

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR DE BATNA  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR  
DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME

**DE MAGISTER**

*Spécialité : Mécanique*

*Option : Science et Engineering de la Corrosion*

PAR

**BELLOUFI Abderrahim**

---

***Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu  
à Différents pH, en Présence de ZnCl<sub>2</sub>***

---

*Soutenu le 08 Décembre 2010*

*Devant le jury :*

<b><i>Dr. A. ABBASSI</i></b>	<b><i>MCA</i></b>	<b><i>Uinversité de Batna</i></b>	<b><i>Président</i></b>
<b><i>Dr. A. MIHI</i></b>	<b><i>MCA</i></b>	<b><i>Uinversité de Batna</i></b>	<b><i>Rapporteur</i></b>
<b><i>Dr. M. BRIOUA</i></b>	<b><i>MCA</i></b>	<b><i>Uinversité de Batna</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>
<b><i>Dr. H. ZEDIRA</i></b>	<b><i>Prof.</i></b>	<b><i>Centre Universéitaire Khenchela</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2009 / 2010**

## *Remerciements*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Dr. A.MIHI d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*Je tiens aussi à remercier Dr. A. ABBASSI pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.*

*Mes remerciements vont également au Pr. H. ZEDIRA et au Dr. M. BRIOUA pour s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous ce qui m'ont aidé et m'ont permis de faire aboutir ce travail, en particulier : Mr M. BENAOUF*

*Enfin, mes remerciements à mon épouse Imane pour ses encouragements et sa patience.*

## Table des Matières

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I</b>	
Notions Fondamentales et Moyens de Protection Contre la Corrosion	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Formes de corrosion.....	2
I.2.1 Corrosion généralisée .....	2
I.2.2 Corrosion localisée .....	2
I.2.3 Corrosion liée à des effets mécaniques.....	3
I.3 Mécanismes de corrosion.....	3
I.4 Thermodynamique électrochimique .....	4
I.4.1 Tension d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst) .....	4
I.4.2 Conditions de la corrosion métallique .....	6
I.4.2.1 Condition des réactions électrochimiques .....	6
I.4.2.2 Condition thermodynamique .....	7
I.5 Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion).....	8
I.5.1 Surtensions (relations de Tafel).....	8
I.5.2 Diagrammes d'Evans.....	9
I.5.3 Phénomène de passivité.....	11
I.6 Méthodes de protection contre la corrosion.....	12
I.6.1 Corrosion endogène .....	12
I.6.2 Corrosion exogène .....	13
I.7 Moyens de protection contre la corrosion.....	13
I.7.1 La prévention par une forme adaptée de la pièce .....	13
I.7.1.1 Elimination des zones humides .....	13
I.7.1.2 Réduction de L'effet d'érosion du fluide dans la canalisation .....	13
I.7.2 Remède au couplage galvanique .....	14
I.7.2.1 Utilisation des joints isolants .....	14

I.7.2.2	Utilisation des pièces échangeables.....	15
I.7.3	Protection par revêtements .....	15
I.7.3.1	Protection par revêtements métalliques .....	15
I.7.3.2	Revêtements inorganiques non métalliques .....	16
I.7.3.3	Protection par revêtements organiques.....	17
I.7.4	Protection par les inhibiteur de corrosion.....	17
I.7.5	Protection contre la corrosion par courant vagabond .....	17
I.7.6	Protection cathodique .....	18
I.7.7	Protection anodique .....	19
I.8	Conclusion .....	19

## **Chapitre II**

### Lutte Contre la Corrosion par l'Emploi des inhibiteurs

II.1	Introduction .....	20
II.2	Historique .....	20
II.3	Définition .....	20
II.4	Fonctions essentielles .....	21
II.5	Utilisation des inhibiteurs.....	21
II.6	Les classes d'inhibiteurs.....	22
II.7	Nature de l'inhibiteur .....	22
II.7.1	Les inhibiteurs organiques .....	22
II.7.2	Les inhibiteurs minéraux.....	23
II.8	Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film).....	23
II.8.1	Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	23
II.8.2	Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat .....	23
II.9	Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique) .....	24
II.9.1.1	Inhibiteurs anodiques .....	24
II.9.1.2	Inhibiteurs cathodiques .....	25
II.9.1.3	Inhibiteurs mixtes .....	26

II.10	Pouvoir protecteur .....	26
II.11	Domaine d'application .....	27
II.12	Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	27
II.13	Inhibiteurs organiques de décapage .....	28
II.14	Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	28
II.14.1	Mesure du potentiel de corrosion.....	28
II.14.2	Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.....	28
II.14.2.1	Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion .....	29
II.14.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	29
II.14.2.3	Gravimétrie.....	29
II.15	Conclusion.....	30

### Chapitre III

#### Procédure Expérimentale

III.1	Introduction .....	31
III.2	Préparation des échantillons.....	31
III.2.1	Préparation des surfaces.....	31
III.2.1.1	Polissage .....	31
III.3	Préparation des solutions.....	32
III.3.1	Solutions électrolytiques .....	32
III.3.2	Propriétés de l'inhibiteur à tester .....	32
III.4	Techniques expérimentales .....	32
III.4.1	Technique de la masse perdue .....	32
III.4.1.1	Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	32
III.4.1.2	Manipulation de la technique de masse perdue .....	33
III.4.2	Technique potentiostatique .....	33
III.4.2.1	Description et principe de fonctionnement de l'appareillage .....	33
III.4.2.2	Détermination de $i_{corr}$ par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel	34

III.4.2.3	Corrélation entre $i_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion .....	35
III.4.3	Manipulation de la technique potentiostatique .....	35

## Chapitre IV

### Résultats et interprétation

IV.1	Introduction .....	37
IV.2	Méthode de la masse perdue .....	37
IV.2.1	Les résultats .....	37
IV.2.2	Représentations graphiques.....	38
IV.2.3	Interprétation des résultats .....	40
IV.3	Méthode potentiostatique .....	41
IV.3.1	Résultats et interprétation .....	41
IV.3.2	Représentations graphique .....	43
IV.4	Conclusion.....	53
	Conclusion générale .....	54
	Bibliographie.....	55

## *Introduction Générale*

## Introduction générale

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont par fois à l'origine d'accidents corporelles.

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion du métal exposé.

Dans cette étude, l'inhibiteur de corrosion  $ZnCl_2$  a été testé.

L'objectif attribué au présent travail consiste en la détermination des concentrations optimales de l'efficacité de l'inhibiteur  $ZnCl_2$ , qui peut assurer une protection adéquate de l'acier doux immergé dans une solution de chlorure de sodium  $10^{-2}$  M à pH 3,5, 7 et 10, par l'utilisation de deux techniques expérimentales, la masse perdue et la polarisation.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différents moyens de protection contre la corrosion.
- Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le troisième chapitre traite des techniques expérimentales (technique de la masse perdue et la technique potentiostatique), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- En fin conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachève cette étude.



## *Chapitre I*

### *Notions fondamentales et Moyens de protection*

## **I.1 Introduction**

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

## **I.2 Formes de corrosion**

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [1]:

### **I.2.1 Corrosion généralisée**

### **I.2.2 Corrosion localisée**

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- Corrosion galvanique ou bimétallique.
- Corrosion par piqûres.
- Corrosion inter-granulaire.
- Corrosion sélective.
- Corrosion caverneuse.
- Corrosion bactérienne.

### I.2.3 Corrosion liée à des effets mécaniques

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- Fissuration par corrosion sous contrainte.
- Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation.
- Fatigue due à la corrosion.

### I.3 Mécanismes de corrosion

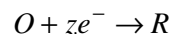
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

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 [1].

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 [2].

## I.4 Thermodynamique électrochimique

Dans ce qui suit, on va rappeler certaines notions de thermodynamique électrochimique que nous estimons nécessaires à notre étude.

### I.4.1 Tension d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)

Une électrode est une phase, qui est la plupart du temps métallique, mise en contact avec un électrolyte. L'ensemble métal-solution est souvent appelé électrode par extension. Par exemple, une plaque de cuivre en contact avec une solution de sel cuivrique constitue une électrode ou encore de l'hydrogène qui est adsorbé sur du platine en contact avec une solution acide constitue aussi une électrode.

Dans les deux cas, qui ne font intervenir qu'un seul système électrochimique ( $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}^+$ ), s'établit spontanément une différence de potentiel (d.d.p.) entre le métal et la solution qui est appelée tension d'électrode à l'équilibre, caractéristique du système étudié.

Ce système électrochimique pouvant être décrit d'une manière générale à l'aide de l'électrode simple constituée par une plaque de métal (M) en contact avec une solution d'un de ses sels ( $\text{M}^{z+}$ ). On la symbolisera par  $\text{M}/\text{M}^{z+}$  (Figure I.1.a.). La mise en équilibre du système conduit à une séparation de charges et à l'établissement d'une double couche électrochimique (Figure I.1.b.).

Cette séparation de charge dans la région interphase (globalement neutre) est associée à une d.d.p. aux bornes de la double couche (d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). Cette d.d.p. ( $\varphi_M - \varphi_S$ ) s'appelle tension absolue d'électrode.

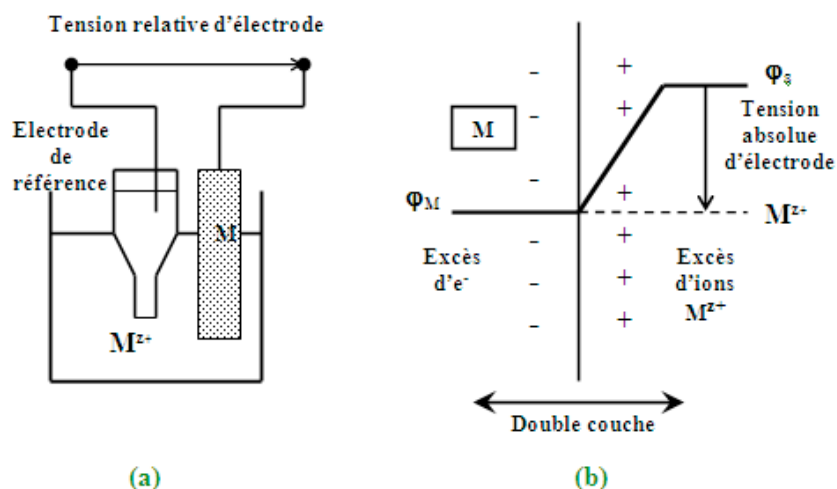
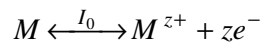


Figure I. 1. Schéma d'établissement d'une double couche électrochimique.

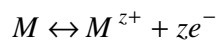
L'état d'équilibre obtenu est appelé équilibre électrochimique:



Il est fondamental de souligner que cet équilibre correspond effectivement à l'existence simultanée de deux réactions en sens inverses, intervenant à des vitesses égales et opposées. Les flux d'électrons ( $e^{-}$ ) qui en résultent correspondent à deux courants électriques égaux et opposés dont l'intensité commune ( $I_0$ ) est l'intensité de courant d'échange.

L'équilibre constaté est donc le résultat de l'établissement de ( $\varphi_M - \varphi_S$ ) d'une valeur telle que les deux flux soient justement égaux. A l'équilibre, le courant total [ $I_0 + (-I_0)$ ] est évidemment nul: électrode isolée.

Dans le cas de l'électrode simple ( $M/M^{z+}$ ) correspondant à l'équilibre:



La tension d'électrode dépend de la nature du système ( $M/M^{z+}$ ), de l'activité des ions ( $M^{z+}$ ) en solution et de la température. La tension de l'électrode est donnée par l'équation de Nernst décrite ci-dessous.

Pour cela, nous notons ( $\varepsilon$ ) la tension relative d'électrode et on aura alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{I-1})$$

( $a_{M^{z+}}$ ) étant l'activité des ions ( $M^{z+}$ ) en solution et ( $\varepsilon_{M/M^{z+}}^0$ ) la tension standard d'électrode (correspondant à  $a_{M^{z+}} = 1$ ). Les tensions standard ne dépendent que de la nature du système considéré. Elles sont en général données par des tables. Quelques valeurs pour des systèmes ( $M/M^{z+}$ ) sont citées ci-dessous.

**Tableau I.1** Tension standard d'électrode de quelques systèmes ( $M/M^{z+}$ ).

Systèmes	$\varepsilon^0$ (V/ENH)
Au/Au <sup>3+</sup>	+1.5
Hg/Hg <sup>3+</sup>	+0.8
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.79
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.34
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0.00
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.13
Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.14
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.44
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.76
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.33

#### I.4.2 Conditions de la corrosion métallique

Pour que la corrosion métallique puisse avoir lieu, des conditions d'ordre électrochimique et thermodynamique doivent être satisfaites. Ces conditions vont être brièvement rappelées ci-dessous, les détails pouvant être trouvés dans la référence [2].

##### I.4.2.1 Condition des réactions électrochimiques

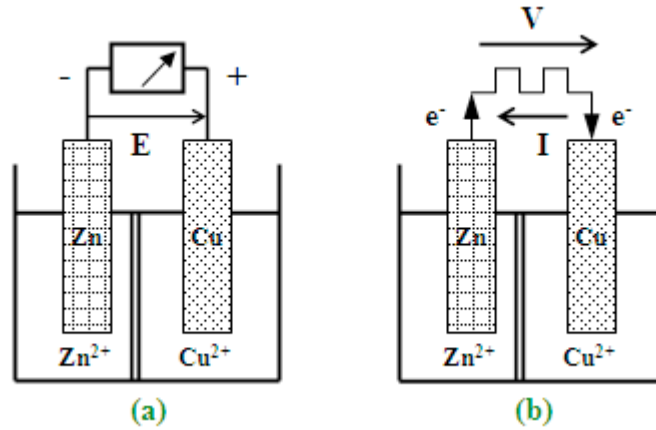
Pour que les réactions électrochimiques puissent avoir lieu, certaines conditions doivent être satisfaites qu'on va détailler ci-dessous. Pour cela, considérons par exemple la cellule galvanique ( $Zn/Zn^{2+}, Cu^{2+}/Cu$ ) schématisée dans (la Figure I.2)

A l'électrode de  $Zn$  a lieu la réaction:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

A l'électrode de  $Cu$  a lieu la réaction:  $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

Soit globalement:  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

L'électrode de  $Zn$  à laquelle a lieu une oxydation est une anode. L'électrode de  $Cu$  à laquelle a lieu une réduction est une cathode. L'anode de Zinc est progressivement mise en solution sous forme d'ions  $Zn^{2+}$  : elle subit donc une oxydation du métal.



**Figure I.2** Schéma de principe d'une réaction électrochimique.

Cette oxydation ne peut avoir lieu que lorsque :

$$\mathcal{E}_{Cu/Cu^{2+}} > \mathcal{E}_{Zn/Zn^{2+}}$$

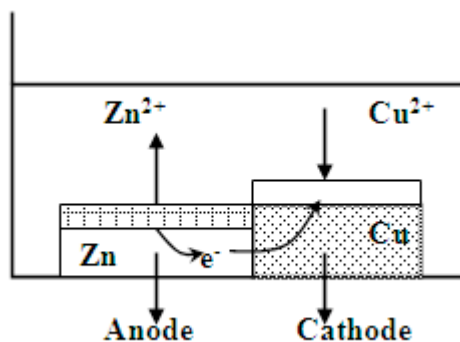
La comparaison au préalable des tensions d'électrodes des deux systèmes redox mis en jeu permet donc la prévision des réactions électrochimiques.

#### I.4.2.2 Condition thermodynamique

Pour définir cette condition thermodynamique, considérons un système métallique constitué par une pièce en *Zn* accolée à une autre en *Cu*, mis en présence d'une solution contenant des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  [2]. Les phénomènes en présence sont donc:

- Le Zinc entre en solution sous forme d'ions  $Zn^{2+}$  et constitue l'anode du système,
- le Cuivre se dépose par réduction des ions  $Cu^{2+}$  au contact de la cathode de Cuivre.

Les électrons vont du *Zn* au *Cu* à travers la masse métallique (Figure I.3.).



**Figure I.3** Schéma montrant la condition nécessaire à la corrosion.

La condition nécessaire pour qu'un métal se corrode (système donneur d'électrons) est donc l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger des électrons avec ce métal. Il est important de noter que cette condition permet seulement de dire si la corrosion est possible ou non dans des conditions expérimentales précises. Elle n'indique en aucun cas la vitesse à laquelle aura lieu le phénomène de corrosion. Autrement dit, on pourrait avoir une condition thermodynamique favorable et ne constater aucune corrosion décelable du métal.

## I.5 Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion)

Les approches décrites ci-dessus et qui consistent à comparer deux tensions d'électrodes à l'équilibre ne donnent aucune indication sur la vitesse de la réaction de corrosion, problème pratique fondamental; cette détermination est du domaine de la cinétique électrochimique dont nous donnons ci-dessous les notions principales [2].

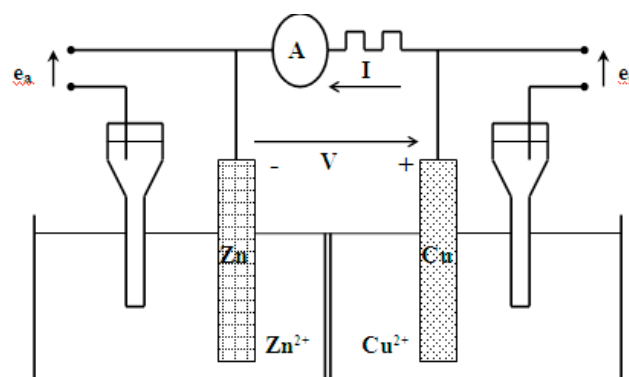
### I.5.1 Surtensions (relations de Tafel)

Considérons la cellule galvanique ( $Zn/Zn^{2+}, Cu^{2+}/Cu$ ) déjà étudiée ci-dessus:

Pour définir les surtensions, on fait en général débiter une charge extérieure dans cette cellule et on mesure simultanément le courant ( $I$ ) et les tensions ( $e_c$ ) et ( $e_a$ ) de la cathode et de l'anode (Figure I.4.). Nous constatons que:

- ( $e_c$ ) et ( $e_a$ ) sont différentes des tensions d'équilibre ( $\varepsilon_a$ ) et ( $\varepsilon_c$ ) à courant nul.
- ( $e_c$ ) et ( $e_a$ ) dépendent du courant débité par la cellule.

Les courbes  $e_c(I)$  et  $e_a(I)$  étant respectivement les courbes de polarisation cathodique et anodique.



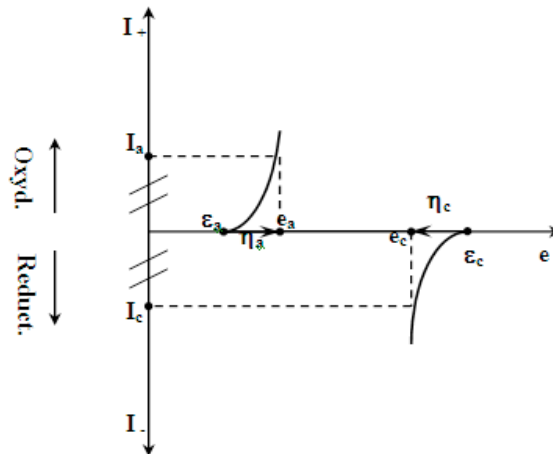
**Figure I.4** Schéma de principe de la mesure des tensions d'électrodes à courant non nul.



On introduit souvent la surtension ( $\eta$ ):

$$\eta = e_{I \neq 0} - e_{I=0} \quad (\text{I-2})$$

La surtension anodique  $\eta_a = e_a - \varepsilon_a$  étant toujours positive et la surtension cathodique  $\eta_c = e_c - \varepsilon_c$  toujours négative.



**Figure I. 5** Exemple de courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation pouvant être aussi décrites par  $\eta_a(I)$  et  $\eta_c(I)$  (Figure I.5.). En s'éloignant suffisamment de l'équilibre, Tafel a trouvé une relation linéaire entre ( $\eta$ ) et  $\log(I)$ . Dans ces conditions, souvent rencontrées en corrosion, on a:

$$\eta_a = b_a \log \frac{I}{I_{0,a}} \quad (\text{I-3})$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{I}{I_{0,c}} \quad (\text{I-4})$$

Avec  $b_a > 0$  et  $b_c < 0$  : coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique.

Et  $I_{0,a}$  et  $I_{0,c}$  : intensités des courants d'échange des réactions anodique et cathodique.

(b) et  $I_0$  sont des paramètres cinétiques: les vitesses des réactions sont d'autant plus élevées que (b) est plus faible et les  $I_0$  plus élevées. Ils dépendent non seulement du système électrochimique mais aussi du substrat sur lequel a lieu la réaction (surtout  $I_0$ ): ce point étant fondamental en corrosion.

### I.5.2 Diagrammes d'Evans

Dans la plupart des cas, un système métallique simple soumis à corrosion est assimilable à une cellule galvanique en court circuit. Dans le cas où il n'y a qu'une seule réaction

d'oxydation et une seule réaction de réduction (électrode double), la différence de potentiel (V) tend vers 0 et on aura:

$$\varepsilon_R - \varepsilon_M = \eta_a + |\eta_c| + R_{el} \cdot I_{corr} \quad (\text{I-5})$$

Où  $R_{el}$  est la résistance électrique de l'électrolyte.

Le diagramme d'Evans d'un système sous corrosion est la représentation dans le plan  $e$ - $\log(I)$  ou  $e$ - $(I)$  des courbes de polarisation anodique (oxydation de métal) et cathodique (réduction de l'accepteur).

Dans le cas où ( $R_{el}$ ) est négligeable, le point de corrosion est donné par l'intersection des deux courbes dont les coordonnées sont ( $e_{corr.}$ ) et  $\log(I_{corr.})$ . La (Figure I.6) représente une telle situation dans le cas où les surtensions sont décrites par l'approximation de Tafel définie ci-dessus.

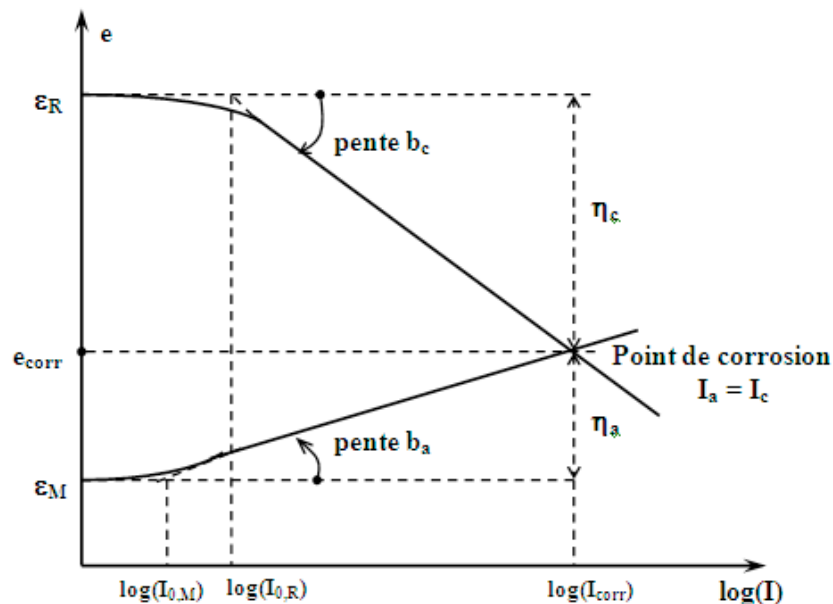


Figure I. 6. Diagramme d'Evans  $e$ - $\log(I)$ . Cas où  $R_{el} \approx 0$ .

Dans le cas où les aires anodique et cathodique sont séparées par un électrolyte conducteur (eau de mer, sol humide, etc.) il faut tenir compte de la chute ohmique ( $R_{el} \cdot I_{corr}$ ) et la situation est représentée sur la (Figure I.7) On constate que dans ce cas la tension d'électrode de l'aire anodique est différente de celle de l'aire cathodique.

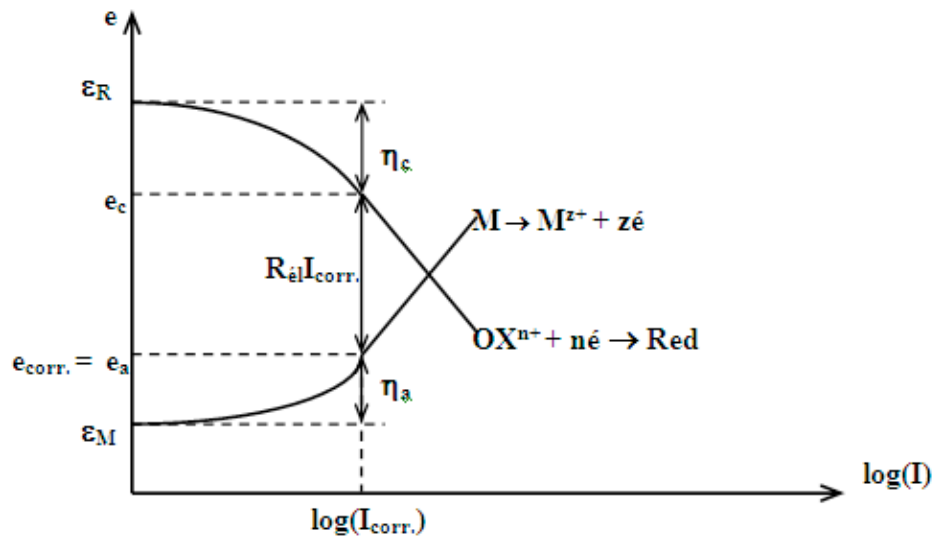
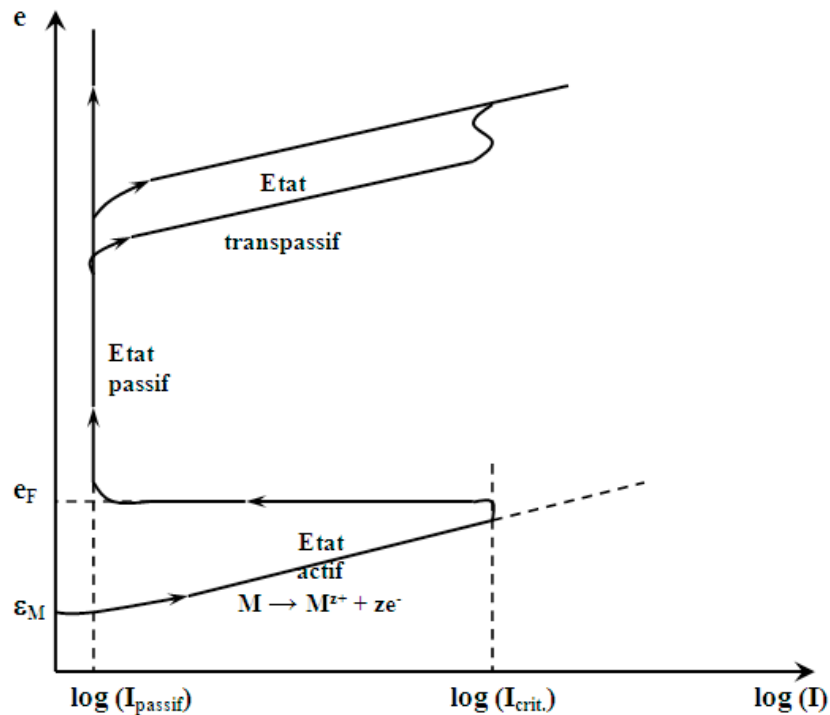


Figure I.7 Diagramme d'Evans  $e$ - $\log(I)$ . Cas où  $R_{el} \neq 0$ .

### I.5.3 Phénomène de passivité

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation.

Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix ( $\epsilon$ -pH) permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes ( $\epsilon$ -pH) ne peuvent être considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.



**Figure I.8** Schéma des caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à ( $I_{\text{passif}}$ ) et en général négligeable (Figure I.8). Dans ce cas il faut que :

\*  $\varepsilon_R > \varepsilon_F$  et que ( $I$ ) ait pu atteindre la valeur ( $I_{\text{crit.}}$ ) avant de se fixer à ( $I_{\text{passif}}$ ).

## I.6 Méthodes de protection contre la corrosion

Les méthodes à utiliser pour protéger les matériaux contre la corrosion dépendent des types de corrosion, qui sont en général au nombre de deux grandes catégories, à savoir les corrosions endogène et exogène qui sont définies brièvement ci-dessous [4].

### I.6.1 Corrosion endogène

Corrosion qui est propre au métal utilisé. Elle peut se manifester sous forme de corrosion uniforme dans le cas des métaux monophasés suffisamment homogènes ou dans le cas où les hétérogénéités sont réparties uniformément dans des matériaux polyphasés. Elle peut aussi se manifester sous forme de corrosion localisée lorsque les hétérogénéités (inclusions,..) sont

suffisamment étendues pour fixer de manière permanente des aires anodiques en des points discrets de la surface du métal (par exemple: corrosion par piquuration).

## I.6.2 Corrosion exogène

Pour ce type de corrosion, les causes ne sont pas à rechercher dans le métal lui-même mais dans des facteurs extérieurs. Cette corrosion se manifeste souvent par l'existence de zones anodiques et cathodiques localisées. Existence qui est causée par:

- les imperfections lors de la mise en œuvre du métal : défauts de surface (rayure,...), écrouissages locaux (cintrage des tubes,...) etc.,
- les défauts de conception de la structure tels que par exemple le couplage galvanique entre deux parties de l'appareil en métaux différents.

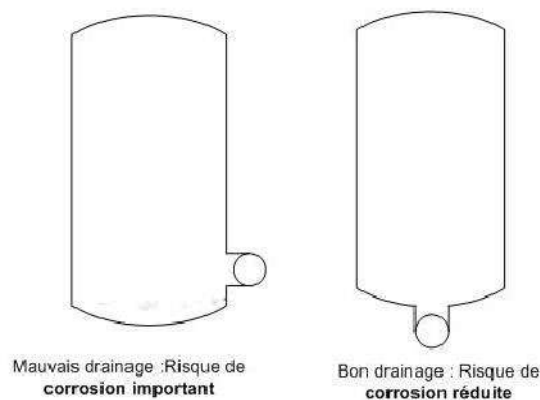
## I.7 Moyens de protection contre la corrosion

### I.7.1 La prévention par une forme adaptée de la pièce

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voir éliminer les risques de corrosion éventuels.

#### I.7.1.1 Elimination des zones humides

De façon général la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité , cela dit en prévoyant un drainage plus ou moins parfait , on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion.

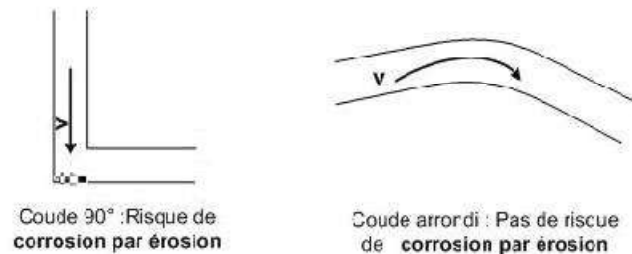


**Figure I.9** Mise en évidence des types de drainage et les risques de corrosion.

#### I.7.1.2 Réduction de L'effet d'érosion du fluide dans la canalisation

En général les canalisations utilisées dans le transport des hydrocarbures admettent un revêtement interne, permettant de protéger la conduite contre toute forme de corrosion interne. Sachant que ce revêtement est le seul moyen prévu a cet effet, il est important de le

sauvegarder le plus longtemps possible. Or, dans les changements brusques, au niveau des coudes, il se produit une abrasion pouvant emporter ce revêtement, mettant ainsi la surface intérieure de la conduite à nue. Pour éviter ce phénomène il est important d'éviter les coudes à angle droit, au profit d'une forme atténuant l'effet d'abrasion, permettant ainsi de réduire l'effet d'érosion.



**Figure I.10** Mise en évidence des formes favorisant et évitant la corrosion par érosion.

## I.7.2 Remède au couplage galvanique

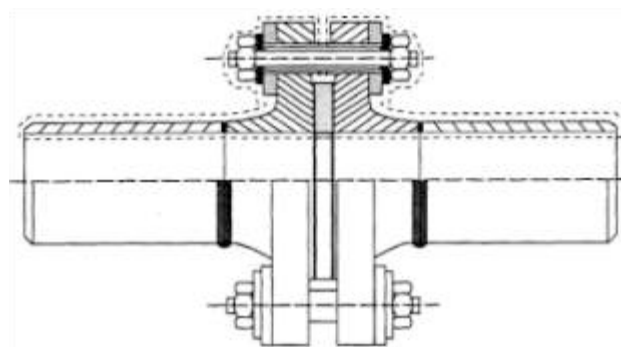
On sait qu'une corrosion peut naître suite à un assemblage de métaux différents, à cause de leur différence de potentiels.

Pourtant, parfois dans l'industrie, pour des raisons de conception, on est dans l'obligation d'assembler des pièces de matériaux différents, par exemple c'est le cas des branchements des abonnées (conduite en cuivre) sur les réseaux de distribution de gaz (conduite en acier).

Cela conduit les concepteurs à prévoir des solutions pour éviter la dégradation du métal le moins noble en utilisant soit un joint isolant ou une pièce de rechange.

### I.7.2.1 Utilisation des joints isolants

Dans un couplage galvanique, on distingue une zone anodique (faible potentiel) et une zone cathodique, par conséquent une circulation de courant électrique conduisant à la dégradation d'une des pièces. Pour protéger cette pièce il est nécessaire d'intercaler à la jonction bimétallique (entre les deux pièces) un raccord isolant, organe dont le rôle est de couper le circuit électrique et d'empêcher toute circulation de courant.

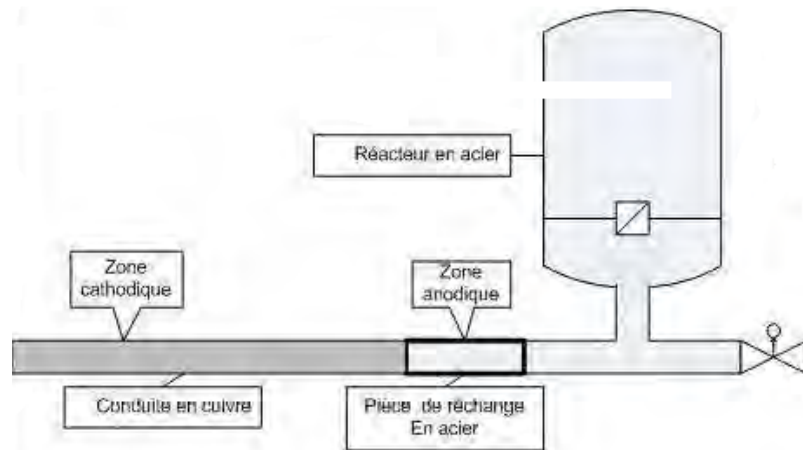


**Figure I.11** Raccord isolant à bride.

### I.7.2.2 Utilisation des pièces échangeables

Dans ce procédé, il n'est pas question d'isolation électrique, mais on utilise une pièce échangeable que l'on sacrifie au profit de l'équipement qui devrait se corroder.

Par exemple dans l'industrie chimique on a parfois des réacteurs en acier soudés à des conduites en cuivre, ainsi pour éviter la destruction du réacteur on utilise une pièce échangeable en acier qu'on intercale entre la conduite en cuivre et le réacteur. Ainsi, c'est la pièce de rechange qui joue le rôle d'anode donc qui se corrode.



**Figure I.12** Schéma de montage de l'utilisation d'une pièce de rechange.

### I.7.3 Protection par revêtements

#### I.7.3.1 Protection par revêtements métalliques

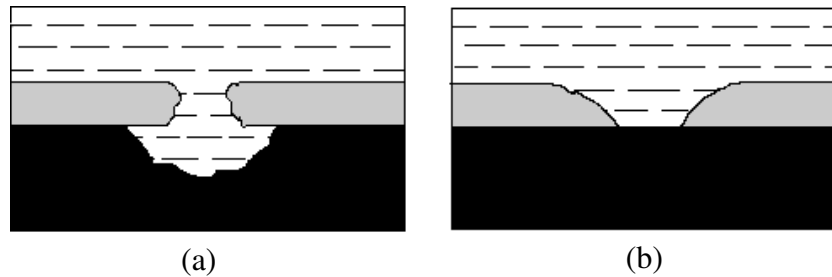
Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- 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.6.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.6.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 [4].



**Figure I.13** 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).

### I.7.3.2 Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques 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.



### **I.7.3.3 Protection par revêtements 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 [5]:

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

### **I.7.4 Protection par les inhibiteur de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte.

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

### **I.7.5 Protection contre la corrosion par courant vagabond**

En général il est rarement possible d'intervenir sur les zones d'entrées des courants vagabonds dans une structure. C'est donc au niveau de la sortie de ce courant que l'on agit.

Le montage consiste à imposer le passage du courant dans un circuit préférentiel contrôlé et non plus à travers le terrain. Pour cela on établit une liaison polarisée entre la conduite et le chemin de fer (rail). Un système de régulation est ajouté au montage afin de limiter le courant.

Ce dispositif s'appelle « drainage de courant ». Une installation de drainage doit également comporter un élément permettant le passage du courant dans un seul sens, notamment de la structure métallique vers le rail.

On distingue deux types de drainage :

- Drainage à diode au silicium : c'est le plus utilisé actuellement, suite à sa simplicité. La structure métallique est reliée à la liaison de retour par l'intermédiaire d'une diode ; le courant ne peut passer que dans le sens structure-liaison de retour.
- Drainage à contacteur : un boîtier électronique mesure la différence de potentiel entre le rail et la structure métallique ; lorsque le potentiel du rail est négatif, le contacteur ferme la liaison et le courant peut circuler de la structure vers le rail. Lorsqu'il y a inversion du courant, le boîtier électronique commande le contacteur à l'ouverture et le rail est alors isolé de la structure.

### I.7.6 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 électro-négatif 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 [5].

### **I.7.7 Protection anodique**

Certains métaux tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé 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 [7].

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 alcalines 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'a jamais réduite à 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 élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles [6].

## **I.8 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre les principales méthodes de protection contre la corrosion ainsi que les facteurs influant sur la corrosion des métaux.

Cette étude permet de choisir la méthode de protection la plus adéquate pour chaque installation.

## *Chapitre II*

### *Lutte Contre la Corrosion par l'Emploi d'Inhibiteurs*

## II.1 Introduction

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [8].

Dans ce chapitre, nous donnerons une définition des inhibiteurs, puis nous identifierons leurs types et leur comportement.

## II.2 Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs. En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [8]. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé [8].

## II.3 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la

National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [9].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [10].

#### **II.4 Fonctions essentielles**

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

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [11].

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de nontoxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [12].

#### **II.5 Utilisation des inhibiteurs**

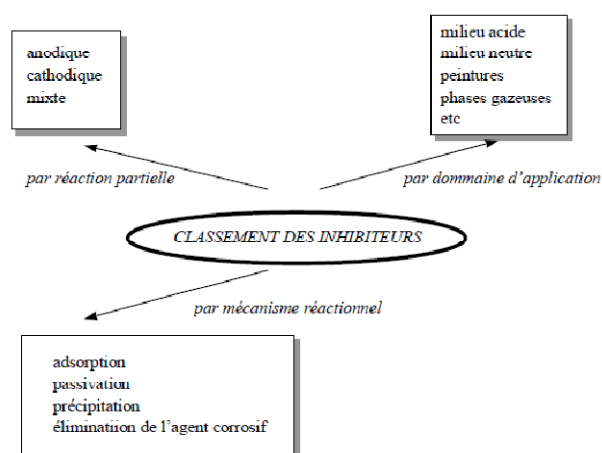
Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [13]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

## II.6 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (figure II.1). Des classements simples peuvent être proposés [8]:



**Figure II.1** Classement des inhibiteurs de corrosion.

- Soit à partir de la formulation 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 protecteur).

## II.7 Nature de l'inhibiteur

### II.7.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs organiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [8]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums

quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

### II.7.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates..., [14-15]. 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. Dans ce cadre, il a été mis au point, en collaboration avec la Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SN CZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [16].

## II.8 Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)

### II.8.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées.

L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [17].

### II.8.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [18].



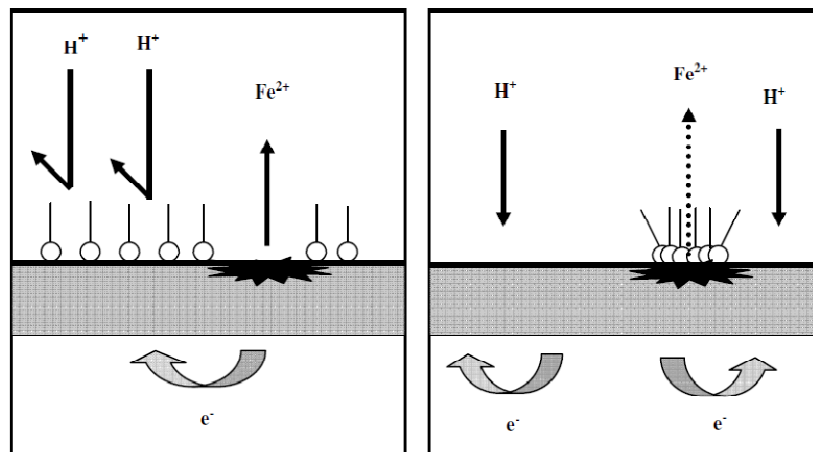
## II.9 Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique).
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique).
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal [18].

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide) ; ces mécanismes sont présentés dans la figure II.2



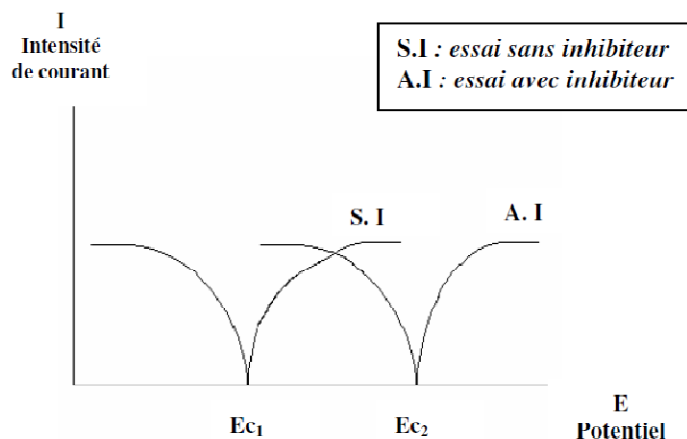
a- Blocage des sites cathodiques.

b- Blocage des sites anodiques.

**Figure II.2** Formation des couches barrières en milieu acide.

### II.9.1.1 Inhibiteurs anodiques

L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la figure II.3



**Figure II.3** Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier [19].

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif. Ces types d'inhibiteurs peuvent être dangereux et ils doivent être utilisés avec beaucoup de précaution.

L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre [19].

### II.9.1.2 Inhibiteurs cathodiques

En milieu acide, les ions  $H^+$  sont réduits selon les réactions ci dessous :



Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (II-1) et (II-2), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit, Figure II.4.

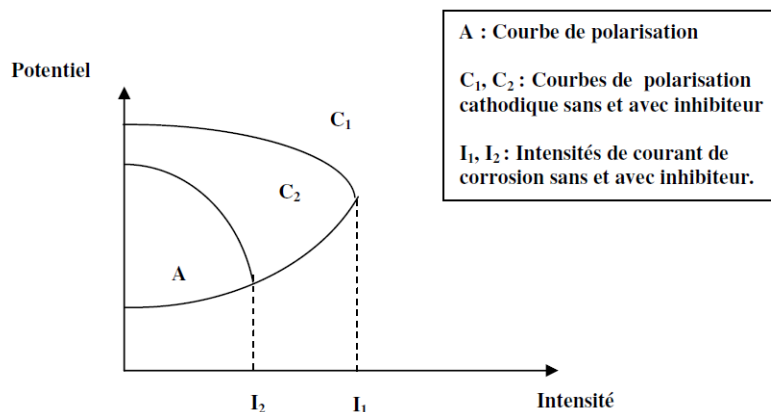


Figure II.4 Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [19].

### II.9.1.3 Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal.

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [19].

### II.10 Pouvoir protecteur

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{(i_{Corr} - i_{Corr}^{Inh})}{i_{Corr}} \cdot 100 \quad (\text{II-4})$$

$i_{Corr}$  et  $i_{Corr}^{inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, en utilisant des techniques électrochimiques [20].

### II.11 Domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [6]:

- 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.

### II.12 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, 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. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [20,21]. 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.

### **II.13 Inhibiteurs organiques de décapage**

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes. D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques. Une quantité considérable de ces composés a été étudiée, pour l'essentiel dans le cas du traitement du fer et de l'acier ordinaire [22], et de nombreux produits peuvent être considérés comme raisonnablement efficaces, même si quelques-uns seulement sont utilisés à des fins commerciales.

### **II.14 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion de type électrochimique ou non [23]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

#### **II.14.1 Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

#### **II.14.2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion, de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier

avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte de ces possibilités ;

- Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

#### **II.14.2.1 Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion**

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

#### **II.14.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

#### **II.14.2.3 Gravimétrie**

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta P$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

## **II.15 Conclusion**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leur limite d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

*Chapitre III*  
*Procédure Expérimentale*



### III.1 Introduction

Dans le présent travail nous avons utilisé deux techniques expérimentales (la technique de la masse perdue et la technique potentiostatique) afin de déterminer les concentrations optimales.

L'utilisation de ces deux dernières nécessite la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques (NaCl) ainsi que des solutions inhibitrices.

### III.2 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier doux (XC 18). Ce dernier a été obtenu sous forme de plaquettes de dimensions (30 x 30 x 2,5) mm

#### III.2.1 Préparation des surfaces

Puisque la corrosion est un phénomène interfaciale 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.

##### III.2.1.1 Polissage

###### a) Echantillons pour la méthode de masse perdue

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600 et 1000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone.

###### b) Echantillons pour la méthode potentiostatique

L'une des faces des échantillons (utilisés dans les tests de la méthode potentiostatique) a été soudée à un conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. Le polissage a été ensuite effectué de la même manière que précédemment. L'échantillon a été couvert d'une couche isolante (vernis de bobinage) à l'exception de la face à exposer au milieu (figure III.1).

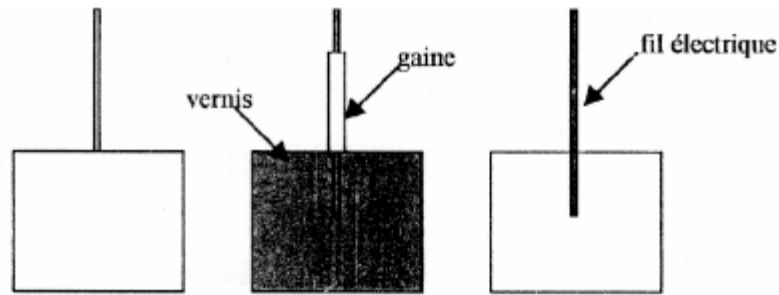


Figure III.1 Echantillon utilisé dans la technique potentiostatique.

### III.3 Préparation des solutions

#### III.3.1 Solutions électrolytiques

La préparation de la solution électrolytique ( $10^{-2}$  M de NaCl) a été obtenue en dissolvant 0,585 grammes de NaCl dans un litre d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

#### III.3.2 Propriétés de l'inhibiteur à tester

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est le chlorure de zinc.

Sa formule chimique est  $Zn Cl_2$

Sa masse moléculaire est  $M=136.4g/mol$

### III.4 Techniques expérimentales

#### III.4.1 Technique de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité l'inhibiteur.

##### III.4.1.1 Théorie et principe de la technique de masse perdue

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en ( $g/cm^2/an$ ). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante:

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_i - m_f$$

$m_i$  : masse de l'échantillon avant l'essai en (g),

$m_f$  : masse de l'échantillon après l'essai en (g),

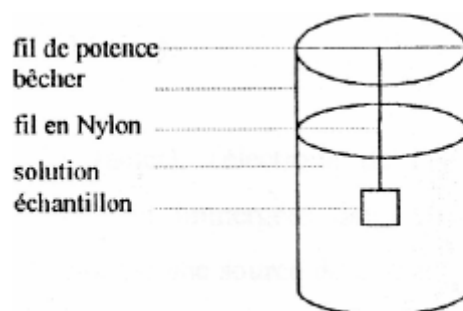
S : surface de l'échantillon en ( $cm^2$ ),

t : temps de l'expérience en jours.

### III.4.1.2 Manipulation de la technique de masse perdue

Cette méthode dont le dispositif est représenté par la figure (IV.2) nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons – béchers,
- Balance de précision – fil de potence,
- Fil en nylon – brosse à dent souple.



**Figure III.2** Dispositif Expérimental de la technique de masse perdue.

### Manipulation

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée du test ont été mentionnées dans des tableaux. Les valeurs des pH 3,5; 7 et 10 ont été choisies dans nos tests.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcheur contenant 400 ml de solution. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de 0 ppm à 600 ppm. La durée de l'immersion a été fixée à dix jours pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

### III.4.2 Technique potentiostatique

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur.

#### III.4.2.1 Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons (avec connexion électrique);
- Potentiostat, micro ordinateur;
- Electrode de référence (Calomel saturé);

- Electrode auxiliaire ( Platine).

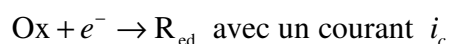
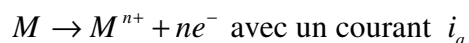
L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées à un potentiostat, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes:  $E = f(I)$  et  $E = f(\log i)$ , et détermine ainsi le taux de corrosion en (mm / an) et la vitesse de corrosion en ( $A/cm^2$ ).

L'électrode de référence est conçue à partir d'un matériau spécial qui, en combinaison avec l'électrolyte maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel (Hg / HgCl dans KCl saturé). Cette électrode doit être placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et cette dernière.

L'électrode auxiliaire (conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine).

L'étude du comportement anodique et cathodique du matériau s'effectue comme suit:

En premier lieu, on commence par appliquer un potentiel bas ( $E < E_{corr}$ ), le métal constitue alors la cathode de la cellule, puis on fait augmenter le potentiel jusqu'à atteindre ( $E > E_{corr}$ ), le métal constitue alors l'anode de la cellule. Si l'électrode de travail est un matériau corrodable, on a alors un couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel (E). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaires) qui donne:  $i = i_a - |i_c|$  en fonction de E. Le courant I est le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le potentiel de corrosion  $E_{cor}$ , correspond au cas où:  $|i_a| = |i_c| = i_{corr}$ . En ce point, la vitesse de corrosion est donnée par  $|i_a| = |i_c| = i_{corr}$ . C'est cette densité qui doit être déterminée.

#### III.4.2.2 Détermination de $i_{corr}$ par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre

entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant  $i = i_a - i_c$ . Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ( $E > E_{\text{corr}}$ ),  $i$  est anodique et  $i_a > i_c$ , on a un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ( $E < E_{\text{corr}}$ ),  $i$  est cathodique car  $i_a < i_c$ , dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction.

Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent:

$$i = i_a - i_c$$

Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient,  $i = i_a$ , on a une droite de Tafel anodique.

Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient,  $i = i_c$  on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de  $i_{\text{corr}}$  en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .

### III.4.2.3 Corrélation entre $i_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion

L'utilisation de la loi de Faraday est indispensable pour établir cette corrélation: la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

Soit  $\Delta m$ : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt, on a:

$$\Delta m = M \frac{it}{nF}$$

où:  $M$ : est la masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée.

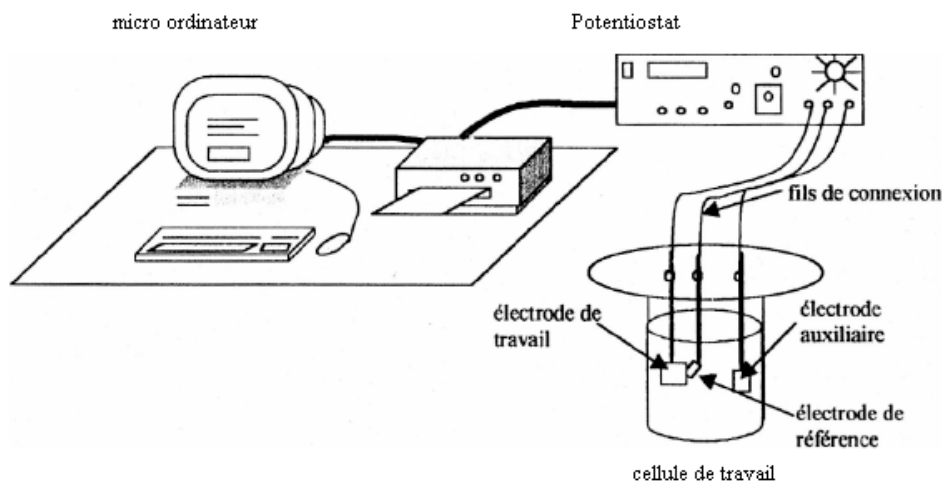
$i$ : est le courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps  $t$  (s).

$F$ : Faraday = 96500 coulombs /mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

$n$ : est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

### III.4.3 Manipulation de la technique potentiostatique

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel) et l'électrode auxiliaire (contre électrode) ont été immergées dans 300 ml d'une solution ( $10^{-2}$  M de NaCl en présence ou en absence d'inhibiteur). Elles ont été connectées à un potentiostat. L'ensemble a été liée à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes:  $E = f(I)$  et  $E = f(\log i)$  ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm / an) et de la vitesse de corrosion en ( $A/cm^2$ ). Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (III.3).



**Figure III.2** Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique.

*Chapitre IV*  
*Résultats et Interprétation*

## IV.1 Introduction

Les taux de corrosion de l'acier immergé dans les solutions à PH 3.5, 7 et 10 sont déterminés par deux techniques de masse perdue et potentiostatique. Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisés avec l'addition d'un inhibiteur de corrosion (chlorure de zinc), dans un but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du matériau considéré.

## IV.2 Méthode de la masse perdue

### IV.2.1 Les résultats

Les taux de corrosion exprimés en ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ ) en fonction des concentrations d'inhibiteur en (ppm), sont donnés dans les tableaux suivants :

**Tableau IV.1** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, durée 10 jours, pH 3.5

Masse avant test (g)	17.7537	17,3328	17.9736	17.6079	17.7062	17,3328	17,5514
Masse après test (g)	17.6680	17,2535	17.8986	17.5410	17.6331	17,2581	17,4626
$\Delta m$ (g)	0,0857	0,0793	0,075	0,075	0,0731	0,0747	0,0888
Surface exposée ( $\text{cm}^2$ )	9.37785	9,25605	9.3324	9.3786	9.25665	9,25605	9,25665
ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	200	300	325	350	400	500
Taux de corrosion ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ )	0,33355	0,3127	0,2933	0,2918	0,28824	0,2945	0,3501

**Tableau IV.2** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, durée 10 jours, pH 7

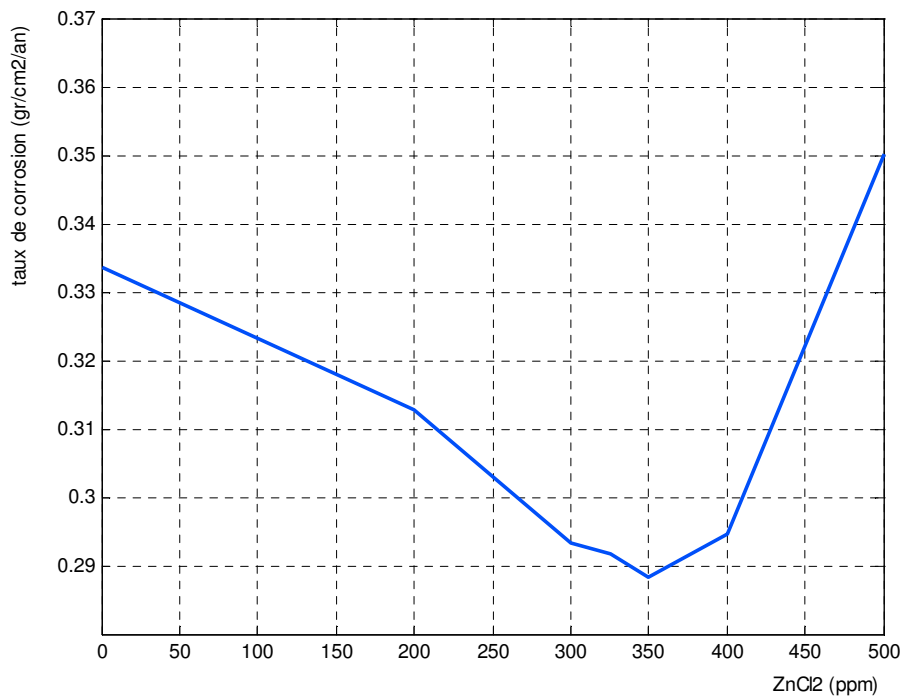
Masse avant test (g)	17,5271	18,2028	17,2404	17,6851	17,9646	17,4292
Masse après test (g)	17,5058	18,1865	17,2259	17,6734	17,9553	17,4159
$\Delta m$ (g)	0,0213	0,0163	0,0145	0,0117	0,0093	0,0133
Surface exposée ( $\text{cm}^2$ )	9,3784	9,332925	9,40955	9,40955	9,34815	9,332925
ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	50	200	550	575	600
Taux de corrosion ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ )	0,0828	0,0637	0,0562	0,0453	0,0363	0,0520



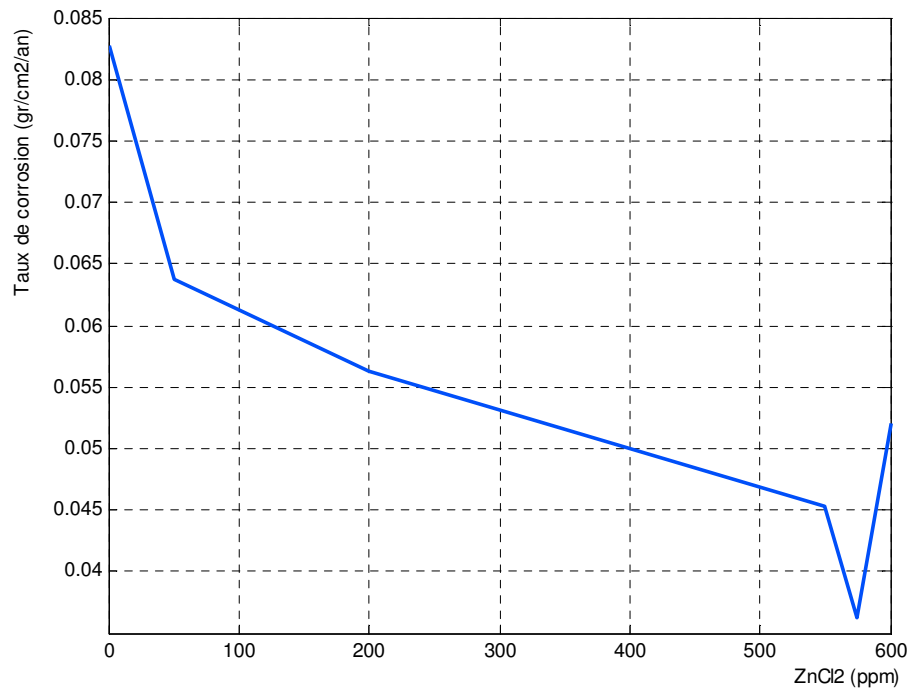
**Tableau IV.3** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, durée 10 jours, pH 10

Masse avant test (g)	17,696	17,652	17,997	17,5399	16,6205	17,7402	17,853
Masse après test (g)	17,6802	17,6391	17,987	17,531	16,6112	17,7316	17,8439
$\Delta m$ (g)	0,0158	0,0129	0,01	0,0089	0,0093	0,0086	0,0091
Surface exposée (cm <sup>2</sup> )	9,13535	9,34815	9,241375	9,210825	9,241375	9,486375	9,486375
ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	100	200	275	300	325	400
Taux de corrosion (g/cm <sup>2</sup> /an)	0,0631	0,0503	0,0394	0,0352	0,0367	0,0330	0,0350

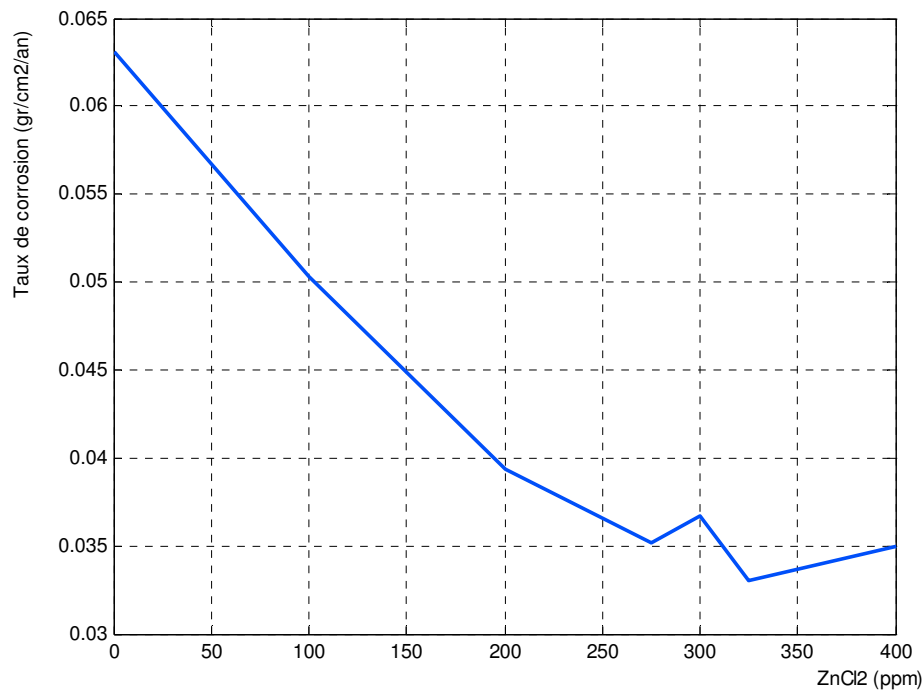
### IV.2.2 Représentations graphiques



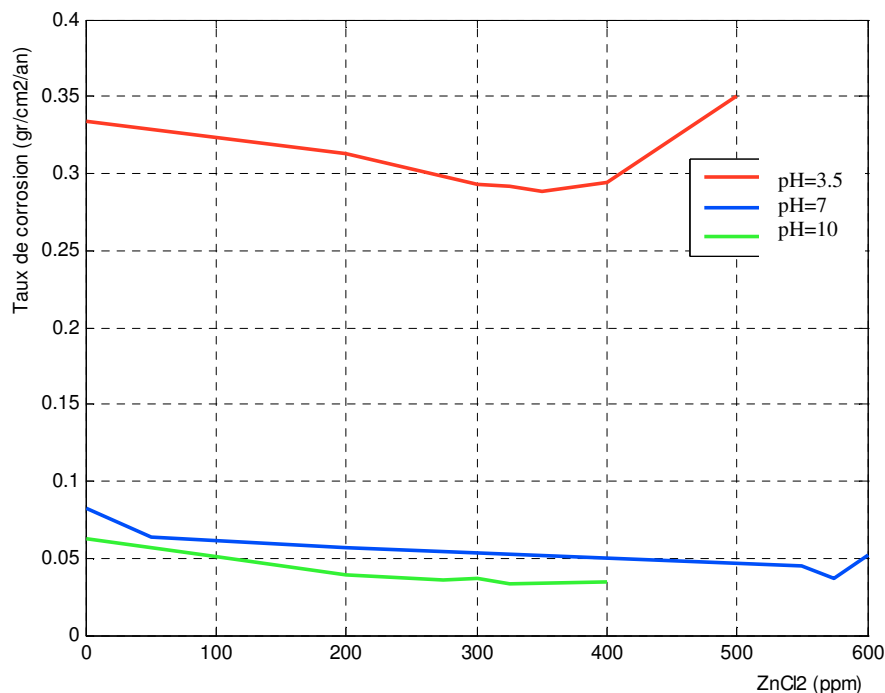
**Figure IV.1** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de ZnCl<sub>2</sub>, après 10 jours d'immersion, pH 3.5



**Figure IV.2** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de  $ZnCl_2$  après 10 jours d'immersion, pH 7



**Figure IV.3** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de  $ZnCl_2$  après 10 jours d'immersion, pH 10



**Figure IV.4** Taux de corrosion de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de  $ZnCl_2$  après 10 jours d'immersion, pH 3.5, 7 et 10.

### IV.2.3 Interprétation des résultats

Les résultats présentés dans les tableaux (IV.1, IV.2 et IV.3) et illustrés sur les figures (IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4) montrent une légère diminution du taux de corrosion de l'acier doux en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur  $ZnCl_2$ .

Les valeurs minimales du taux de corrosion obtenues correspondant aux concentrations respectives : 350 ppm, 575 ppm et 325 ppm pour les pH 3,5 ; 7 et 10. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'une couche mince d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$ , qui résulte de la réaction des ions  $Zn^{2+}$  fournis par l'inhibiteur et les ions  $OH^-$  produits par la réduction de l'oxygène et de l'eau au voisinage des cathodes. Cet hydroxyde crée une couche isolante et peu conductrice s'opposant à l'accès des espèces cathodiques à la surface du métal et diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

Une diminution du pH est constatée, elle est due probablement à la réaction des ions  $Fe^{2+}$  en présence de l'eau et celle de la consommation des ions  $OH^-$  pour la formation de la couche  $Zn(OH)_2$  :





Cette réaction rend le milieu légèrement acide, ce qui empêche la stabilité de la couche protectrice. En plus, la présence de l'anion agressif  $\text{Cl}^{-}$  provoque l'attaque des points faibles de la couche protectrice favorisant l'adsorption irrégulière de l'oxygène et créant ainsi des cellules concentrées sur le métal. Ces deux phénomènes entraînent la dissolution de la couche d'hydroxyde et empêche sa reformation, ce qui rend la protection non durable, chose qui exige la présence ou la combinaison de cet inhibiteur avec d'autres inhibiteurs.

### IV.3 Méthode potentiostatique

#### IV.3.1 Résultats et interprétation

Dans cette méthode nous allons présenter les résultats obtenus par la technique potentiostatique et les commentaires des essais de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans  $10^{-2}$  M NaCl, en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les concentrations d'inhibiteur utilisées dans cette technique sont les mêmes que celles utilisées dans la technique de la masse perdue.

**Tableau IV.4** Taux de corrosion de l'acier par la technique potentiostatique après 10 jours d'immersion, pH 3,5

ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	200	300	325	350	400	500
Taux de corrosion (mm/an)	0,35	0,345	0,302	0,282	0,265	0,34	0,408
I (mA/cm <sup>2</sup> )	0,0299	0,0295	0,0258	0,0241	-0,0226	0,0291	0,0349
E <sub>corr</sub> (mV)	-650,9	-660	-655,8	-650,2	-647,5	-660,5	-663,7

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de corrosion est de l'ordre de 0,0299 mA/cm<sup>2</sup>. En présence de l'inhibiteur ZnCl<sub>2</sub>, les densités de courant sont diminuées. Dans l'intervalle de concentration de 200 à 350 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente, lorsque la concentration en inhibiteur augmente. La meilleure protection est obtenue à une concentration de 350 ppm. Dans l'intervalle 350 à 500 ppm, l'efficacité inhibitrice diminue, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

**Tableau IV.5** Taux de corrosion de l'acier par la technique potentiostatique après 10 jours d'immersion, pH 7

ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	50	200	550	575	600
Taux de corrosion (mm/an)	0,082	0,067	0,066	0,046	0,013	0,053
I (μA/cm <sup>2</sup> )	7,0114	5,7395	5,6825	3,8916	1,1424	4,5178
E <sub>corr</sub> (mV)	-570,9	-578,8	-536,8	-544	-406,3	-567,5

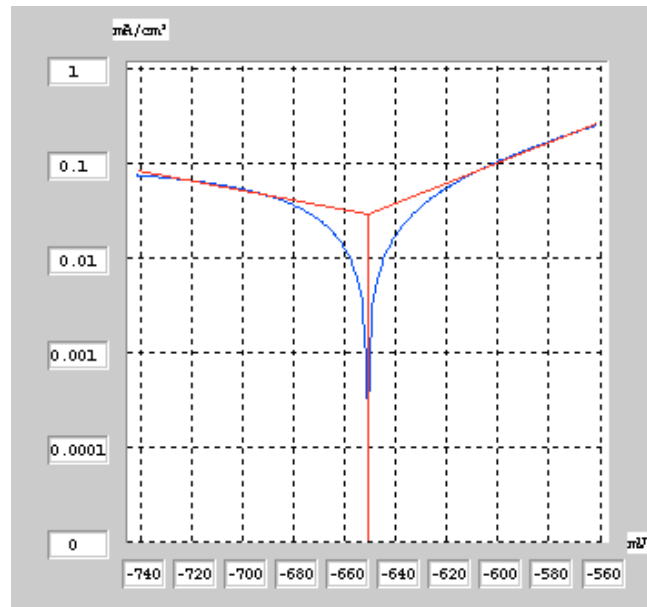
En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de corrosion est de l'ordre de 7,0114 μA/cm<sup>2</sup>. En présence de l'inhibiteur ZnCl<sub>2</sub>, les densités de courant sont diminuées. Dans l'intervalle de concentration de 50 à 575 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente, lorsque la concentration en inhibiteur augmente. La meilleure protection est obtenue à une concentration de 575 ppm. Dans l'intervalle 575 à 600 ppm, l'efficacité inhibitrice diminue, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

**Tableau IV.6** Taux de corrosion de l'acier par la technique potentiostatique après 10 jours d'immersion, pH 10

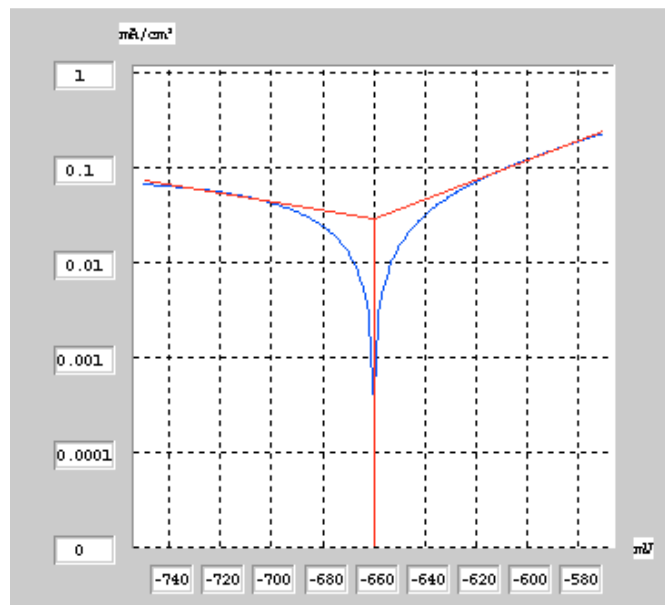
ZnCl <sub>2</sub> (ppm)	0	100	200	275	300	325	400
Taux de corrosion (mm/an)	0,077	0,070	0,058	0,037	0,043	0,034	0,036
I (μA/cm <sup>2</sup> )	6,5802	5,9884	4,9201	3,1638	3,6520	2,8931	3,0591
E <sub>corr</sub> (mV)	-542,5	-609,6	-565,2	-484,5	-561,1	-535,5	-589,8

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de corrosion est de l'ordre de 6,5802 μA/cm<sup>2</sup>. En présence de l'inhibiteur ZnCl<sub>2</sub>, les densités de courant sont diminuées. Dans l'intervalle de concentration de 100 à 325 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente, lorsque la concentration en inhibiteur augmente. La meilleure protection est obtenue à une concentration de 325 ppm. Dans l'intervalle 325 à 400 ppm, l'efficacité inhibitrice diminue, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

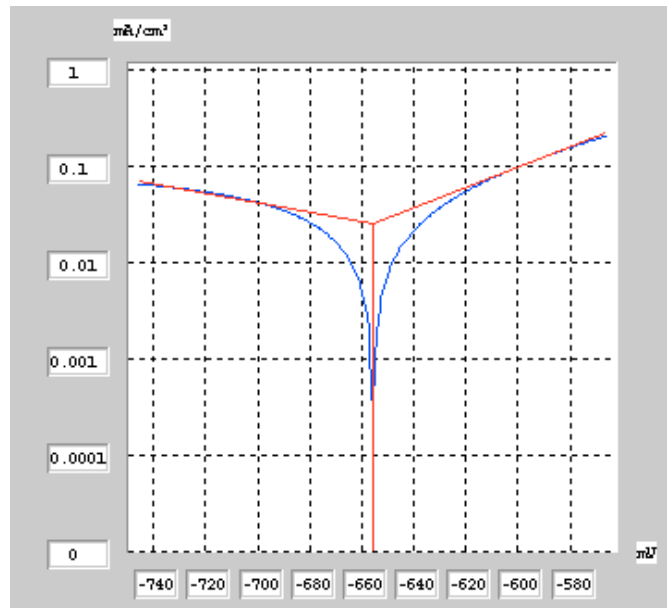
## IV.3.2 Représentations graphique



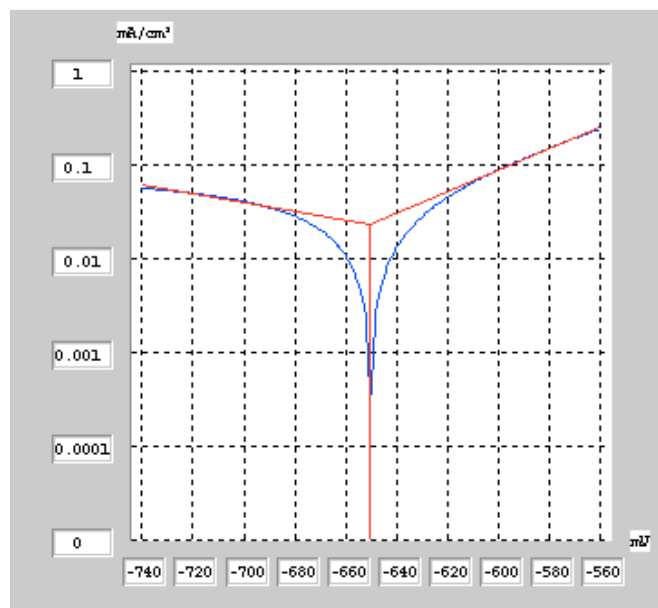
**Figure VI.5** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, après 10 jours d'immersion, pH 3.5



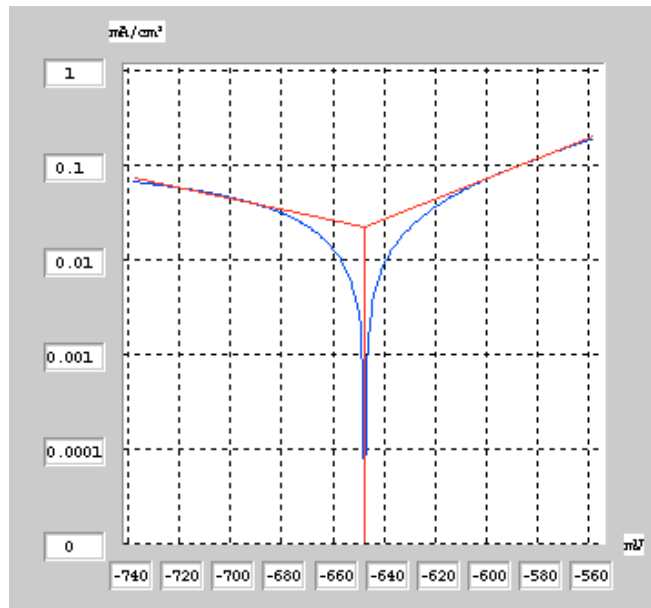
**Figure VI.6** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (200 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 3.5



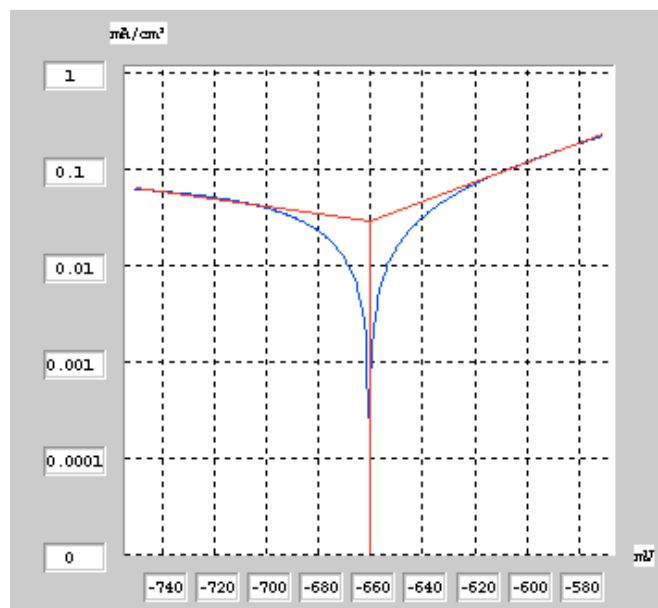
**Figure VI.7** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (300 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 3.5



**Figure VI.8** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (325 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 3.5

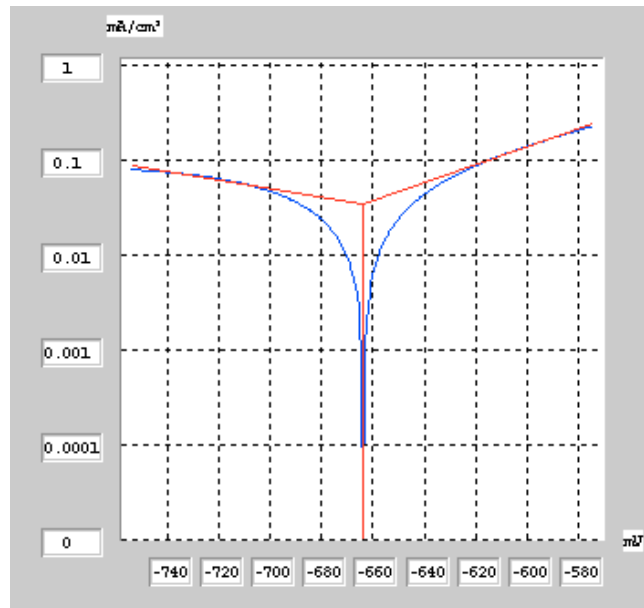


**Figure VI.9** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (350 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 3.5

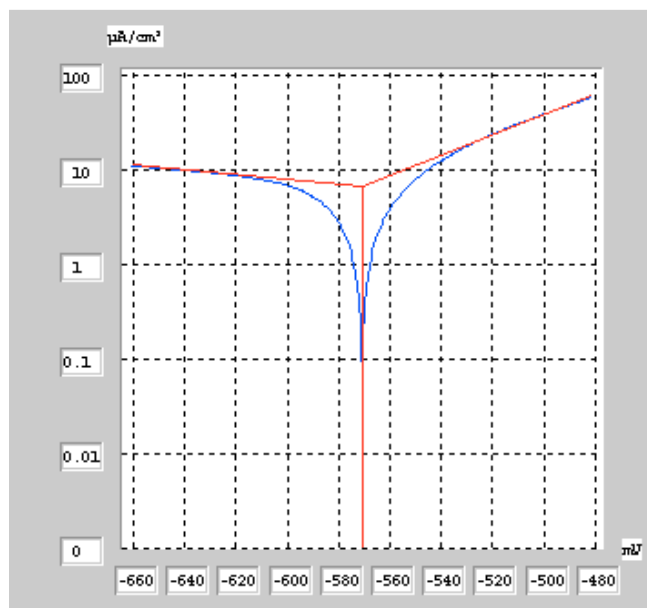


**Figure VI.10** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (400 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 3.5

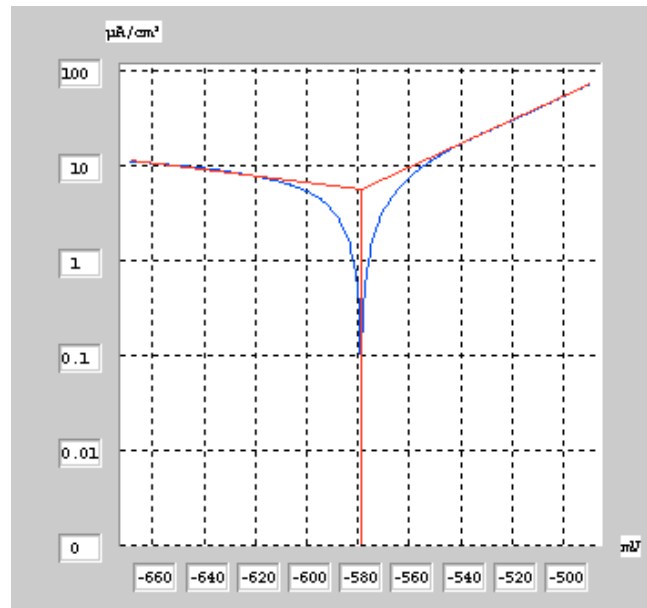




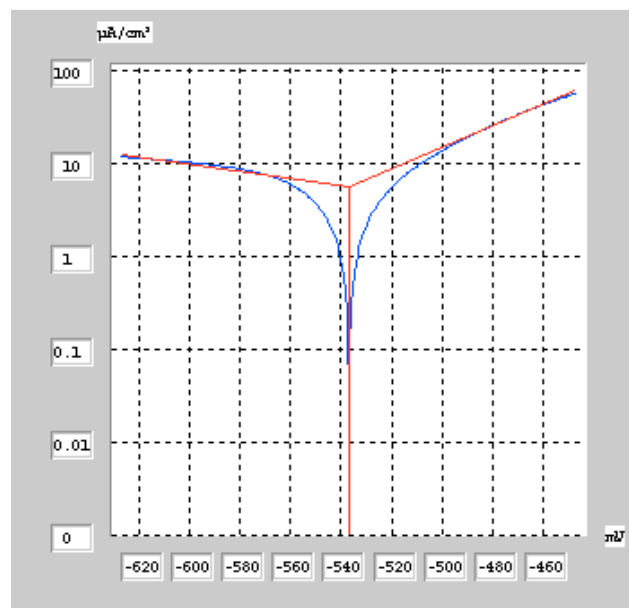
**Figure VI.11** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (500 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 3.5



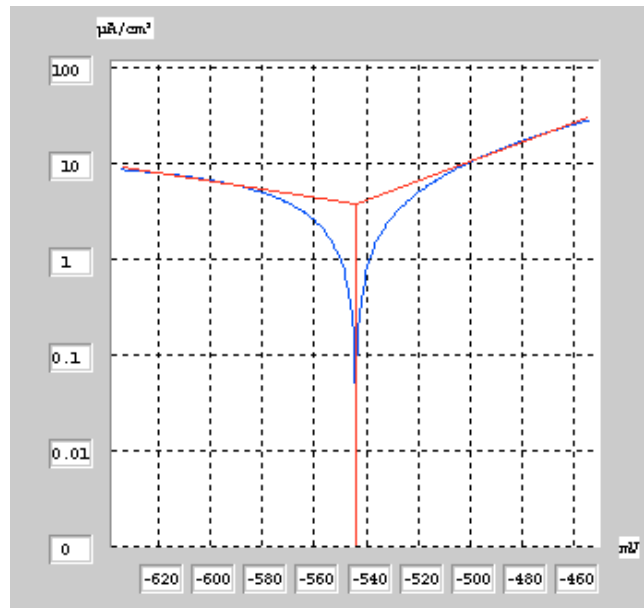
**Figure VI.12** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, après 10 jours d'immersion, pH 7



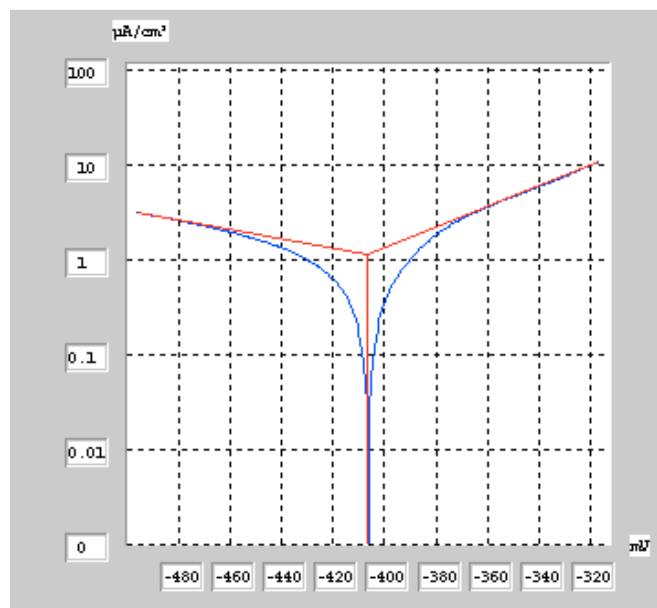
**Figure VI.13** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (50 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 7



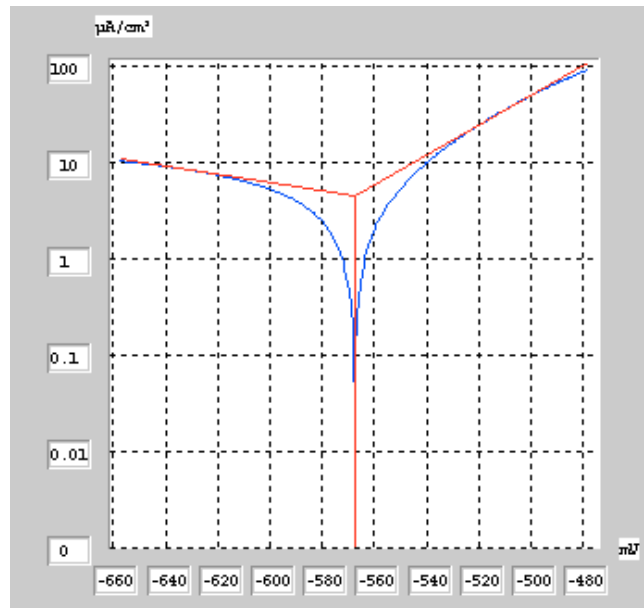
**Figure VI.14** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (200 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 7



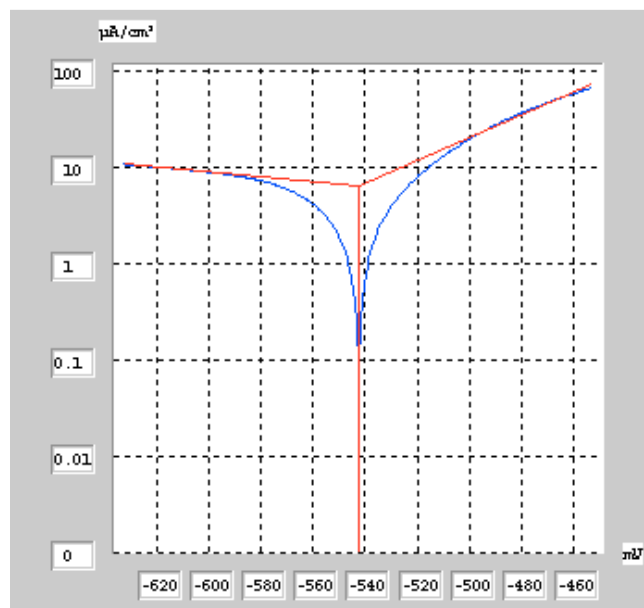
**Figure VI.15** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (550 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 7



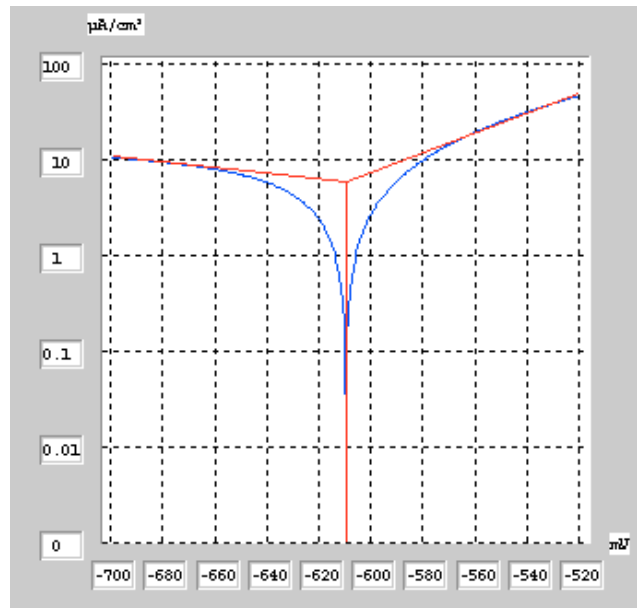
**Figure VI.16** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (575 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 7



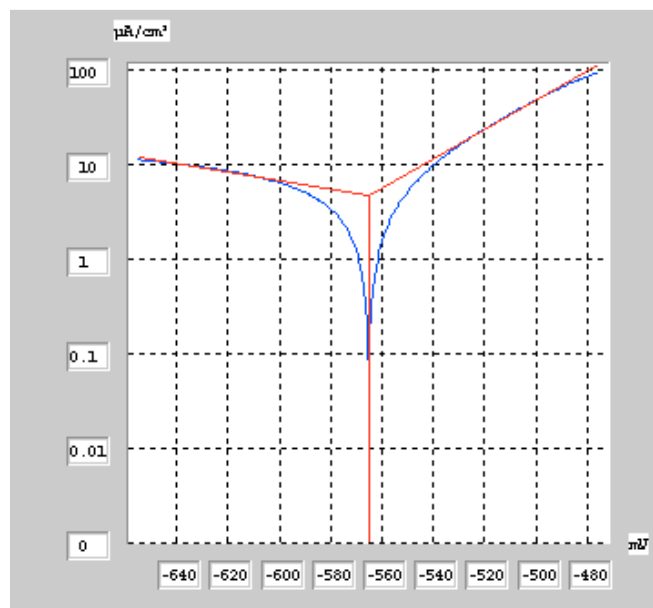
**Figure VI.17** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (600 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 7



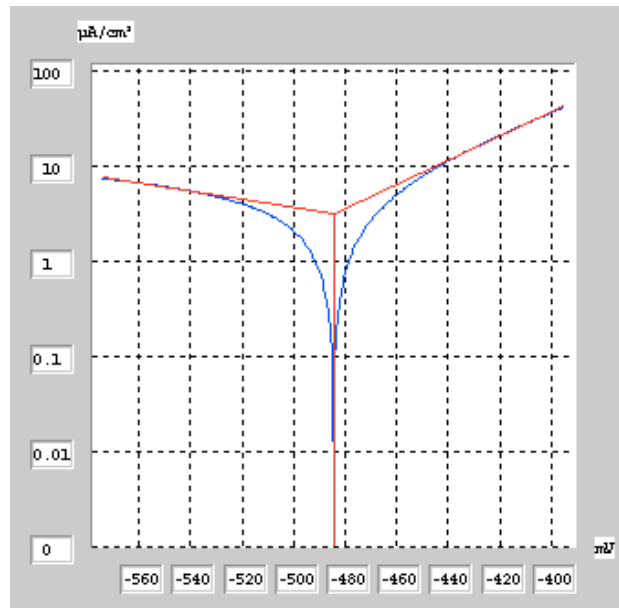
**Figure VI.18** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, après 10 jours d'immersion, pH 10



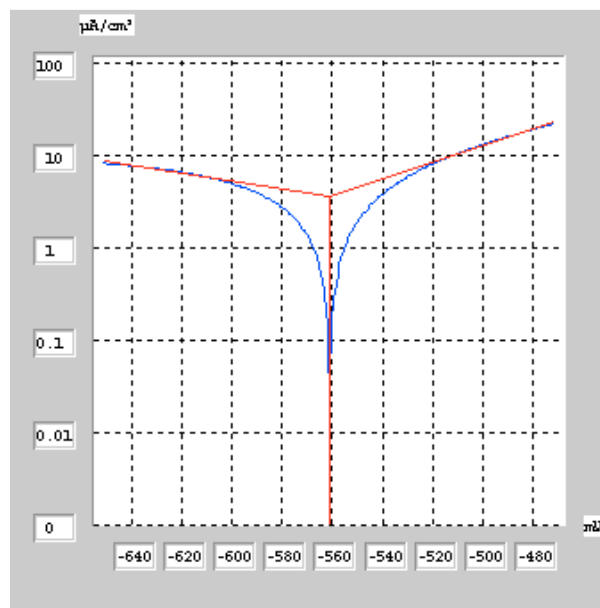
**Figure VI.19** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (100 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 10



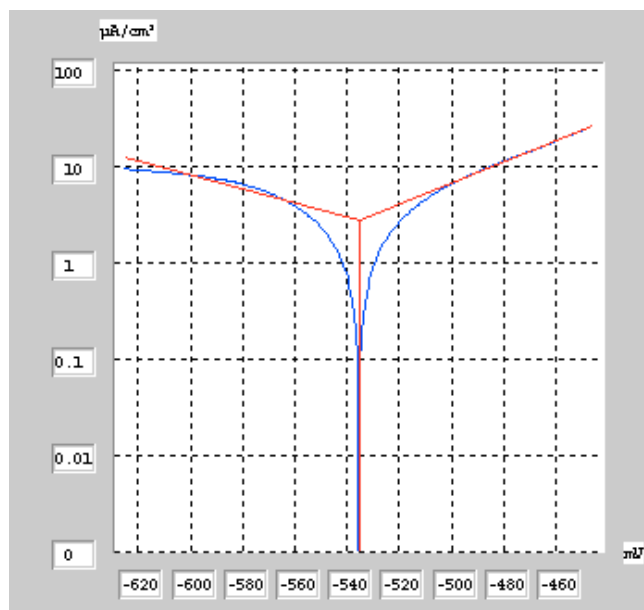
**Figure VI.20** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (200 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 10



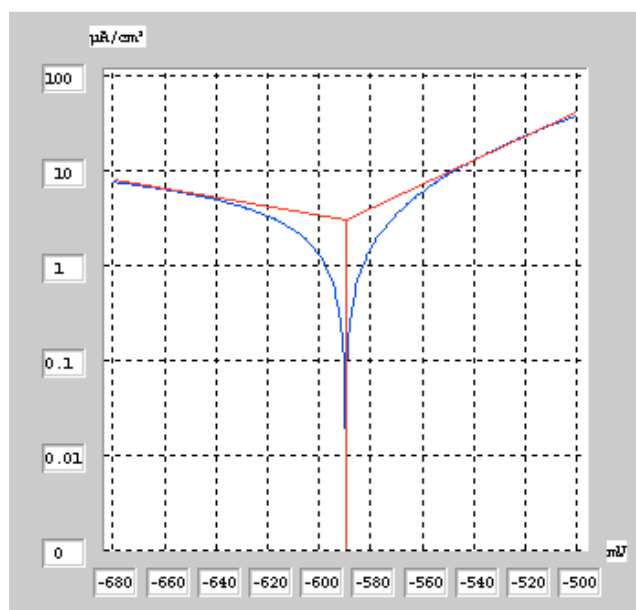
**Figure VI.21** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (275 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 10



**Figure VI.22** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution 10<sup>-2</sup> M NaCl, en présence de (300 ppm ZnCl<sub>2</sub>) après 10 jours d'immersion, pH 10



**Figure VI.23** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (325 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 10



**Figure VI.24** Courbe de polarisation de l'acier dans une solution  $10^{-2}$  M NaCl, en présence de (400 ppm  $ZnCl_2$ ) après 10 jours d'immersion, pH 10

A l'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation, il semble qu'il n'y a pas de différence notable entre les courbes obtenues avec et sans inhibiteur.

Dans le domaine anodique, l'addition du  $ZnCl_2$  modifie l'allure de la courbe comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. Les pentes anodiques des droites de Tafel sont affectées par la présence de l'inhibiteur. Ainsi, cet inhibiteur diminue la densité

du courant partiel anodique. Il est important de noter que l'ajout de l'inhibiteur déplace le potentiel vers des potentiels plus positifs.

#### **IV.4 Conclusion**

En conclusion, nous avons montré que  $\text{ZnCl}_2$  ajouté au milieu conduit à une bonne protection de l'acier doux pour des concentrations optimale de 350 ppm (milieu à pH=3,5), 575 ppm (milieu à pH=7) et 325 ppm (milieu à pH=10).



## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Cette étude nous a montré que :

1. Les essais de la masse perdue et de polarisation ont montrés une bonne efficacité de l'inhibiteur  $ZnCl_2$  à  $pH \geq 7$  (milieu neutre et alcalin)
  - 12,5% pour le pH 3,5 ; et une concentration de 350 ppm
  - 56,16% pour le pH 7 ; et une concentration de 575 ppm
  - 47,70% pour le pH 10 ; et une concentration de 325 ppm
2. A bas pH, cet inhibiteur n'assure qu'une faible protection de l'acier utilisé.
3. Au-delà des concentrations optimales, les taux de corrosion augmentent.
4. Il semble pour améliorer beaucoup plus l'efficacité inhibitrice cet inhibiteur peut être combiné avec un autre.

## Bibliographie

- [1]. 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.
- [2]. J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990.
- [3]. A. Dupont et A. Castell, Technologie Professionnelle Générale, édition Desgforges 1978.
- [4]. B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal d'un Système de Protection Cathodique, Alimenté par Energie Solaire , Université de Boumerdès, 2010.
- [5]. E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, Newnes Butterworth , London, 1976.
- [6]. D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [7]. D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [8]. I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [9]. F. Bentiss, Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes », Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [10]. F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de Deux Inhibiteurs de Corrosion dans les Milieux Multiphasiques (Eau, Huile et Gaz) , Mémoire Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie 2008.
- [11]. J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Inhibition of Ferrous Metal Corrosion by Carboxylates, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX , 2004.
- [12]. P. Bommersbach, Evolution des Propriétés d'un Film Inhibiteur de Corrosion sous l'Influence de la Température et des Conditions Hydrodynamiques Caractérisation par Techniques Electrochimiques », INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.
- [13]. M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [14]. C.Fiaud, Inhibiteur de Corrosion, Université Pierre & Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion – Vieillessement, Vol. Cor. 1005, 2006, pp 1-14.
- [15]. J.L.Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 2006, Vol M 153, pp 6-12.

- [16]. E.L.Din Stirbu, Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage », Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon France, Novembre 2005.
- [17]. A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996.
- [18]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.
- [19]. M. Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38
- [20]. 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, pp.101-112.
- [21]. R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, 1985, p. 41.
- [22]. P.L. Veronique Nobel, Etude du Mécanisme d'Action de Monofluorophosphate de Sodium Comme Inhibiteur de la Corrosion des Armatures Métalliques dans le Béton”. Université Pierre & Marie Curie, Paris 6, Février 2004.
- [23]. A. J.Bard., I.R.Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris 1983.
- [24]. M. BOUNOUGHAZ, Contribution à l'Etude de l'Influence de l'Argent et du Sélénium sur la Passivation des Anodes de Cuivre Durant l'Electroraffinage », MSC, Ecole des gradués université Laval, juillet 1993

## Résumé

Compte tenu de la présence quasi universelle de l'eau sur la terre, les dégâts occasionnés par la corrosion aqueuse affectent pratiquement tous les domaines de l'activité humaine, depuis le bâtiment jusqu'aux installations et appareils les plus sophistiqués tels les avions, les centrales nucléaires et les circuits électroniques, en passant par les usines chimiques, les installations pétrolières et les matériaux en contact avec l'eau de mer.

L'objectif de ce travail est l'étude d'un moyen de lutte contre la corrosion de l'acier doux par l'utilisation d'inhibiteur de corrosion, chlorure de zinc, dans  $10^{-2}$  M NaCl à pH 3,5 ; 7 et 10. Cette étude a été réalisée par deux méthodes expérimentales : la méthode de la masse perdue et la méthode potentiostatique.

**Mots clés :** Corrosion, inhibiteur de corrosion,  $ZnCl_2$ , masse perdue, polarisation, acier doux.

## Abstract

Taking into account the quasi universal presence of water on the ground, the damage caused by aqueous corrosion affects practically all the human activity, from the building to the most sophisticated installations and apparatuses such planes, the nuclear thermal power stations and the electronic circuits, while passing by the chemical factories, the oil installations and the materials in contact with sea water

The objective of this work is the study of a means of fight against the corrosion of the mild steel by the use of corrosion inhibitor, chloride zinc, in  $10^{-2}$  M NaCl with pH 3,5; 7 and 10. This study was carried out by two experimental methods: method of the lost mass and potentiostatic method.

**Key words:** Corrosion, corrosion inhibitor,  $ZnCl_2$ , lost mass, polarization, mild steel.

## ملخص

نظرا لتواجد الماء على سطح الأرض، فإن أضرار التآكل مست جميع نشاطات الإنسان، ابتداء من النشاط العمراني إلى غاية المنشآت والآلات المتطورة مثل الطائرات، المحطات النووية و الدارات الالكترونية، مرورا بالمصانع الكيميائية، والمنشآت البترولية و المعادن الملامسة لماء البحر.

الهدف من هذا العمل هو دراسة وسيلة للوقاية من تآكل الفولاذ اللين باستعمال مثبط للتآكل (كلوريد الزنك)، في

$10^{-2}$  مول/لتر NaCl عند 3.5 pH و 7 pH و 10

حققنا هذه الدراسة باستعمال طريقتين تجريبيتين: طريقة الكتلة الضائعة و طريقة الاستقطاب.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، مثبط التآكل،  $ZnCl_2$ ، الكتلة الضائعة، الاستقطاب، الفولاذ اللين.