistance correspond à une cinétique par le transfert électronique seul.

En pratique, la résistance de polarisation consiste à éloigner légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Elle est déterminée à partir de la courbe $\mathbf{E}=\mathbf{f}(\mathbf{i})$ au voisinage du potentiel de corrosion de $\pm 10\text{mV}$ ou $\pm 20\text{mV}$ en fonction de la linéarité de la courbe, à une vitesse de 0.166 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultante. [4,5].

La résistance de polarisation est la pente $\Delta\mathbf{E}/\Delta\mathbf{I}$ de la courbe de polarisation, peut être aussi exprimée en Ω/cm^2 et définie par la formule de **Stern-Geary** [6] selon l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{II.33})$$

Cette méthode est rapide, cependant, elle ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mises en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. La mesure de la résistance de polarisation \mathbf{R}_p est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

II.1.2 Méthodes électrochimiques non stationnaires (transitoires) [7].

La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est la technique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), car elle n'est pas destructive.

Elle permet d'identifier et renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/solution (transfert de charge, passivation, diffusion) car chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps τ , de mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence et enfin de calculer l'efficacité des inhibiteurs et d'expliquer leur mode d'action.

Le principe de la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à ΔE par Φ .

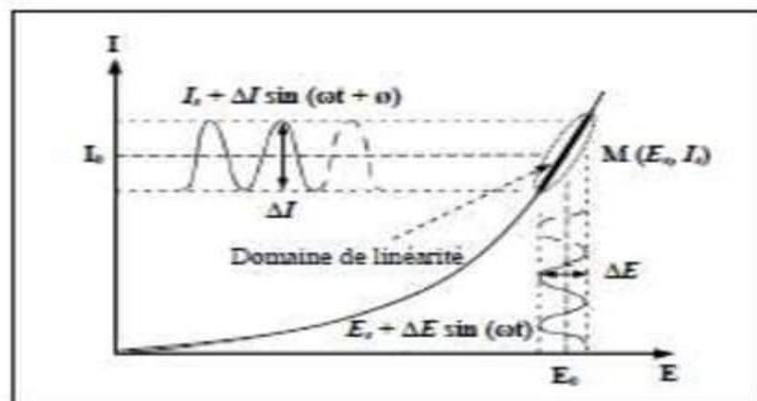


Figure II.15 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega.t \quad (\text{II.34})$$

Où : $\omega = 2\pi f$ (pulsation en rad/s).

f : la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin (\omega t - \Phi) \quad (\text{II.35})$$

Φ : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

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

$$\mathbf{Z} = \frac{\Delta E}{\Delta L} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega - \phi)}{|\Delta L| \exp(j(\omega t - \phi))} = |\mathbf{Z}| \exp(j\phi) \quad (\text{II.36})$$

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

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

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}| \exp(j\phi) = \text{Re}(\mathbf{Z}) + j \cdot \text{Im}(\mathbf{Z}) \quad (\text{II.37})$$

➤ Son module s'écrit alors :

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\text{Re}(\mathbf{Z}))^2 + (\text{Im}(\mathbf{Z}))^2} \quad (\text{II.38})$$

➤ Son angle de déphasage :

$$\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(\mathbf{Z})}{\text{Re}(\mathbf{Z})}\right) \quad (\text{II.39})$$

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes :

- le premier mode est une représentation graphique dans le plan complexe de la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im} \mathbf{Z} (2\pi f)$) en fonction de la partie réelle ($\text{Re} \mathbf{Z} (2\pi f)$). Il s'agit de la représentation de Nyquist. Il permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences.

- le deuxième mode est une représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de la fonction de transfert $\ln |\mathbf{Z} (2\pi f)|$ et l'angle de phase (ϕ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence $\ln (f)$.

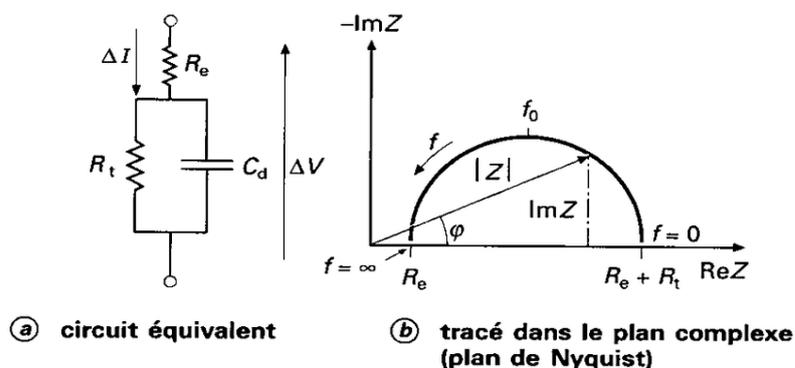


Figure II.16: Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent.

II.2 Méthode gravimétrique

Cette méthode relativement d'utilisation simple est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [8], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

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

- La perte de masse de l'échantillon déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{II.40})$$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'immersion dans la solution corrosive.

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'immersion dans la solution corrosive.

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

$$V = \frac{\Delta m}{s t} \quad (\text{II.41})$$

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en cm^2 .

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

➤ L'efficacité inhibitrice

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

$$\text{EI}\% = \frac{V - V_{\text{inh}}}{V} \times 100 \quad (\text{II.42})$$

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

II.3 Méthodes d'analyses de surfaces

II.3.1 Microscopie électronique à balayage(MEB)

➤ Généralités

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique qui permet de visualiser la morphologie des échantillons solides par imagerie en haute résolution de la surface étudiée en utilisant le principe des interactions électrons-matière. En mettant en valeur que la surface des solides est fortement liée à leurs propriétés. La MEB consiste en un faisceau d'électron 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 et d'avoir une résolution de quelques milliers de Å, selon la nature de l'échantillon [9-10].

La MEB a une large utilisation dans diverses filières scientifiques : chimie, science des matériaux, géologie, biologie et même physique.



Figure II.17 : La microscopie électronique à balayage.

➤ Principe :

La technique utilise une source d'émission d'électrons, généralement de tungstène ou de lanthane et un faisceau d'électrons accélérés entre 5 et 30 keV.

Elle se base sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. L'analyse de ces particules par différents détecteurs permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dès que la surface d'un solide est bombardée par un faisceau d'électrons, plusieurs types de signaux sont produits à ce niveau (**Figure II.18**). Les électrons produits peuvent être rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les électrons transmis, la cathode luminescence et les rayons X.

La différence entre ces types d'électrons est liée à leurs énergies. Les électrons émis présentant un intérêt pour la MEB sont les électrons secondaires. Ces derniers sont produits en même temps que les électrons rétrodiffusés. Ces derniers représentent le double des électrons secondaires.

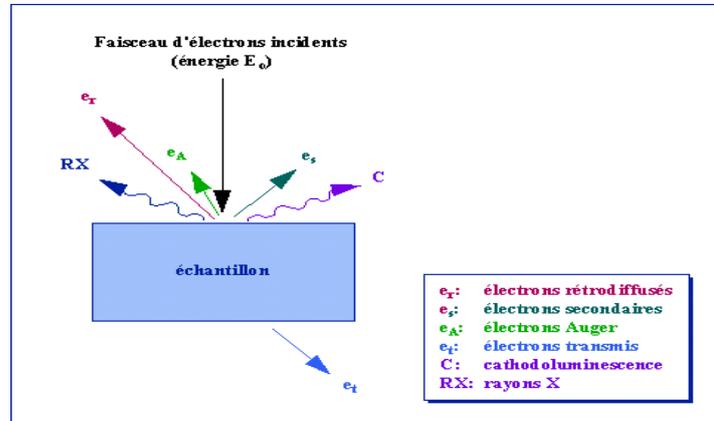


Figure II.18 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électron sur la surface d'un échantillon solide[11].

Ces électrons secondaires, produits dans une épaisseur de l'échantillon variant de 50 à 500 Å, sont issus des interactions entre le faisceau incident et les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau et leur faisceau est plus large en diamètre que le faisceau incident. En outre, cet effet conduit à l'éjection de ces derniers électrons dont l'énergie est de quelques eV.

II.3.2 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute résolution. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope. Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface.



Figure II.19 : Microscope à force atomique.

L'obtention de l'image AFM s'effectue en balayant la surface à l'aide d'une pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres de rayon placée sur un levier flexible (cantilever). Les forces d'attraction ou de répulsion entre la surface et les atomes de la pointe provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion se traduit par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi sur le cantilever et repéré par une photo détecteur. A mesure que la déflexion du cantilever est détectée, le système de rétrocontrôle opère sur le système de piézo-céramiques de façon à maintenir constante la hauteur ou les forces entre la pointe et la surface. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief [12].

L'utilisation de l'AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. A partir d'une image topographique, on peut obtenir de nombreuses informations quantitatives : paramètres de rugosité, profils, distribution des hauteurs ... ; Cette technique nous permet de visualiser après ablation (tir), les zones d'impact laser, de déterminer la topographie de structures ablatées, et d'évaluer notamment les quantités de matière ablatées [13].

L'observation d'une surface par AFM permet d'observer sa topographie pratiquement à l'échelle atomique. Son utilisation est universelle puisque que l'on peut étudier des échantillons non conducteurs.

L'utilisation de l'AFM est très générale : surface des matériaux, dépôts chimiques, matériaux biologiques, études de mouillage...

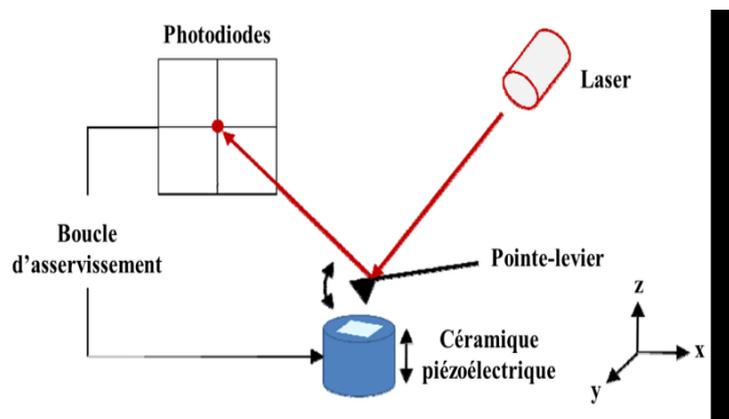


Figure II.20 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

III Mécanismes d'adsorption

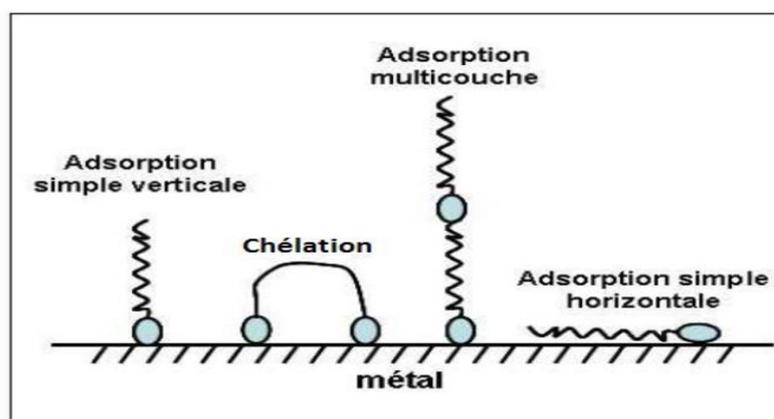
Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et de hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels, tels que NH (amine), SH (mercapto), OH (hydroxyle), COOH

(carboxyle), PO_3 (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [14].

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

- a) l'adsorption physique (physisorption) [15,16],
- b) l'adsorption chimique (chimisorption) [17-18].

Nous pouvons trouver les deux types en même temps [19]. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [20]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté dans FigureII.21.



FigureII.21 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [20].

III.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existantes entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [21].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche des ions intermédiaires.

III.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un mécanisme qui fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [22]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [23,24]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre, **O < N < S < Se < P**.

III.3 Isothermes d'adsorption

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...

a) 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 [14]. 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 ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{II.43})$$

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

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{II.44})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = V_{des} = K_{des} \theta$$

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K C_{inh} \quad (\text{II.45})$$

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

$$\Theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (\text{II.46})$$

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

b) 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:

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{II.47})$$

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

c) Isotherme de Frumkin

L'équation de Frumkin (également appelée Frumkin- Fowler-Guggenheim ou FFG, Équation) a été spécialement développée pour tenir compte des interactions latérales en surface. L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante:

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(\theta-1)} \right] = \ln K + 2a\Theta \quad (\text{II.48})$$

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 $a = 0$, le isotherme de Frumkin se rapproche de le isotherme de Langmuir.

Références bibliographiques

- [1] W.Li, L.Hu, S.Zhang, and B.Hou, "Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5 NaCl solutions under various conditions", *Corros.Sci*, in English. (2011), 53.
- [2] K.Benchekroum, F.dalard, J.rameau, A.elghazali. "Inhibition de la Corrosion du fer dans HCl 1M partie II. Etude des propriétés inhibitrice du 2- Aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance", Maroc. (2002).
- [3] F. Zucchi, G. Brunoro, G.Trabane, "The action of some inhibitors against dezincification. Metall" .vol 69, N°12, pp.493-496. Ital.: (1977).
- [4] G. Bianchi and P. Longhi. "Copper in sea-water, Potential-Ph Diagrams". *Corrosion Science*. (1973).
- [5] Sudheer, M.A.Quraishi. "Electrochemical and theorecal investigation of triazole derivates on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid medium", *Corros.Sci*, in English. (2013), 70.
- [6] K.F. Khaled. "Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – Acombined experimental and theoretical study". *Corrosion science*. (2010), 52.
- [7] Abderrahim Krime. "Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de L'ASCITEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux" .thèse doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, (2017) ,98 .
- [8] K.M. Govindaraju, D. Gopi, L. Kavitha, J. Appl, *Electrochem*. (2009), 39, 2345.
- [9] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J.M. "Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène", *Revue des Energies Renouvelables*. (2007), 10, 3.
- [10] S. Nakata and N. Ojima, "Detection of a simple gas in the presence of an interferant gas based on anonlinear dynamic response", *Sensors and Actuators B: Chemical*, (1999), 56, 1-2 .
- [11] Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker and M. Graetzel, "Influence of 4- guanidinobutyric acid as coadsorbent in reducing recombination in dyesensitized solar cells", *J. Phys. Chem, B* .(2005). 109.
- [12] Binning G, Quale C.F, Gerber C, *Phsy.Rev.Lett*, (1986), 56.
- [13] Faiza Merich, "Structure 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Application aux couches et monocristaux de LiNbO₃ et aux couches de TiO₂, "(2008).
- [14] L. S. Barreto, M.S. Tokumoto, I. C.Guedes, H. G. de Melo, et al. "Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon

steel in acidic solution", *Revista Matéria (Rio J.)*, 22: (2017), no.3 Rio de Janeiro ISSN: 1517-7076.

[15] F. S. de Souza, A. Spinelli, "Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel", *Corros.Sci.* (2009), 51.

[16] B. P. Raja, M. G. Sethuraman, " Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Mater. Lett.* (2008), 62.

[17] J. Ross Macdonald, "Impedance spectroscopy", *Annals of Biomedical Engineering.* (1992), 20.

[18] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, " Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extracts of *Murraya koenigi* leaves", *Mater. Chem. Phys.* (2010),122.

[19] C O. Akalezi, E.E. Oguzie, "Evaluation of anticorrosion properties of *Chrysophyllum albidum* leaves extract for mild steel protection in acidic media", *International Journal of Industrial Chemistry.* (2016), 7.

[20] K. Akbarzade, I. Danaee, "Nyquist Plots Prediction Using Neural Networks in Corrosion Inhibition of Steel by Schiff Base", *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 37: (2018) 135- 143.

[21] S. F. Abd El-Aziz, A. M. El-Azaly, "Expired concor drug as potential nontoxic corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solution", *Zaštita materijala.* (2018), 59.

[22] P. M. Krishnegowda, V.T. Venkatesha, M. P. K., Krishnegowda, S. B. Shivayogi raju, "Acalypha torta Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution", *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013) ,52.

[23] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, " Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor", *Corrosion Science* , (2014),85.

[24] El Kacimi, R. Tourir, M. Galai, R. A. Belakhmima, et al., "Effect of silicon and phosphorus contents in steel on its corrosion inhibition in 5 M HCl solution in the presence of Cetyltrimethylammonium/KI", *J. Mater. Environ. Sci.* (2016), 7.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet inhibiteur du disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate (EDTA) sur la corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) et aux différentes concentrations de très faible concentration 10^{-5} M à faible concentration 10^{-3} M.

Pour cela, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques stationnaires (évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps et la polarisation potentiodynamique). Pour compléter ces méthodes électrochimiques, nous avons utilisé les méthodes d'analyse de surface : la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

III.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique

La courbe de polarisation de l'interface (acier/solution) est une représentation du comportement cinétique d'un système électrochimique. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant de corrosion (**icorr**), le potentiel de corrosion (**Ecorr**), les pentes de Tafel (**β_a** et **β_c**)... etc.

Les figures (III.1) et (III.2) présentent respectivement les courbes de polarisation cathodique et anodique $i=f(E)$ et $\log |i|=f(E)$ de l'acier XC48 dans 1M HCl après 30 minutes d'immersion sur une gamme de potentiel comprise entre - 800 et - 200 mV/ECS à une vitesse de balayage de potentiel de 0,5 mV/S sans et avec EDTA à différentes concentrations.

III.1.1.1 polarisation du XC48 dans HCl 1M seul

- Courbe $i=f(E)$

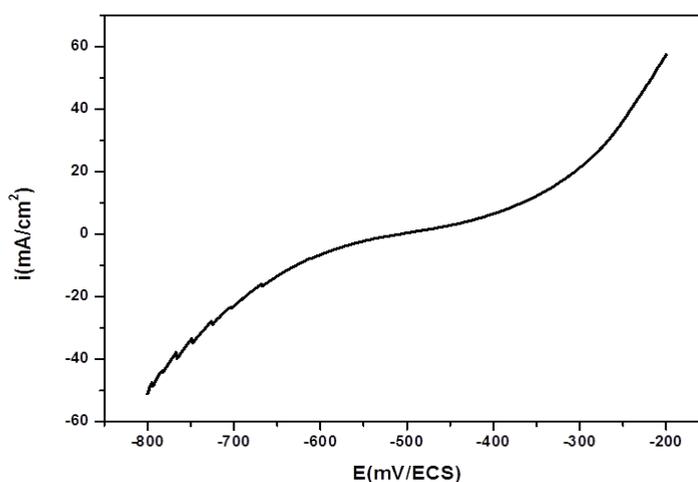
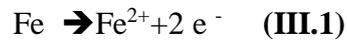


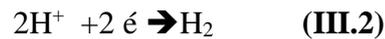
Figure III.1 : Courbe de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M.

La courbe de polarisation comporte deux parties, chacune relative à une demi-réaction : **anodique** et **cathodique**.

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



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



- **Courbe $\log|i|=f(E)$**

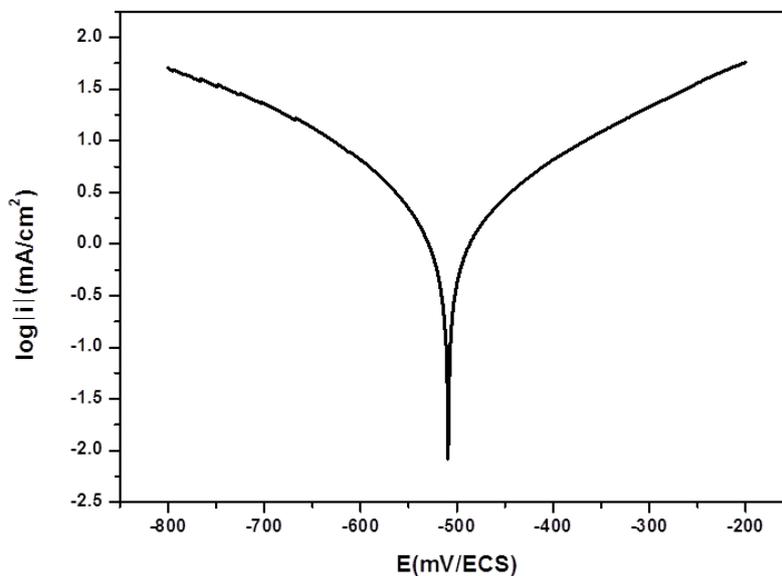


Figure III.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique $\log|i| = f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M.

La courbe polarisation de la **figure III.2** est composée de deux branches :

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



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



III.1.1.2 Polarisation du XC48 dans HCl seul à différentes concentrations

La **figure III.3** présente les courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC48 immergé dans une solution corrosive HCl pour 2 concentrations différentes.

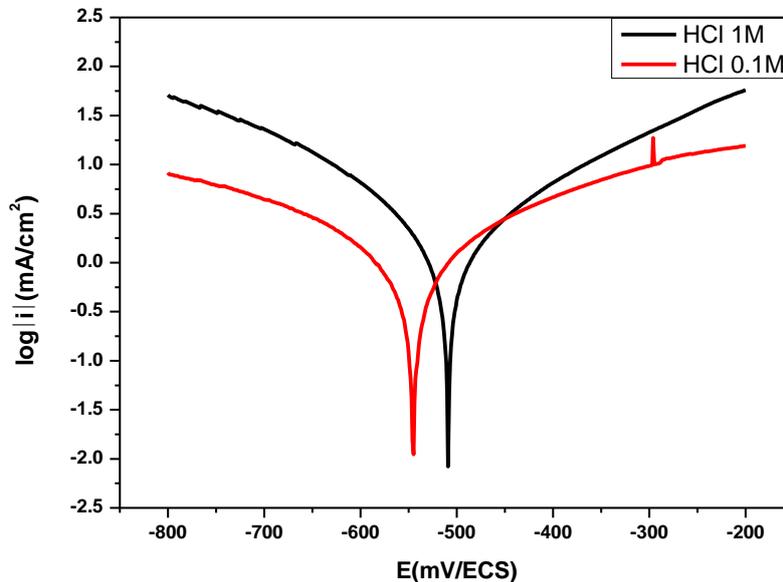


Figure III.3: Courbes de polarisation de l'acier XC48 immergé dans HCl seul.

Le **tableau III.1** donne l'évolution des paramètres de polarisation du XC48 correspondant à la **figure III.3**. Ces résultats obtenus montrent que la densité de courant de corrosion observée lors de l'immersion du XC48 dans la solution corrosive HCl croît avec l'augmentation de la concentration en acide indiquant l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48.

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

$C_{(HCl)}$ (M)	E_{corr} (mv /ECS)	-bc mV/dec	ba mV/dec	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)
0.1	-543.54	269.6	243.5	1182.10
1	-504.00	166.7	190.9	1810.67

III.1.2 Evolution du potentiel à l'abandon dans HCl 1M en présence de l'EDTA

La variation du potentiel électrique à circuit ouvert de l'acier XC48 dans HCl à 1M en absence et en présence d'EDTA aux différentes concentrations, après 30 min d'immersion est présente dans la **figure III .4** .

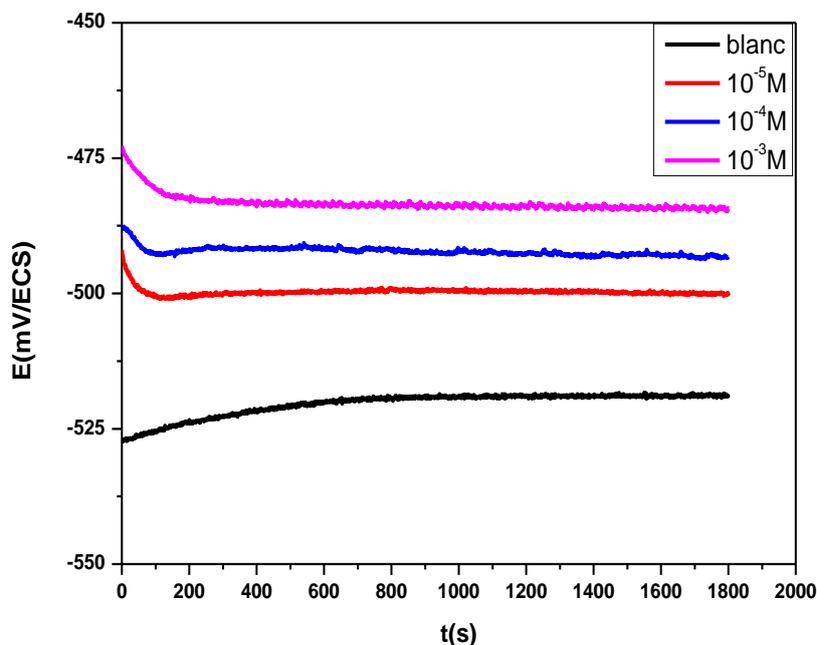


Figure III.4 : Variation du potentiel à l'abandon de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M sans et avec l'EDTA à différentes concentrations.

D'après les courbes de la **figure III.4**, on remarque que :

- **En milieu HCl seul**, le potentiel à l'abandon montre une valeur initiale de -530 mV/ECS puis devient de plus en plus noble pour se stabiliser après 30 min d'immersion à une valeur légèrement supérieure égale à -515 mV. Cette variation du potentiel traduit la modification de l'interface (acier / solution) et indique la formation d'une couche passivante formée des produits d'oxydation du métal ayant réagi avec les constituants du milieu.
- **En milieu HCl et en présence de l'EDTA**, le potentiel à l'abandon diminue et devient de moins en moins noble pour les trois concentrations étudiées (10^{-5} , 10^{-4} et $10^{-3}M$) traduisant une attaque continue de l'acier. Après une demi-heure d'immersion pour toutes les concentrations, la stabilité du E_{ocp} est atteinte et varie peu en présence de l'EDTA.

III.1.2.1 Polarisation du XC48 dans HCl 1M en présence de l'EDTA

- Courbe $i=f(E)$:

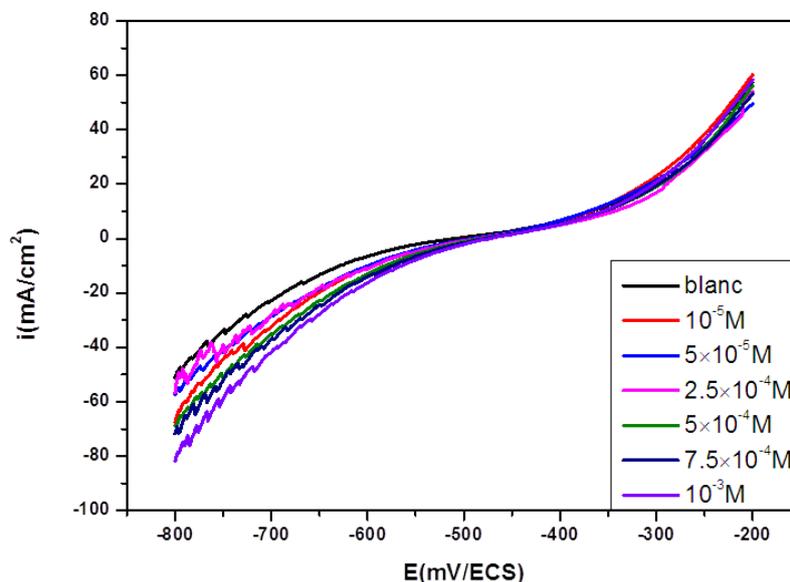


Figure III.5 : Courbes de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec EDTA à différentes concentrations.

- Courbe $\log|i|=f(E)$

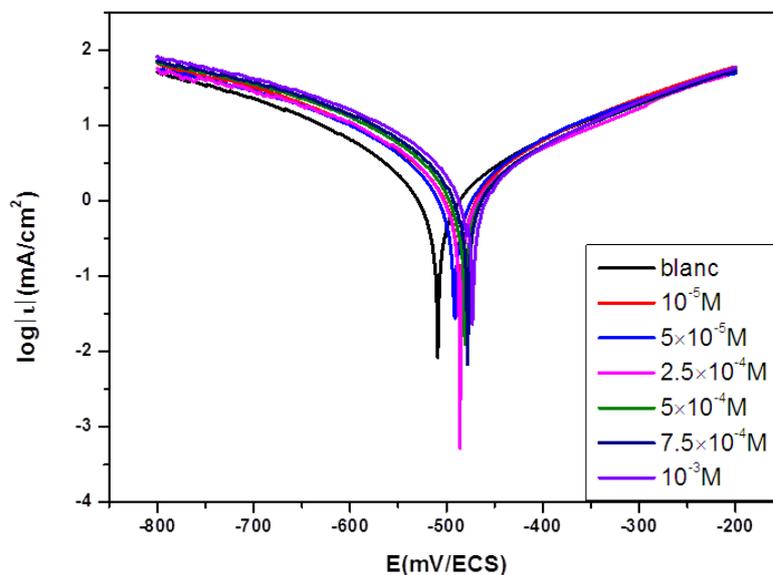


Figure III.6 : Courbes de polarisation potentiodynamique $\log|i|=f(E)$ de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec EDTA à différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes de polarisation, sans et avec EDTA, ainsi que les efficacités inhibitrices calculées en utilisant l'équation (III.5) sont représentés dans le **tableau III.2**.

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

Où : $i_{corr}(HCl)$ et $i_{corr}(HCl+inh)$ sont respectivement les densités de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur.

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

C_{inh} (M)	E_{corr} (mv/ECS)	- bc mV/dec	ba mV/dec	i_{corr} (μA.cm⁻²)	EI (%)
0	-504.0	166.7	190.9	1810.7	—
0.00001	-483.7	173.3	179.9	2210.2	-22,06
0.00005	-482.9	179.8	180.1	2320.9	-28,17
0.00025	-481.0	167.9	191.6	2252.0	-24,37
0.0005	-471.8	184.3	196.0	2465.3	-36,15
0.00075	-471.0	174.3	191.0	2554.0	-41,05
0.001	-460.4	185.3	182.1	2717.1	-50,05

A partir des résultats montrés dans le **tableau III.2**. Nous avons tracé la courbe représentant l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en EDTA (**Figure III.7**). D'après la **figure III.7**, nous pouvons remarquer que :

-Le courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) seul montre une valeur initiale 1810,7 μA.cm⁻².

-Les valeurs **i_{corr}** de l'acier XC48 dans HCl (1M) avec l'ajout d'inhibiteur sont supérieures à HCl seul et augmentent jusqu'à la concentration 10⁻³ (mol/L) d'EDTA. Cette variation indique une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M) en présence de l'EDTA en solution. Cette augmentation de V_{corr} montre que l'EDTA ne présente pas des propriétés protectrices ou inhibitrices de la corrosion. Ce résultat peut être attribué à une réaction de réduction de l'EDTA aux potentiels négatifs (-800 mV/ECS) qui transforme l'EDTA en aldéhyde correspondant.

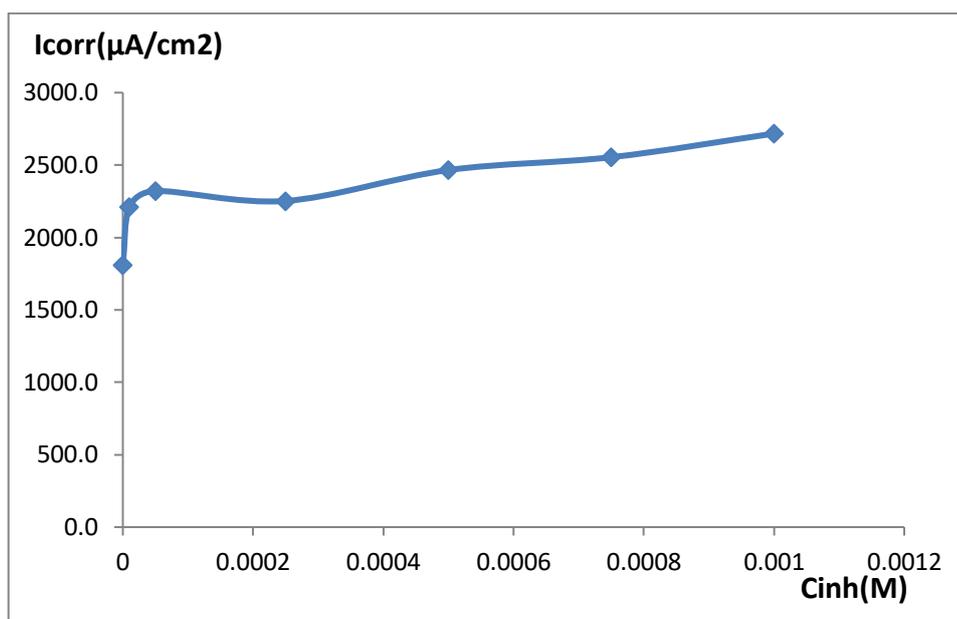


Figure III.7 : Variation de la densité de courant de corrosion l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence d'EDTA à différentes concentrations.

-Les valeurs calculées de l'efficacité inhibitrice d'EDTA (EI%) sur la corrosion du XC48 en milieu HCl 1M à différentes concentration sont négatives et croissantes. Ce résultat indique une augmentation de la vitesse de corrosion confirmant que l'EDTA ne présente pas de propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M).

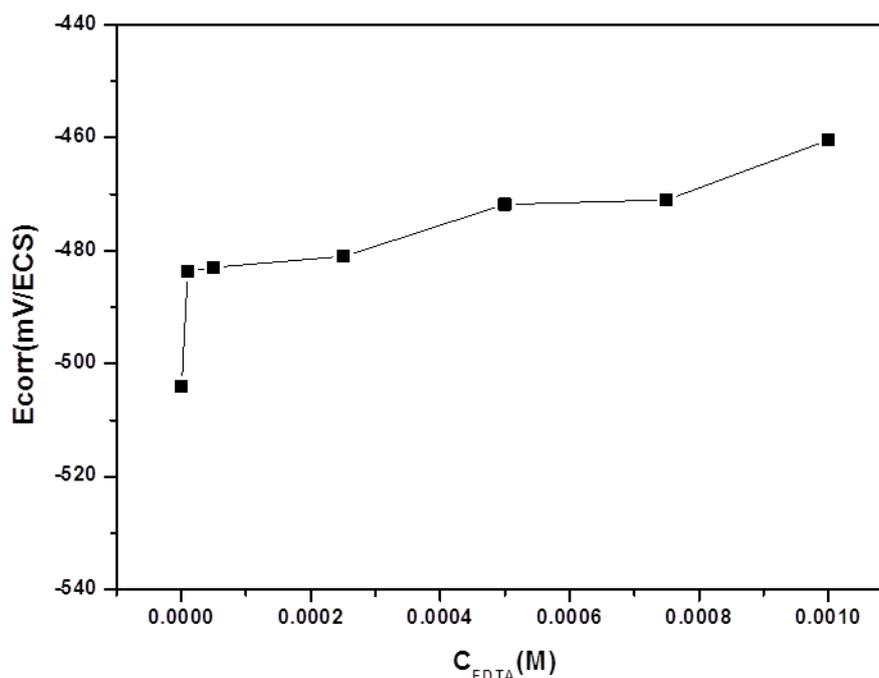


Figure III.8 : Variation du potentiel de corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence d'EDTA à différentes concentrations.

La **Figure III.8** montre l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier XC48 immergé dans HCl 1M en absence et en présence d'EDTA à différentes concentrations. En milieu HCl 1 M seul, l' E_{OCP} présente une valeur de -505 mV/ECS. La présence d'EDTA provoque un faible déplacement (augmentation) du potentiel de corrosion (**E_{corr}**) et confirme les résultats similaires observés sur le potentiel à l'abandon (**Figure III.4**).

III.2 Analyse de surface

➤ Microscopie à force atomique (AFM)

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

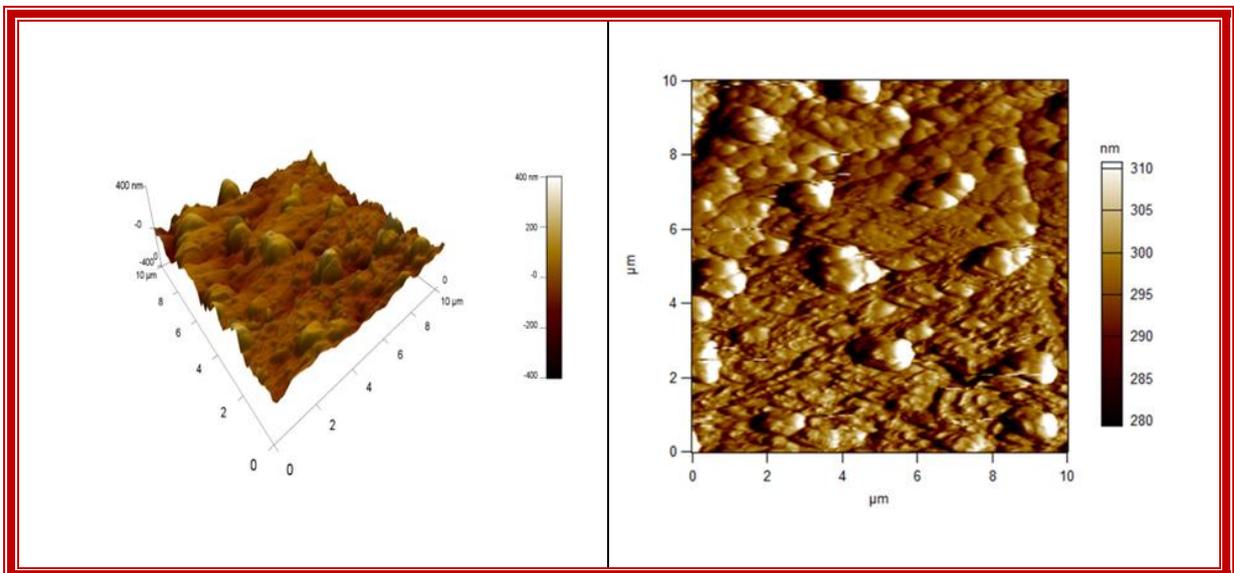


Figure III.9 : Micrographies (AFM) de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.

D'après les micrographies (AFM) de la figure III.9 de l'acier XC48 après 24 h d'immersion dans 1M HCl, nous obtenons une rugosité de la surface de l'acier $rms=265$ nm. A partir **la figures III .10** montrant les micrographies AFM de l'acier XC48 après 24h d'immersion en présence de EDTA 10^{-5} M, nous remarquons que la rugosité de la surface de l'acier a diminué à 199 nm (c ,d) indiquant la formation d'une couche protectrice d'EDTA sur la surface de l'acier. Ce résultat est confirmé par l'étude de la variation du potentiel à l'abandon (méthode stationnaire).

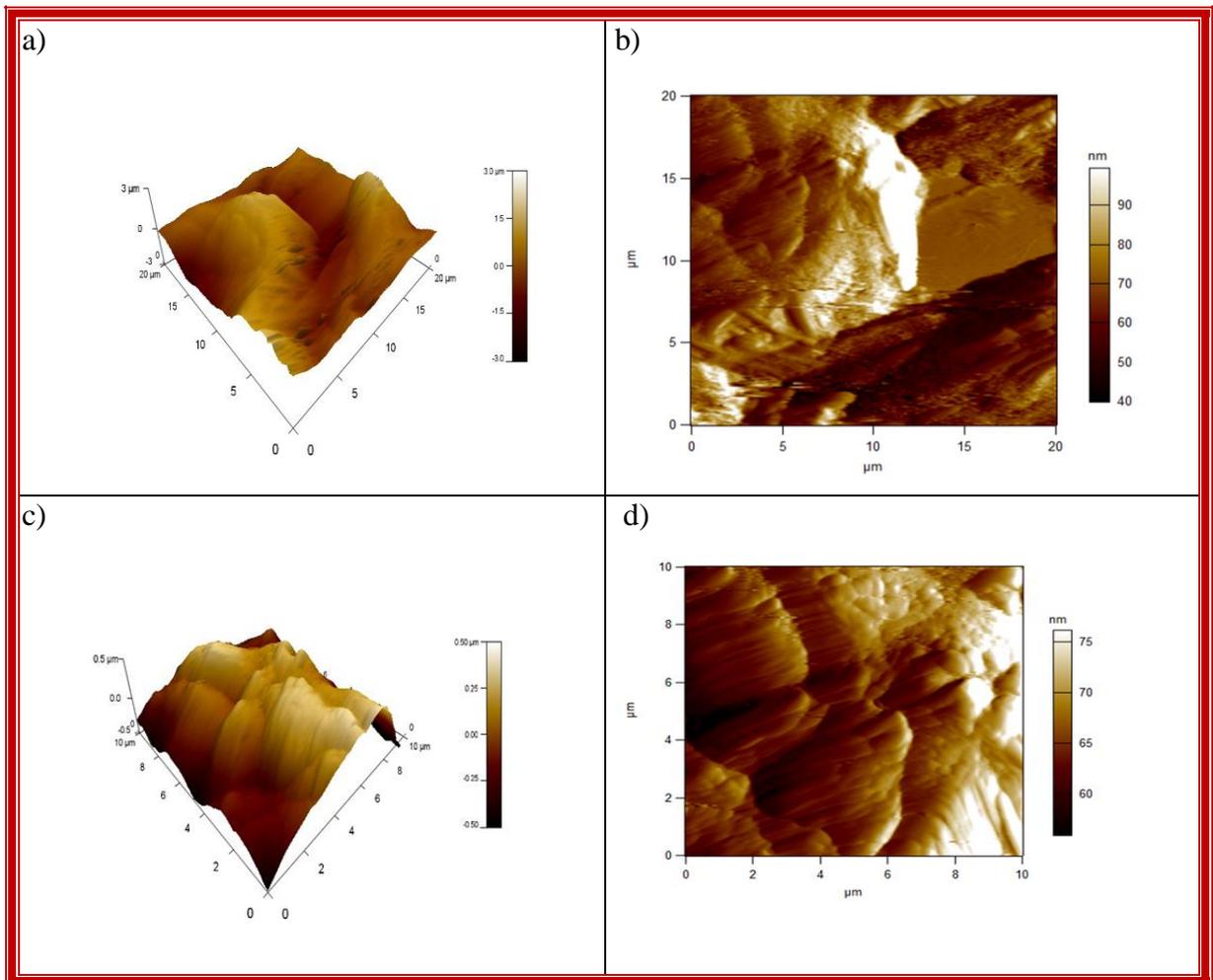


Figure.III.10: Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion et 1M HCl+EDTA 10^{-5} M.

A partir de la **figure III .11** montrant les micrographies AFM de l'acier XC48 après 24h d'immersion en présence de EDTA 10^{-3} M, nous remarquons que la rugosité de la surface de l'acier a augmenté montrant une $rms=218$ nm (c,d). L'augmentation de la rugosité moyenne en présence de l'inhibiteur EDTA 10^{-3} M confirme bien que l'inhibiteur a perdu ses propriétés inhibitrices et n'a pas protégé la surface de l'acier.

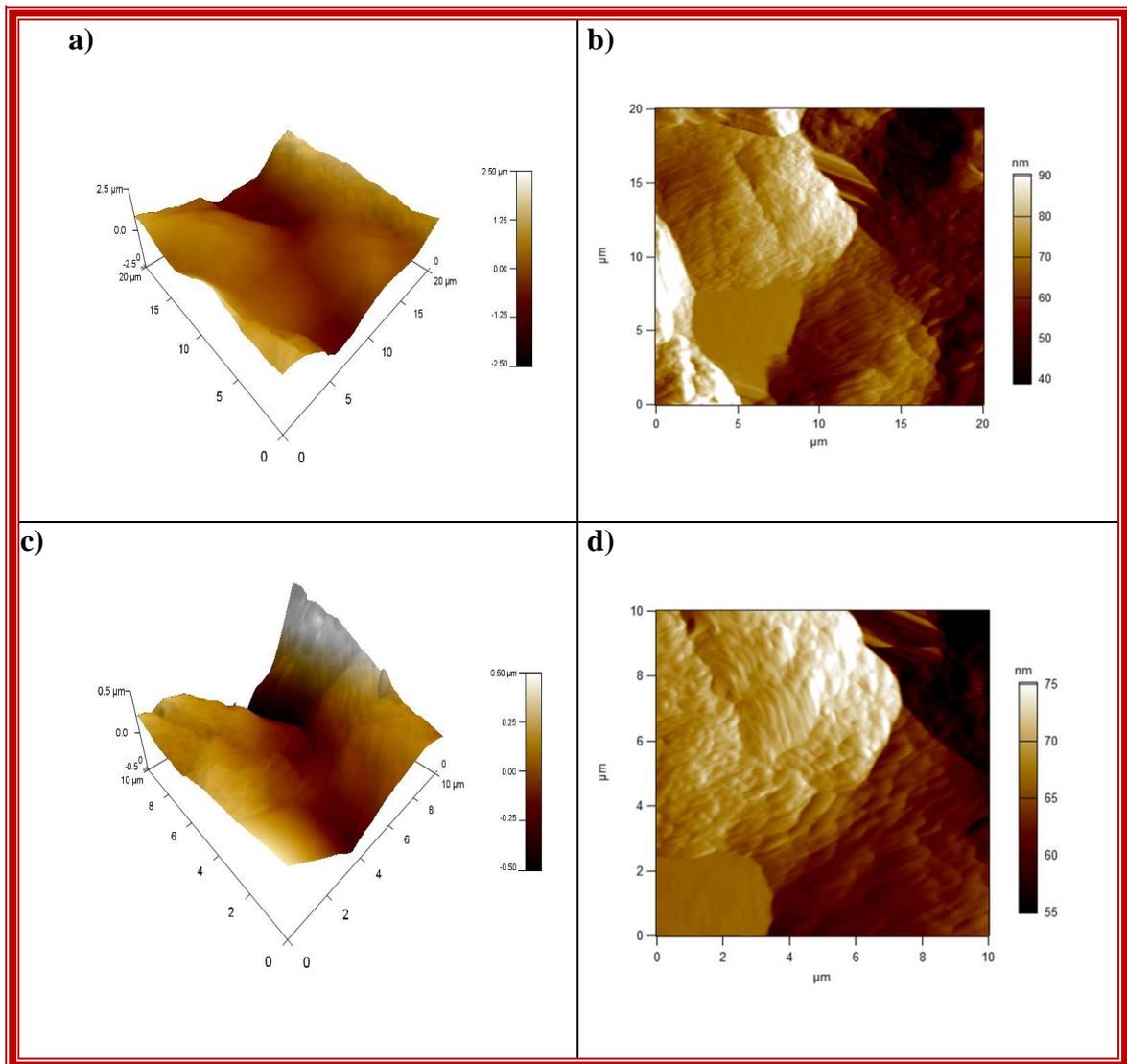


Figure III.11 : Micrographies (AFM) de l'acier au carbone XC48 après 24h d'immersion et 1M HCl+EDTA 10^{-3} M.

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La figure III.12 présente les analyses de surface de l'acier au carbone utilisé dans notre étude par microscopie électronique à balayage. Les micrographies MEB ci-dessous correspondent à la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion à 25°C dans 1M Cl seul:

Nous remarquons sur la micrographie MEB de la surface de l'acier XV48 après 24 h d'immersion dans 1M HCl **figure III.12** que cette dernière est attaquée et endommagée indiquant clairement que l'acier a subi une corrosion causée par la solution acide.

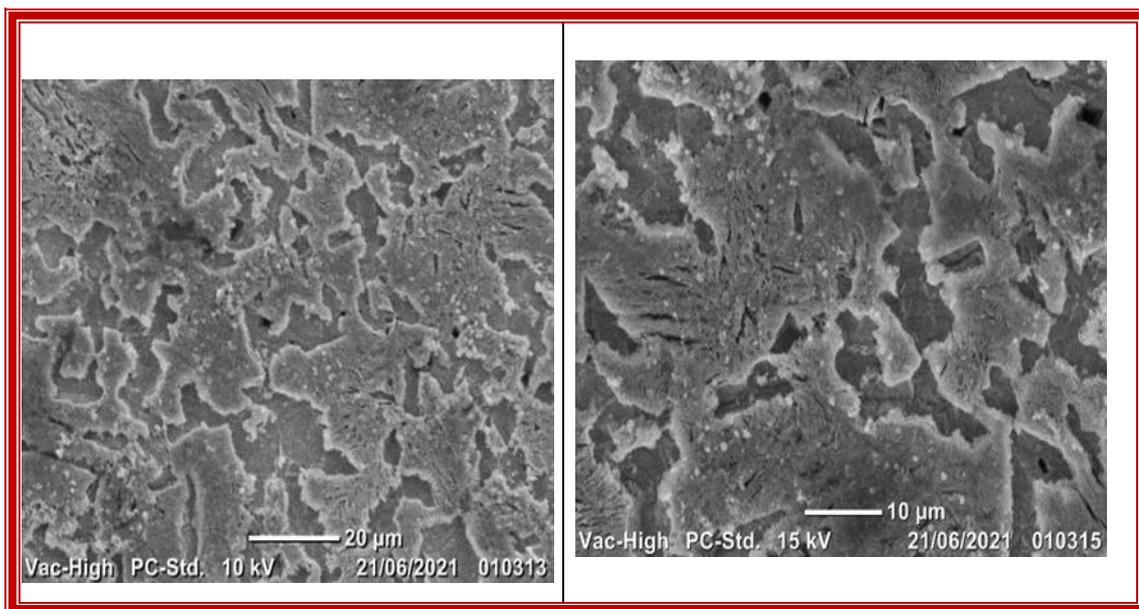


Figure III.12 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24h d'immersion dans 1M HCl.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans l'acide chlorhydrique à 1M par l'inhibiteur EDTA. Cette étude a été suivie par la méthode électrochimique stationnaire (courbes de polarisation et évolution du potentiel à l'abandon) et des analyses de surface réalisées par Microscopie à Force Atomique (AFM) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

-Les courbes de polarisation ont montré que la présence de l'inhibiteur EDTA a induit une augmentation de la densité de courant de corrosion et donc de la vitesse de corrosion indiquant que l'EDTA ne présente pas de propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl (1M).

-Les résultats AFM ont montré que pour les concentrations très faibles en EDTA ($10^{-5}M$), la rugosité moyenne de la surface de l'acier a diminué (relativement au XC48 en milieu HCl seul). Ce résultat indique la formation d'un film inhibiteur protecteur adsorbé à la surface de l'acier au carbone. Mais pour les concentrations plus élevées en EDTA ($10^{-3}M$), la rugosité de la surface de l'acier a augmenté indiquant une accélération de la corrosion du XC48 et donc la perte des propriétés inhibitrices et protectrices de l'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.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'EDTA sur la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu acide HCl 1M. Pour cela, nous avons utilisé les techniques électrochimiques stationnaires ainsi que l'analyse de surface par Microscopie à force atomique (AFM) et Microscopie électronique à balayage (MEB). Cette étude a donné les résultats suivants :

- Les valeurs icorr de l'acier XC48 dans HCl (1M) croient avec l'ajout d'inhibiteur. Cette variation indique une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48. Les courbes de polarisation montrent que l'EDTA n'est pas un inhibiteur de la corrosion du XC48 et il ne protège pas l'acier.
- Les micrographies AFM ont permis de prouver l'existence d'un film inhibiteur d'EDTA aux très faibles concentrations ($10^{-5}M$) mais qui disparaît aux faibles concentrations ($10^{-3}M$).

Mots clés : corrosion, inhibiteur, acier XC48, courbes de polarisation, OCP, MEB, AFM, efficacité inhibitrice.

Abstract

In this work, we studied the inhibitory effect of EDTA on corrosion of XC48 steel in an HCl 1M acid medium. For this, we used stationary electrochemical techniques as well as surface analysis by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of this study were as follows:

- XC48 steel icorr values in HCl (1M) grow with inhibitor addition. This variation indicates an increase in the corrosion rate of XC48 steel. The polarization curves show that EDTA is not a corrosion inhibitor of XC48 and does not protect the steel.
- AFM micrographs indicate the existence of an EDTA inhibitor film at very low concentrations ($10^{-5}M$) but which disappears at low concentrations ($10^{-3}M$).

Keywords: corrosion, inhibitor, XC48 steel, polarization curves, OCP, SEM, AFM, inhibitory efficiency.

الملخص

- في هذا العمل، درسنا التأثير المثبط لـ EDTA على تآكل الفولاذ XC48 في وسط حمض HCl 1M. لهذا الغرض، استخدمنا تقنيات كهروكيميائية ثابتة بالإضافة إلى تحليل السطح بواسطة الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM) والفحص المجهرى الإلكتروني الضوئي (SEM). وكانت نتائج هذه الدراسة كما يلي:
- قيم أيكور الفولاذية XC48 في HCl (1M) ترتفع بإضافة المثبط. يشير هذا الاختلاف إلى زيادة في معدل تآكل الفولاذ XC48. تظهر منحنيات الاستقطاب أن EDTA ليس مثبطاً للتآكل XC48 ولا يحمي الفولاذ.
 - أثبتت الصور المجهرية AFM وجود غشاء مثبط لـ EDTA بتركيزات منخفضة جداً (10⁻⁵M) ولكنه يختفي بتركيزات منخفضة (10⁻³M).

الكلمات الرئيسية : التآكل، المثبط، الفولاذ XC48، منحنيات الاستقطاب SEM, AFM, OCP، الكفاءة المثبطة

