

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche
Scientifique



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série:

Faculté des Sciences et Technologie
Département des Sciences et Technologie

Projet de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Analyse et contrôle qualité

THEME:

*l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 par des sels
phosphonim dans un milieu H_2SO_4 (0.5M)*

Elaboré par :
Safaa BENDHINA

Jury:

M^f: Belkacem HAMMADI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Président de jury
M^f: Khaled MANSORI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Encadreur
M^f: Sallah AGGOUNI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur
M^f: A.Hakim LAKHDARI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur
M^f: Med BOUTELLI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2015/2016

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et la patience de mener à bien ce modeste travail.

*Je voudrai exprimer mes vifs remerciements À mon encadreur Monsieur **Khaled MANSOURI**, maitre assistant (A) pour ses aides, ses encouragements et ses conseils judicieux durant toute la période du travail.*

*À tous les enseignants de L'université de Ghardaïa
Département Sciences et technologie. Option Analyse et Contrôle
qualité notamment*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Belkacem HAMMADI**, maitre assistant (A) pour m'a fait le plaisir de présider ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Saleh
AGGOUNI, Med Fichem***

***BOUTELLI, A. Hakim LAKHEDARI**, maitre assistant de (A) de
l'université de Ghardaïa qui m'a fait l'honneur d'examiner ce
travail.*

En définitive, je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin, de façon directe ou indirecte, à la réussite de ce travail.

Safaa BENDHINA

Dédicace

Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec les êtres qu'on aime. j'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A Mes sœurs. Maroua et Chaima

A mes frères .Abdelwaheb, Ahmed, Karim

A Mes tantes, mes oncles ainsi que leurs familles.

A toute ma grande famille

A mes meilleurs amies chacun à son nom.

Safaa BENDHINA

Résumé

Résumé :

L'acier est le matériau le plus utilisé dans l'industrie, qui est soumis au phénomène de la corrosion qui conduisent à de grandes pertes. Dans cette recherche, nous avons étudié les types de corrosion et de ses formes et méthodes de protection de lui.

Le but de ce travail est d'étudier la façon dont la prévention des inhibiteurs de corrosion en utilisant l'acier au milieu d'un acide.

L'étude a été réalisée par la méthode de perte de masse : suivre le poids d'une pièce d'acier en fonction du temps en l'absence et en présence de l'inhibiteur avec des courbes de dessin.

Les résultats obtenus se sont avérés efficaces dans l'inhibition de l'acier résistant à la corrosion.

Les mots clés : corrosion, l'acier, inhibiteur, méthode de perte de masse, milieu d'un acide.

Abstract:

Steel is the material most commonly used in the industry, which is subject to the phenomenon of erosion that lead to big losses. In this research we studied the types and forms of corrosion and methods of corrosion protection.

The aim of this work is to study the way the prevention of corrosion of steel corrosion inhibitor using acidic.

The study was conducted by gravimetric method: Follow the weight of a piece of steel in terms of time with drawing the curve. The results obtained have proved effective in inhibiting corrosion-resistant steel.

Keywords: corrosion, Steel , inhibitor, gravimetric method, acidic.

ملخص:

خسائر إلى تؤدي التي التآكل لظاهرة عرضة وهو الصناعة في استعمالا الأكثر المادة هو الفولاذ التآكل من الحماية وطرق وأشكاله التآكل أنواع بدراسة قمنا البحث هذا وفي. كبيرة حمضي وسط في التآكل مثبط باستعمال الفولاذ تآكل من الوقاية وسيلة دراسة هو العمل هذه من الهدف المنحنى رسم مع الزمن بدلالة الفولاذ قطعة وزن متابعة: الوزنية الطريقة بواسطة الدراسة تمت. الفولاذ تآكل مقاومة في المثبط فعالية أثبتت عليها المحصل النتائج.

المفتاحية الكلمات: حمضي وسط , الوزنية الطريقة , التآكل مثبط , الفولاذ , التآكل

Sommaire

Sommaire	
Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Introduction Générale	
I.1 Introduction :	2
I.2 Définition de la corrosion :	2
I.3 L'origine de la corrosion :	2
I.4 Impact économique de la corrosion des métaux:	3
I.5 Les types de corrosion :	3
I.5.1 Corrosion chimique (sèche) :	3
I.5.2 Corrosion biochimique (bactérienne) :	4
I.5.3 Corrosion électrochimique (humide) :	4
I.6 Mécanisme de la corrosion électrochimique :	4
I.7 Les formes de la corrosion :	5
I.7.1 Corrosion uniforme (généralisée):	5
I.7.2 Corrosion localisé :	6
II . L'inhibition de la corrosion :	13
II .1. Définition :	13
II .2. Classes des inhibiteurs :	13
II .3. Nature des inhibiteurs :	13
II .3. 1. Les inhibiteurs anodiques :	13
II .3. 2. inhibiteurs cathodiques :	13
II .3. 3. Les inhibiteurs mixtes :	13
II .4. Nature des molécules de l'inhibiteur :	13
II .4. 1. Les inhibiteurs organiques :	13
II .4. 2. Les inhibiteurs minéraux :	14
II .5. Condition d'utilisation :	14
II .6. Rôle des inhibiteurs de corrosions :	14
II .7. Techniques d'estimation de la qualité d'un inhibiteur :	15
II .8. Efficacité d'inhibition :	15
II .9. Classification par domaine d'application :	15
II .9.1. Inhibition en milieu acide :	15
II .9.2. Inhibition en milieu neutre :	16
II .9.3. Inhibition par passivation :	16
II .9.4. Inhibition par précipitation :	16
II .9.5. Inhibition pour circuits de refroidissement :	16
II .9.6. Inhibition en phase gazeuse :	16
II .9.7. Inhibiteurs pour peintures :	17
II .10. Classification par mécanisme réactionnel :	17
II .10. 1. Inhibition par adsorption :	17
II .10. 2. Inhibition par passivation :	17
II .10. 3. Inhibition par précipitation :	17
II .10. 4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif :	17
II .11. Mécanismes de corrosion :	18
II .12. La protection contre la corrosion:	18
II .12. 1. Protections électriques (active):	18

Sommaire

II .12. 2. Protection par revêtements :.....	18
II .13. Protection par inhibition:	19
II .13. 1. Propriétés des inhibiteurs :.....	19
II .13. 2. Structure d'inhibiteurs :.....	19
II .14. Mode d'action d'un inhibiteur :.....	19
I. IntroductionM:.....	22
II. Méthode la perte de masse:	22
II.1. Principe de la méthode :	22
II.2. Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse.....	22
II.2.1. Le milieu corrosif :.....	22
II.2.2. Solution avec L'inhibiteur à tester :.....	24
II.3. L'acier au carbone utilisé :.....	26
II.5.1. Préparation des échantillons :.....	27
II.5.2. Préparation des surfaces :.....	27
II.5.3. Polissage :.....	27
II.5.4. Matériels utilisés:.....	27
II.5.5. Mode opératoire:.....	33
III. L'étude de l'efficacité inhibitrice:.....	34
III.1. Le temps d'immersion :.....	34
III.2. Interprétation :.....	37
IV. La spectroscopie d'impédance électrochimique :.....	39
IV.1. Equipement et accessoires utilisés :.....	39
IV.2. Dispositif expérimentales :.....	39
IV.2.1. La cellule :.....	39
IV.2.2. Les électrodes :.....	40
IV.3. Mode opératoire et conditions de travail :.....	41
IV.3.1. Préparation de l'électrode de travail :.....	41
IV.3.2. Les produits utilisés:.....	42
IV.4. L' inhibiteur:.....	43
IV.4.1 Les inhibiteurs :.....	43
IV.4.2 Choix de la vitesse de balayage:.....	43
IV.4.3 Vitesse d'agitation:.....	43
IV.4.4 Durée de l'expérience:.....	43
IV.4.5 Mesure de potentiel libre:.....	43
IV.4.6 Courbes de polarisation:.....	44
IV.4.7 Manipulation des expériences:.....	44
IV.4.8 Calcul de la vitesse de corrosion:.....	44
IV.4.9 Température des réactions:.....	44
IV.5. Méthode électrochimique « Potentionstat-Galvanostat » :.....	44
IV.5.1 Etude Isothermes d'adsorption :.....	48
IV.5.2 Résultats:.....	50
IV.6. Méthode électrochimique « Spectroscopie d'impédance électrochimique » :.....	51
IV.6.1. Etude Isothermes d'adsorption :	53
Conclusion Générale.....	57
Référence Bibliographique	

Liste des figures

Figure 1: Corrosion en milieu aéré [9].....	5
Figure 2: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [11]	6
Figure 3: schématique d'une pile de corrosion [11].....	7
Figure 4: Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [11]	7
Figure 6: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [11].....	8
Figure 5: par piqûres d'un acier inoxydable [11]	8
Figure 7: Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl[11].....	9
Figure 9: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [11].....	10
Figure 8: Corrosion-érosion dans une zone turbulente [11].....	10
Figure 10: Fissures de CSC [11].....	11
Figure 11: Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse.....	20
Figure 12: Courbe présentée la déférence de masse en fonction de temps.....	35
Figure 13: de la vitesse de corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur H ₂ SO ₄ 0.5mol/litre avec différentes concentrations.....	36
Figure 14: Potentiostat-Galvanostat PGP 301.....	39
Figure 15: Cellule électrochimique.....	40
Figure 16: Electrode de travail.....	40
Figure 17: La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H ₂ SO ₄ 0.5M.....	46
Figure 18: droites de Tafel obtenues sans inhibiteur.....	46
Figure 19: la superposition des courbes de Tafel.....	47
Figure 20: isotherme de Langmuir de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H ₂ SO ₄	49
Figure 21: isotherme de Temkinde l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H ₂ SO ₄	49
Figure 22: isotherme de Frumkinde l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H ₂ SO ₄	50
Figure 23: Diagramme de Nyquist.....	51
Figure 24: Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de 20-60 ppm de TPB.....	53
Figure 25: isotherme de Langmuir de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode.....	54
Figure 26: isotherme de Temkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M.....	54
Figure 27: isotherme de Frumkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans une solution H ₂ SO ₄ 0.5M.....	55

Liste des figures

Tableau 1: Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier X70.....	26
Tableau 2: présentée la déférence de masse en fonction de temps.....	35
Tableau 3: Vitesse de corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur H2SO4 0.5mol/litre avec différentes concentrations.....	37
Tableau 4: La composition chimique de l'acier X70.....	41
Tableau 5: Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail.....	42
Tableau 6: Paramètres relatifs à l'acier au carbone X70 en présence de l'inhibiteur.....	47
Tableau 7: Les valeurs les plus importantes de TPB dans H2SO4 0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption.....	48
Tableau 8: Les paramètres d'impédance d'un électrode XC70 dans un solution H2SO4 0.5M.....	52
Tableau 9: Etude de l'isotherme deTPB.....	54

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

T : Température

M: Métal

OX: Oxydant

RED: Réducteur

né: Nombres d'électrons échangés dans la réaction

n-: Oxo-anion

I : Intensité de courant

E : Tension

I_{corr}: Densité de courant de corrosion

i_{corr inh}: Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

E_{corr}: Potentiel de corrosion

V_{corr}: Vitesse de corrosion

R_p: Résistance de polarisation

P_{ppm} : Particule par million

T_{imm} : Temps d'immersion

Log: Logarithme décimal

e, exp: Exponentielle

O : Oxygen

H₂O : Eau

H : Hydrogène

H₂SO₄ : Acide sulfurique

R : Rendement

MCTP Br : methoxycarbonyl méthyle triphenyle phosphonium bromide

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique

ECS : l'électrode au calomel saturé

ESS : électrode de référence au sulfate

ER : Électrode de référence

LISTE DES ABREVIATIONS

CE : Électrode auxiliaire ou contre électrodes

KCl : chlorure de potassium

Ppm : partie par million de (Kg)

Introduction

Générale

Introduction générale

Introduction générale

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation des métaux et la présence quasi universelle de l'eau dans la terre, la corrosion aqueuse affecte pratiquement tous les domaines de l'activité humaine depuis le bâtiment jusqu'à l'installation et appareils en particulier les installations pétrolières, et les matériels en contact avec l'eau de mer

L'importance économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie.

Le travail se structure en quatre chapitre .le premier chapitre comprend des bibliographique de la corrosion et définition de la corrosion, et différents formes de corrosion et les facteurs accélérateurs de corrosion.

La seconde chapitre de ce mémoire consiste sur l'inhibition de la corrosion et les classes des inhibiteur et les nature des inhibiteurs et les nature des molécules de l'inhibiteur et les condition d'utilisation et le rôle des inhibiteur de corrosion et les techniques d'estimation de la qualité d'un inhibiteur et l'efficacité d'inhibition.

En chapitre trois c'est l'étude de la vitesse de corrosion par la méthode de la perte de masse ,et dans le quatrième chapitre la spectroscopie d'impédance électrochimique , définition , principe , l'exploitation des résultats , représentation traditionnelle des données , montage expérimentale , les étude électrochimique bases sur deux méthodes , de potentio-stat et méthode d'impédance. Et finalement la conclusion générale

Chapitre I

Généralistes sur

La corrosion

I.1 Introduction :

La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problèmes.

I.2 Définition de la corrosion :

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant [1].

Il définit, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

I.3 L'origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différentes paramètres qui due la corrosion d'un matériau sont :

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

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [3].

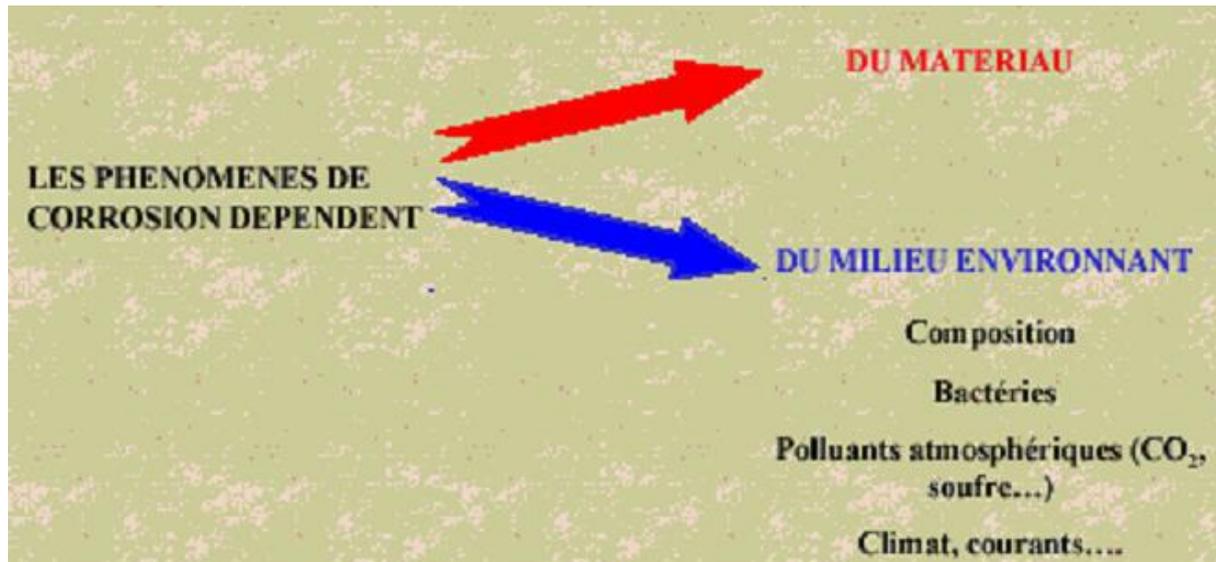


Schéma 1. La nature des paramètres dues la corrosion.

1.4 Impact économique de la corrosion des métaux:

La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [4].

On évalue le cout de la corrosion à 4% environ du produit national brut [5].

1.5 Les types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

1.5.1 Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [3,6].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl4) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [7].

I.5.2 Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

I.5.3 Corrosion électrochimique (humide) :

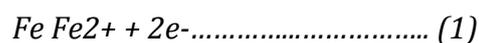
Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosifs qui existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H2O, H2.... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [3,8].

I.6 Mécanisme de la corrosion électrochimique :

La corrosion d'un métal comme le fer est produite dans une cellule électrochimique soit se forme pile galvanique ou cellule de concentration selon les procédés suivants :

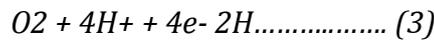
- *Dans le comportement anodique, se produit la réaction d'oxydation de fer selon la réaction suivante :*



- *Dans le comportement cathodique, se produite l'uns des réactions solen la composition de la solution :*
- *Dans le milieu acide (pH 5) et avunculaire de O2, comme l'acide sulfurique, se produise la réaction suivante :*



- Dans les milieux de nature acide faible et contenu de l'O₂, on aura la réaction suivant :



- Mais dans les milieux alcalins ou neutres (6.5 pH 8.5) et contient l'O₂, on produite la réaction suivante :

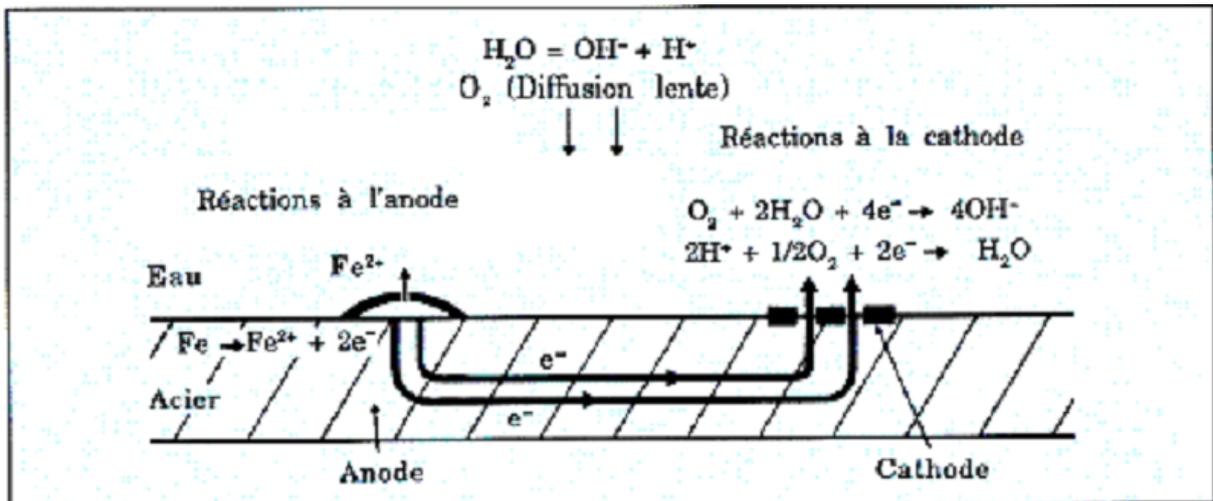


Figure I.1. Corrosion en milieu aéré [9].

I.7 Les formes de la corrosion :

Le processus de la corrosion des métaux prend quelques nombreux de formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodé.

I.7.1 Corrosion uniforme (généralisée):

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [10]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

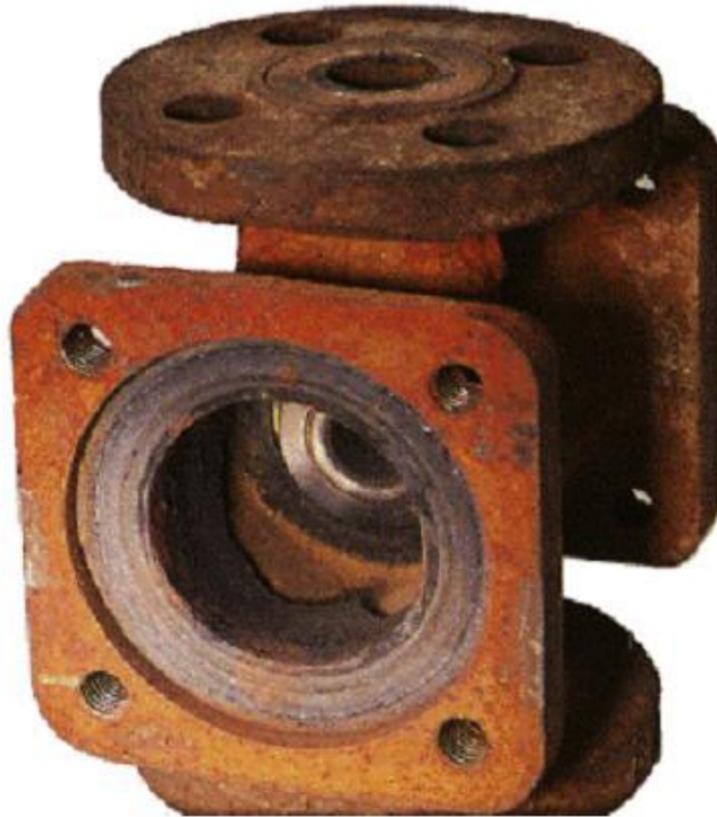


Figure I.2. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [11]

1.7.2 Corrosion localisé :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [11].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [1]:

1.7.2.1 La corrosion galvanique (corrosion bimétallique) :

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte.

Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [1,11,12].

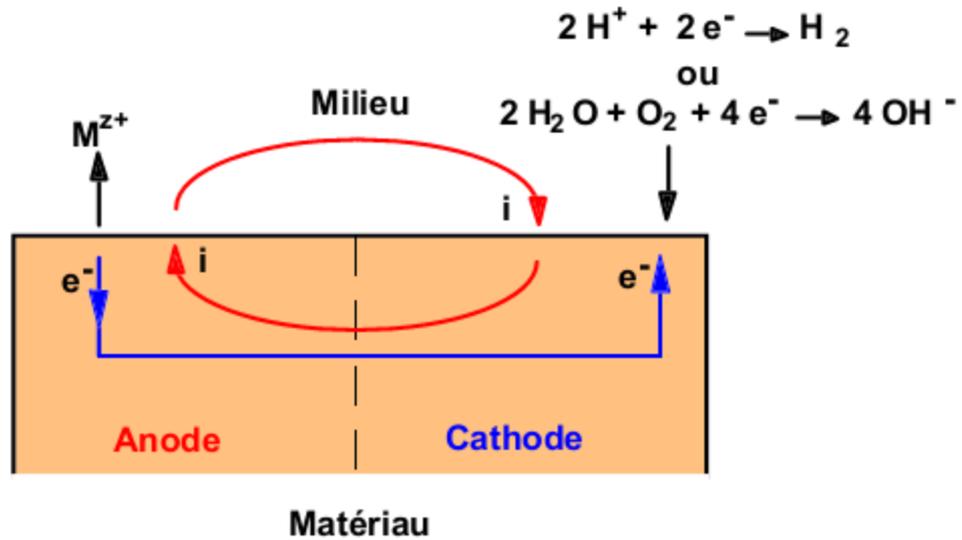


Figure I.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion [11]

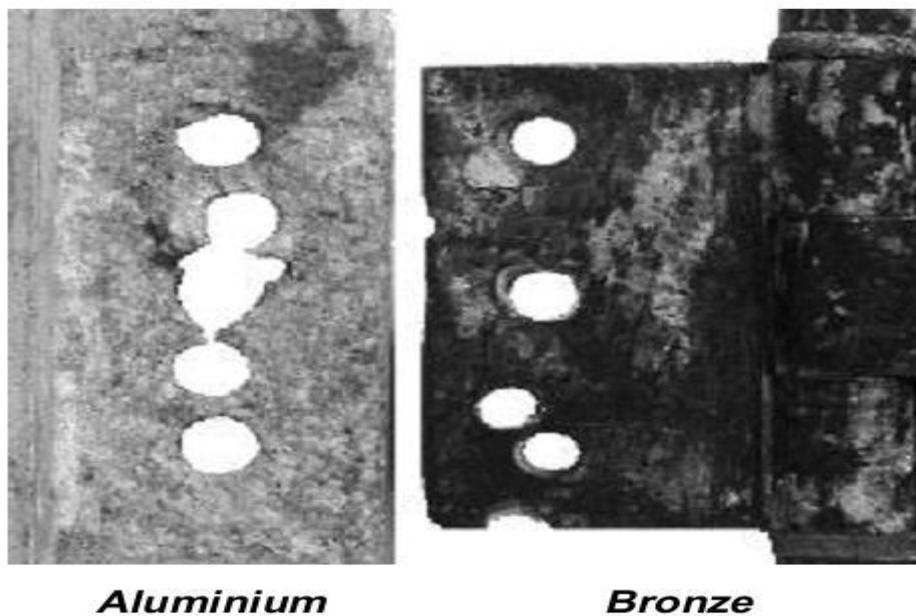


Figure I.4. Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [11]

I.7.2.2 Corrosion par piqûre :

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.



Figure I.5. Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [11]

On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [1,11,13].

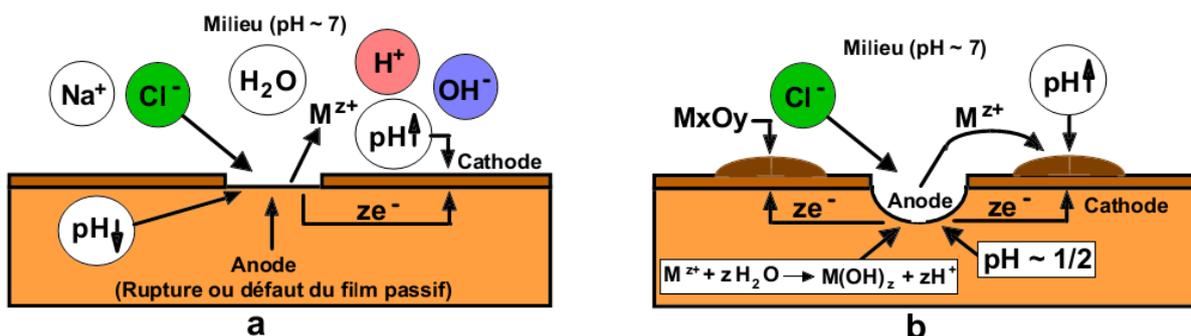


Figure I.6. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [11]

1.7.2.3 La corrosion sélective :

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

1.7.2.4 La corrosion inter granulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [11,12].

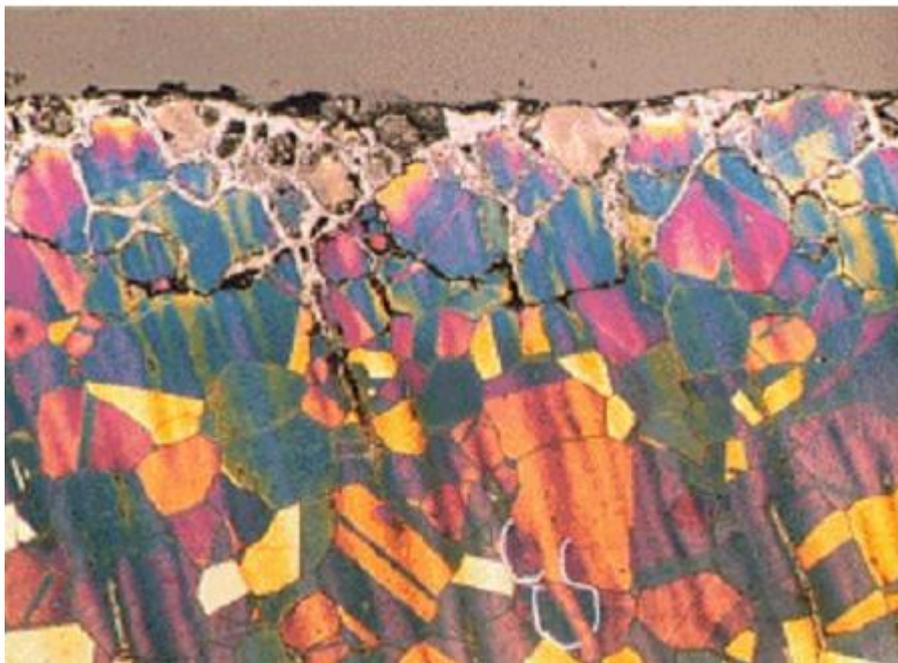


Figure I.7. Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl [11]

1.7.2.5 La corrosion érosion :

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière.



Figure I.8. Corrosion-érosion dans une zone turbulente [11]

Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide [1,11].

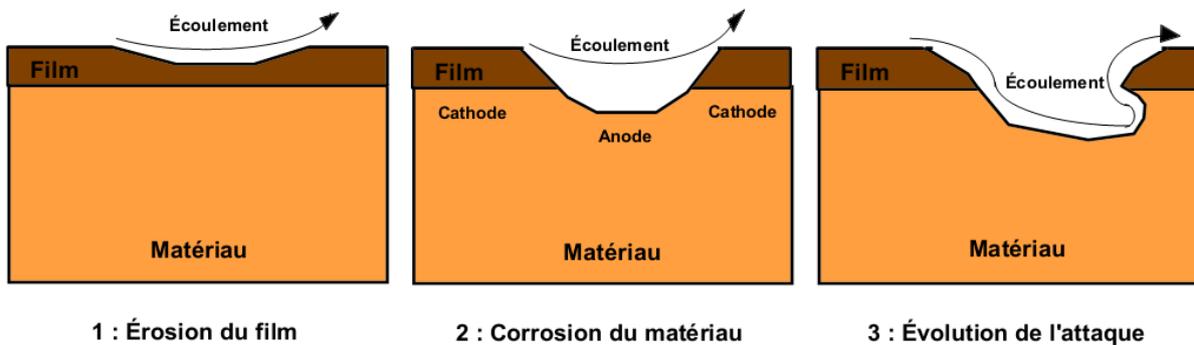


Figure I.9. Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [11]

1.7.2.6 La corrosion sous contrainte :

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.



Figure I.10. Fissures de CSC [11]

I.7.2.7 La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

I.7.2.8 La corrosion fatigue :

La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [1]. 11

Chapitre II

La Protection Contre

La Corrosion

II . L'inhibition de la corrosion :

II.1. Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajouté à faible concentration au milieu corrosif pour ralentie le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [7].

II.2. Classes des inhibiteurs :

Il existe possibilités de classer les inhibiteur celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et\ou formation d'un film).

II.3. Nature des inhibiteurs :

II.3.1. Les inhibiteurs anodiques :

Ils ralentissent la réaction anodique.

II.3.2. inhibiteurs cathodiques :

Ils freinent la réaction cathodique.

II.3.3. Les inhibiteurs mixtes :

Dont l'action n'intervient pas directement sur l'un des deux processus mais plus complexe. Pour certains inhibiteurs organiques l'action inhibitrice la formation d'une couche barrière plus ou moins continue qui empêche le contact direct de solution avec le métal.

II.4. Nature des molécules de l'inhibiteur :**II.4.1. Les inhibiteurs organiques :**

Plus fréquemment utilisée de nos jours pour des raisons d'écotoxicité essentiellement Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous -produit de l'industrie pétrolière .Ile possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal , tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

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

II.4.2. Les inhibiteurs minéraux :

Moins répandue de nos jours(produits toxiques et néfastes pour l'environnement) :

Chromates, molybdates, phosphates, silicates... .etc.

II.5. Condition d'utilisation :

Un inhibiteur(ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion.
- Un inhibiteur(ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile,etc.

II.6. Rôle des inhibiteurs de corrosions :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydant.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration .
- Etre peu onéreux.

II.7. Techniques d'estimation de la qualité d'un inhibiteur :

- Mesure de perte de masse en fonction du temps.
- Suivi du E de corrosion.
- Evaluation du courant de corrosion_
- Observation de la dureté de la couches formé.
- Stabilité de l'inhibiteur.
- Degré de toxicité.

II.8. Efficacité d'inhibition :

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, l'efficacité d'inhibition ou le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion) [7].

II.9. Classification par domaine d'application :

II.9.1. Inhibition en milieu acide :

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -COOH (carboxyle), -PO₃ (phosphate), et leurs dérivés. La

molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [12].

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

II.9.2. Inhibition en milieu neutre :

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

II.9.3. Inhibition par passivation :

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

II.9.4. Inhibition par précipitation :

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3)_n et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

II.9.5. Inhibition pour circuits de refroidissement :

L'efficacité d'un inhibiteur dépend de nombreux facteurs, telles que les conditions hydrodynamiques, composition chimique de l'eau, température, microstructure de l'alliage, etc. Donc, pour protéger ces circuits on doit faire des essais. En pratique, on utilise le plus souvent des mélanges d'inhibiteurs afin de combiner plusieurs modes de protection [13].

II.9.6. Inhibition en phase gazeuse :

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohexylamine est utilisé pour préserver l'acier [14].

II.9.7. Inhibiteurs pour peintures :

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

- L'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- Le chromate de zinc $ZnCrO_4$.

II.10. Classification par mécanisme réactionnel :**II.10.1. Inhibition par adsorption :**

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal.

Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [15].

II.10.2. Inhibition par passivation :

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique [15].

II.10.3. Inhibition par précipitation :

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [15].

II.10. 4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif :

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [16]. Par exemple, l'ajout d'hydrazine : $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$.

II.11. 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.

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]

II.12. La protection contre la corrosion:**II.12. 1. Protections électriques (active):**

Il s'agit de modifier le comportement électrochimique du milieu corrosif, par l'intermédiaire d'un courant électrique.

- Protection cathodique
 - ✓ Protection par anode sacrificielle

✓ Protection par courant impose

➤ Protection anodique

II.12.2. Protection par revêtements :

Ces revêtements isolent le matériau de l'électrolyte. Ils nécessitent toute une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Ils peuvent être métalliques, non métallique, chimique [10] ;[11].

- Revêtements métalliques,
- Revêtements non métalliques,
- Revêtements chimiques.

II.13. Protection par inhibition:

II.13.1. Propriétés des inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit être :

- ❖ Non toxique
- ❖ Stable et ne subit pas modifications au cours de l'exploitation
- ❖ Efficace à faible concentration.

II.13.2. Structure d'inhibiteurs :

Pour que une espèce chimique quelconque puisse être susceptible d'avoir des caractéristiques inhibiteurs en un milieu corrosif donné, elle doit contenir dans sa structure moléculaire une partie polaire (hydrophile) et une partie non polaire (hydrophobe). La partie polaire d'une structure d'un inhibiteur constituée d'un ou plusieurs hétéroatomes a une paire d'électrons libre tel que oxygène, azote, soufre, phosphore, ...etc. La partie non polaire doit être volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

II.14. Mode d'action d'un inhibiteur :

D'une façon générale un inhibiteur protège la surface d'un métal contre la corrosion par la formation d'une couche protectrice. La nature et la composition de cette couche dépendent du milieu corrosif et du métal à protéger. Généralement l'inhibiteur se lie à la surface de métal par son groupement qui porte l'hétéroatome, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active de métal. Ce phénomène s'applique

surtout dans solution acide [12].

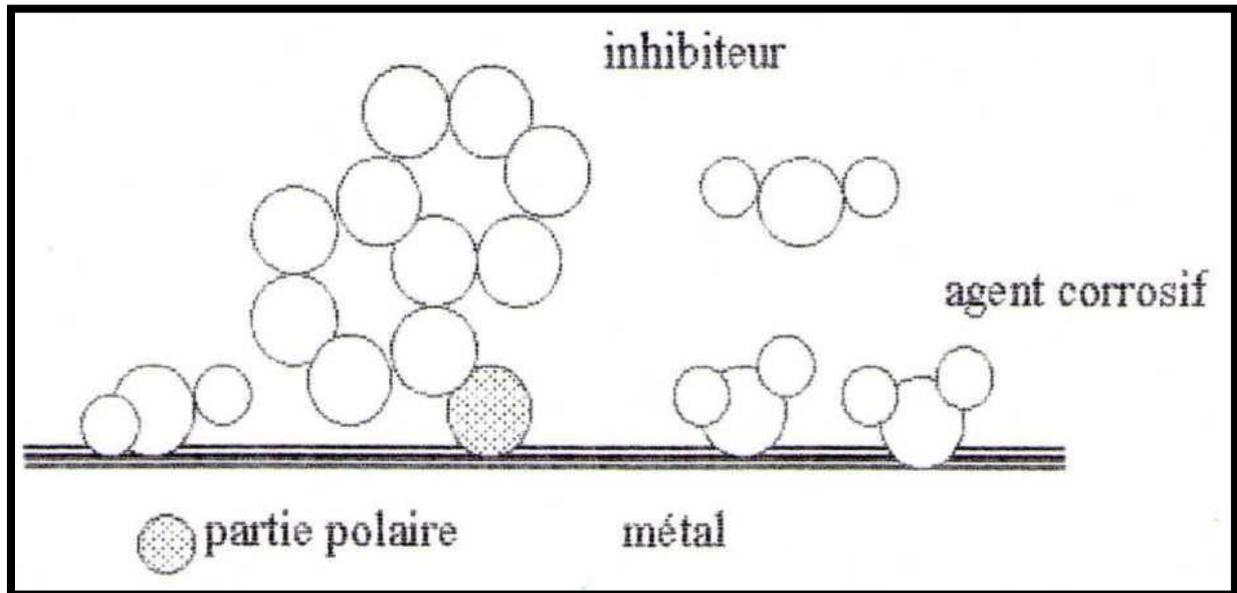


Figure II- 1 : Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse.

Chapitre III

Partie Expérimentale

I. Introduction

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans un milieu corrosif. Ce dernier contient 0.5M de H_2SO_4 . L'étude de l'efficacité du sel phosphonium tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'une pièce d'acier au carbone (X70) en contact avec la solution citée dessus.

II. Méthode la perte de masse

II.1. Principe de la méthode :

Il existe plusieurs techniques de mesure de la corrosion. La plus ancienne et sans doute la plus simple, est la méthode de la perte de poids.

Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après d'un temps d'exposition défini à un milieu corrosif. Elle ne donne pas de renseignements quant au processus de corrosion mais elle permet de juger de l'importance de phénomène.

II.2. Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse

II.2.1. Le milieu corrosif :

Le milieu corrosif est un acide sulfurique de concentration 5%, qui a été préparé à partir de l'acide concentré de la densité et concentration suivants :

$P = (96-98\%) ; (d = 1,84.)$

$$C = \frac{10 \times P \times d}{M}$$

- ✓ P : pourcentage (96-98%)
- ✓ d : la densité (1,84)
- ✓ C : la concentration
- ✓ M : la masse molaire

Pour un litre de H_2SO_4 0.5M donc on aura $C = \frac{10 \times 97 \times 1,84}{98,07} = 18,199 M$

On prépare un litre de milieu corrosif

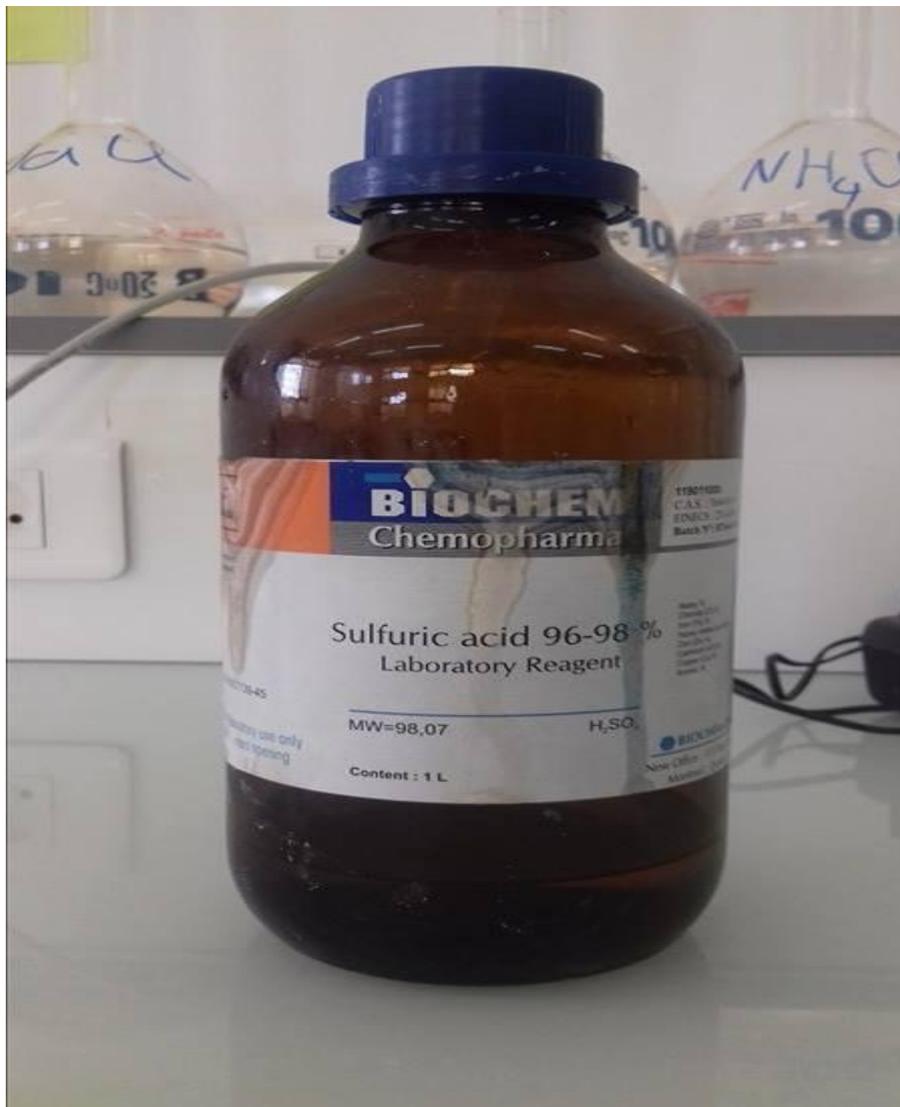
$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_2 = 1\text{L} = 1000\text{ml} ; C_2 = 0.5 \text{ mol/l} ; C_1 = 18.199 ; V_1 = ?$$

Alors :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = 27.47 \text{ ml}$$

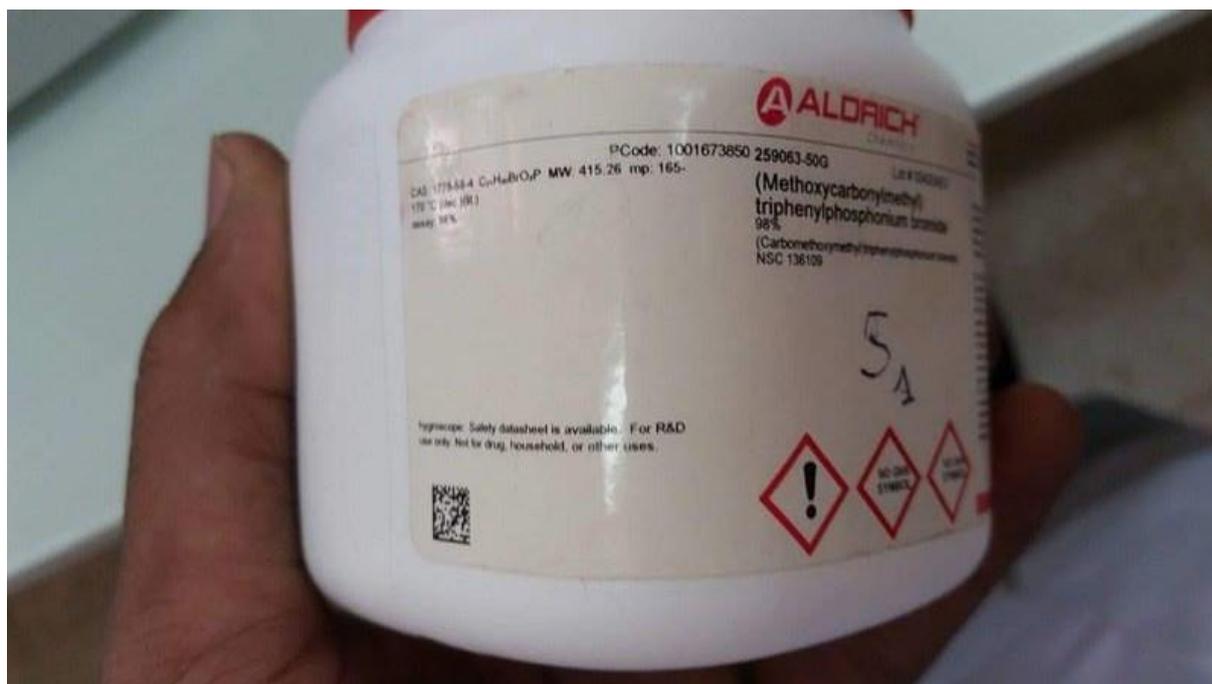
On prend 200 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 27.47 ml de H_2SO_4 de 96-98 % et après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.



II.2.2. Solution avec L'inhibiteur à tester :

L'inhibiteur à tester

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est le triphenylphosphoniumbromide (0ppm, 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 30ppm , 40 ppm,50 ppm, 60 ppm,80 ppm, 100 ppm)



Solution avec l inhibiteur

Pour préparer les précédentes solutions et pour obtenir les concentrations souhaitées on prépare tout d'abord une quantité suffisante de la solution H₂SO₄ + Inhibiteur avec une concentration 100 ppm et après on fait la dilution selon les étapes suivantes :

- ✓ *Pour avoir une solution 100 ppm, on pèse 0,1 g de l'inhibiteur dans une fiole et on remplit cette dernière par la solution corrosive jusqu'atteindre le volume de 1000ml*
- ✓ *Nous avons $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ Tel que*
 - C₁: Concentration 100 ppm*
 - V₁: Volume recherché*
 - C₂: Concentration initiale (0,1 ppm)*
 - V₂: 1000 ml*

Application numérique :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0,1 \times 1000}{100} = 1 \text{ ml}$$

- ✓ On prend 1ml de la fiole et on le met dans une autre fiole et compléter jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ De même on prépare les autres concentrations et on obtient les résultats suivants :
 - ✓ Pour la concentration à 0,5 ppm on aura 5ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 0,8 ppm on aura 8 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 1 ppm on aura 10 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 5 ppm on aura 50 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 10 ppm on aura 100 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 15 ppm on aura 150 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 20 ppm on aura 200 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 25 ppm on aura 250 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
 - ✓ Pour la concentration à 30 ppm on aura 300 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;

- ✓ Pour la concentration à 35 ppm on aura 350 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 40 ppm on aura 400 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 50 ppm on aura 500 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 60 ppm on aura 600 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 80 ppm on aura 800 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml ;
- ✓ Pour la concentration à 100 ppm on aura 1000 ml de la solution à la concentration 100 ppm et on complète le volume de la solution H_2SO_4 0.5M jusqu'au 1000 ml

II.3. L'acier au carbone utilisé :

Les aciers au carbone s'utilisent dans des nombreuses applications étant donné leur très grande disponibilité. les aciers faiblement alliés contiennent moins de 5% de chacun des éléments suivant Cr, Ni, Mo, V.

Les teneurs les plus élevées, déterminent des caractères mécaniques supérieurs. Cependant, lorsque ces teneurs sont inférieures à 2%, elles augmentent leur résistance à la corrosion atmosphérique et aqueuse.

Dans ce travail, nous avons examiné la nuance d'aciers au carbone X70 utilisé à l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone X70 est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.1 Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier X70

	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo
%	0.12	0.015	0.025	0.450	1.700	0.05	0.060	0.060	0.300	0.025	0.300	0.100

II.5. Préparation des échantillons et polissage :

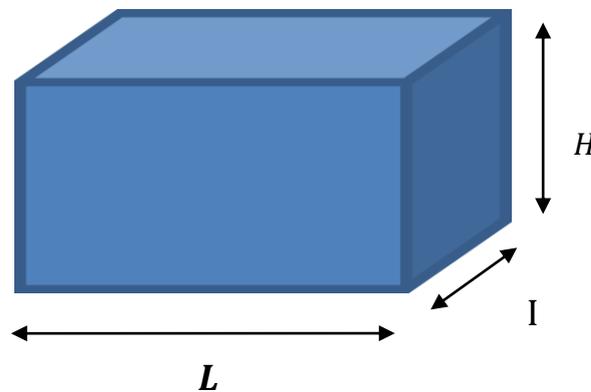
II.5.1. Préparation des échantillons :

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire, de désignation X70 utilisé dans la fabrication des tubes de transport des hydrocarbures et également pour la réalisation des forages. Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés à partir d'un tube, sous forme cubique de différentes dimensions.

II.5.2. Préparation des surfaces :

Puisque la corrosion est un phénomène interraccial 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 d'échantillon a été effectuée en utilisant le matériel suivant :

Une polisseuse mécanique du papier abrasif et l'eau distillée.



II.5.3. Polissage :

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes Granulométries : 400, 600, 800, 1000 et 1200, 1500, 2000 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, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir.

II.5.4. Matériels utilisés:

1. Agitateur magnétique.



Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution, d'éviter la destruction de la double couche électrique et éliminer les réactions secondaires.

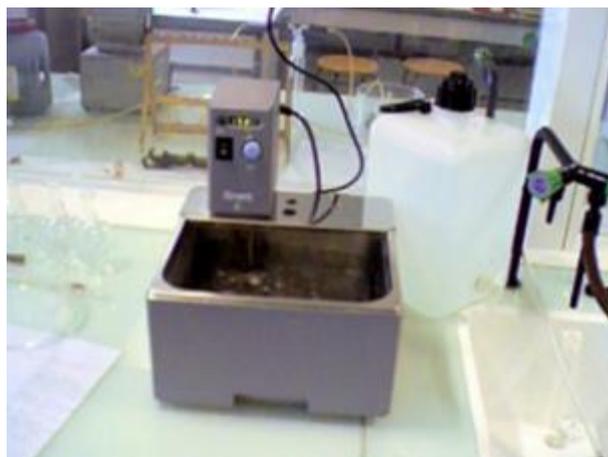
2. Balance électrique.



3. *Fiole jaugée 1000 ml.*



4. *Bain-marie.*



5. *Bécher.*



6. *Spatule.*



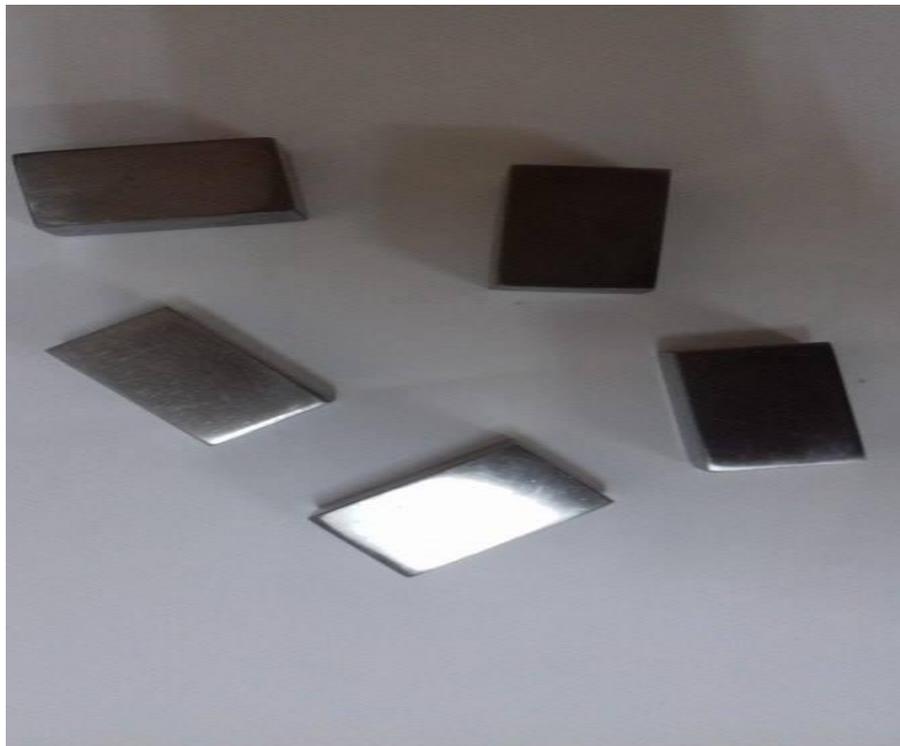
7. Entonnoirs en verre.



8. Eprouvette graduée.



9. Les échantillons en acier au carbone.



12. Bêcher (100ml) et des fils en nylon très mince pour suspension des échantillons.



II.5.5. Mode opératoire:

Après le découpage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées selon deux étapes de traitements. La première, consiste à gratter la couche des précipitées sur la surface de métal (la rouille, les sels, la graisse...), par du papier abrasif à finesse de 300,2000 et cette opération exige de l'eau distillée pour éviter toute élévation brusque de température résulté de frottement, qui implique la modification de la structure des échantillons. La deuxième, consiste de nettoyer les échantillons par l'acétone, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir.

- Pèse le prélèvement de l'échantillon après la masse avant la corrosion nix.
- Mesure les dimensions de l'échantillon L, H, D à qui rendre compte de la surface de l'échantillon, la relation suivante:

$$S = 2 \times (LD + LH + DH) \dots \dots (I-2).$$

Plonge échantillon en milieu corrosif dans un verre ligné suspendu en plastique pour une période d'une heure (toutes les expériences). Et puis retire et lave délicatement avec de l'eau distillée. Puis sèche et enfin pèse le poids et enregistré après la corrosion m_2 .

Les résultats sont représentés dans un tableau avec les renseignements suivants:

- ❖ La valeur de la perte de masse : $Dm = m_1 - m_2 \dots \dots \dots (2). (I-3).$
- ❖ La pourcentage de la perte de masse = $[(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \quad (3). (I-4).$
- ❖ La vitesse de corrosion : $v = (Dm / S.t) \dots \dots \dots (I-5).$

D'où S est la surface de l'échantillon, t est le temps d'immersion.

- ❖ La vitesse de corrosion (Unité (mm/an)) : $V = K.V \dots \dots \dots (I-6).$

D'où: $K = 1123076,92.$

- ❖ Rendement d'Inhibition est calculé à partir de la relation suivante:
- ❖ $R = [(V_0 - V) / V] \times 100 \dots \dots \dots (I-7).$
- ❖ D'où :

V, V_0 La vitesse de corrosion en l'absence et la présence d'inhibiteur de corrosion, respectivement.

III. L'étude de l'efficacité inhibitrice:

III.1. Le temps d'immersion :

Pour déterminer le temps d'immersion on fait les étapes suivantes :

On Prépare 8 échantillons selon les conditions cités dessous (polissage et rinçage)

On prend 8 béchers et les remplir par l'acide H_2SO_4 0.5M, chaque bécher contiens un échantillon pesé avant et après l'imméré dans la solution corrosive de déférents temps d'ordre croissant ; 5 mn ,10 mn, 15 mn, 20 mn, 25 mn, 30 mn,40 mn,60 mn on obtient les résultats suivants :

Tableau III.2 : présentée la déférence de masse en fonction de temps

T mn	5mn	10mn	15mn	20mn	25mn	30mn	40mn	60mn
$M1$ (g)	65,4676	53,3885	56,7776	46,8117	56,2894	58,6475	62,2833	65,4562
$M2$ (g)	65,4161	53,3185	56,7244	46,7601	56,2349	58,5929	62,2283	65,3977
Δm (mg)	0,0515	0,07	0,0532	0,0516	0,0545	0,0546	0,055	0,0585

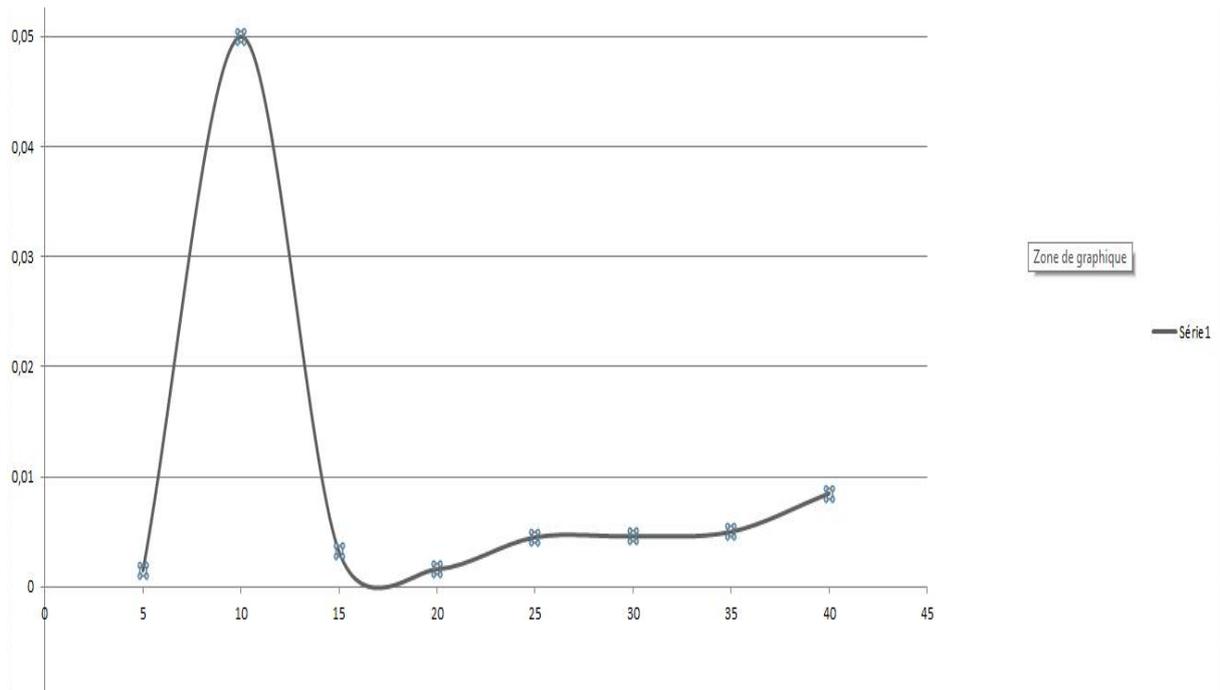


Figure III.1 Courbe présentée la déférence de masse en fonction de temps

Après l'immersion on obtient les résultats suivant :

<i>C(ppm)</i>	<i>m 1 (g)</i>	<i>m 2 (g)</i>	<i>S (mm²)</i>	<i>Delta</i>	<i>Vcorr (mm/)</i>	<i>R (%)</i>
0 ppm	75.9490	75.9310	3012,6311	0.018	14.25	-
1 ppm	75.9365	75.9287	3012,6202	0,015	11.23	65.94712
10 ppm	74.7672	74.7542	2950,0152	0.013	5.902	78.92481
20 ppm	75.2264	75.2139	3008,3384	0,013	5.903	85.17906
30 ppm	76.6884	76.6807	3002.0342	0.0077	5.957	88.90072
40 ppm	76.6065	76.5997	2994,397	0,0125	4.881	89.9747
60 ppm	74.5732	74.5670	2974,672	0,0068	4.356	94.74309
80 ppm	75.1802	75.1735	253101.366	0.0067	6.947	83.05862
100ppm	77.9896	77.9821	3101.2336	0.0075	7.104	81.11407

Tableau III.3 : Vitesse de corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur H₂SO₄ 0.5mol/litre avec différentes concentrations.

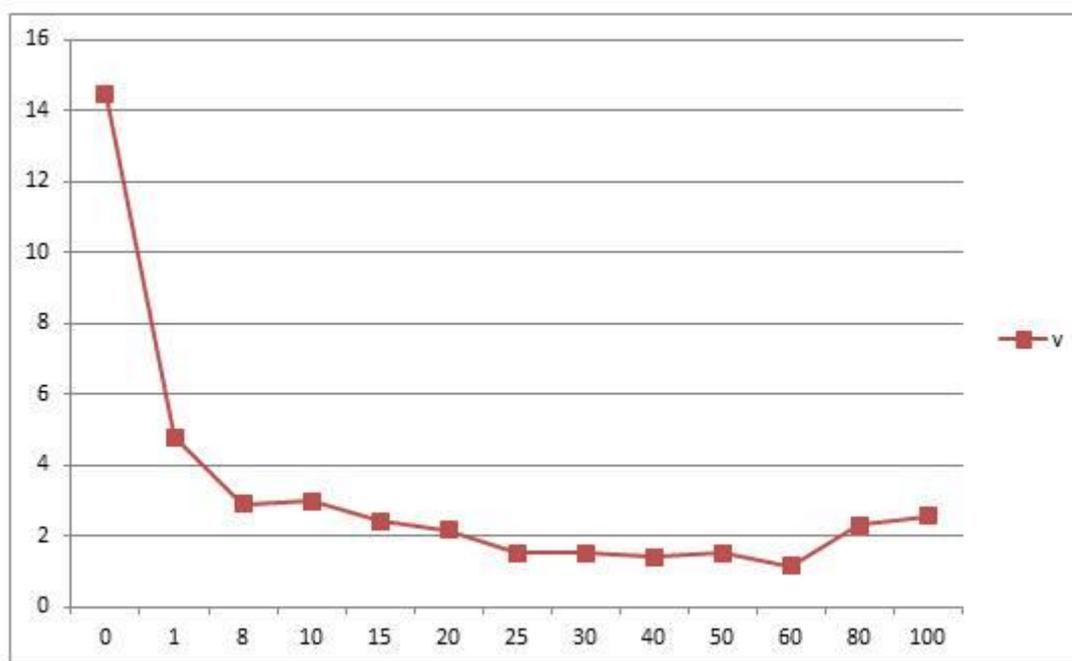


Figure III.2 : Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur H₂SO₄ 0.5mol/litre avec différentes concentrations.

III.2. Interprétation :

D'après la figure III.2 on peut constater que le taux de corrosion de l'échantillon testé dans le milieu agressif en présence de l'inhibiteur **Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide** ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) présente une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à atteindre la vitesse minimale à une concentration de 60 ppm au-delà de cette valeur la vitesse commence à augmenter .

la surface de l'échantillon qui s'expose en contact avec son environnement elle est corrodée mais à la concentration de 60 ppm on observe la formation d'une couche protectrice.

Chapitre IV

*La Spectroscopie D'impédance
Electrochimique*

IV. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de nouveau composé organométallique ((méthoxycarbonylmethyl) triphenylphosphomuibromide) vis-à-vis la corrosion de l'acier X70 dans milieux acides H_2SO_4 0.5M.

L'étude a été faite par la méthode électrochimique au niveau de laboratoire de la faculté de science appliquée de l'université de Ouargla.

IV.1. Equipement et accessoires utilisés :

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure IV.1) constitué par un Potentiostat-Galvanostat PGP 301, permettant de faire les mesures électrochimiques, un micro-ordinateur, avec une interface adéquate, piloté par le logiciel « Volta Master 4 » permettant les traitements des données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et de déterminer les différents paramètres électrochimiques.



Figure IV- 1 : Potentiostat-Galvanostat PGP 301

IV.2. Dispositif expérimentales :

IV.2.1. La cellule :

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure de verre pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, munie de cinq rodages coniques permettant l'introduction des électrodes.



Figure IV- 2 : Cellule électrochimique

IV.2.2. Les électrodes :

Électrode de travail (ET): L'électrode de travail utilisée est X70 découpée en petite plaque cylindrique d'une surface active de 1cm^2 . L'électrode est introduite dans un porte échantillon. L'étanchéité est assurée par un joint de téflon qui délimite une surface active de 1cm^2 . Le contact électrique se fait sur la surface arrière du cylindre.



Figure IV- 3 : Electrode de travail

Électrode de référence (ER): Est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl), constituée par les systèmes $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$. Cette électrode de référence notée (ECS), son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241mV par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.

Électrode auxiliaire ou contre électrodes (CE): Est une plaque de platine polie de 1cm² de surface, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

IV.3. Mode opératoire et conditions de travail :

IV.3.1. Préparation de l'électrode de travail :

Un échantillon d'acier X70 de la composition chimique mentionnée dans le tableau (IV.1) a été utilisé pour préparer l'électrode de travail.

Sa composition chimique a été déterminée au laboratoire ANABIB à Ghardaïa.

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur%	65	2	1	24.5	16.85	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste
($\times 10^{-3}$)														

Tableau IV- 1 : La composition chimique de l'acier X70

Ce matériau (X70) est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz

On utilise l'acier sous forme cylindrique de surface active 1cm²(FigureIV.3).

Un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique sur la surface de travail de l'électrode.

On a utilisé un papier abrasif à finesse de 800, 1000, 1200, 1500 et en fin 2000 μm . En même temps un jet d'eau assure le dégagement de la chaleur pour éviter de gâcher la surface de l'électrode ; Après lavage à l'eau, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillé de nouveau et finalement séché à l'air.

IV.3.2. Les produits utilisés:

	La formule chimique	Degré de Pureté	La densité	La masse molaire	Société de production
Acide sulfurique	H_2SO_4	97 %	1.84 g/ml	98.07 (g/mol)	Merck
Acétone	CH_3OCH_3	Pure	/	46(g/mol)	Merck
L'eau distillée	H_2O	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)	/

Tableau IV- 2 : Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail

préparation de milieu corrosif H_2SO_4 : La solution est un solution de

$C = \frac{10 \times 97 \times 1,84}{98,07} = 18,199 \text{ M } H_2SO_4$ 0.5 obtenu par la dilution de acide concentré à 97% marque organiques avec de l'eau distille.

$$C = \frac{10 \times P \times D}{M}$$

C : concentration de H_2SO_4 .

P :pourcentage de concentration dans la butai commercial.

M : masse molaire.

D : la densité.

$$C_{H_2SO_4} = C = \frac{10 \times 97 \times 1,84}{98,07} = 18,1992 \text{ mol/l}$$

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{1000 \times 0,5}{18,1992} = 27,4737 \text{ ml}$$

IV.4. L' inhibiteur:

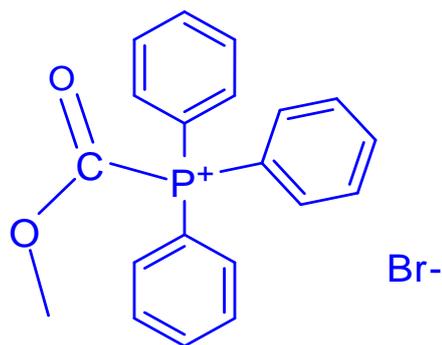
(méthoxy carbonyl methyl) triphenylphosphonium bromide .

La formule générale : $C_{21}H_{20}BrO_2P$

La masse molaire : 415,26 g/mol

IV.4.1 Les inhibiteurs :

methoxycarbonyltriphenylphosphonium bromide
Chemical Formula: $C_{20}H_{18}BrO_2P$
Exact Mass: 400.023
Molecular Weight: 401.233
m/z: 400.02 (100.0%), 402.02 (97.3%), 401.03 (21.9%),
403.02 (21.1%), 402.03 (2.7%), 404.03 (2.2%)
Elemental Analysis: C, 59.87; H, 4.52; Br, 19.91; O, 7.98; P,
7.72



IV.4.2 Choix de la vitesse de balayage:

Après plusieurs essais et d'après des études antérieures, nous avons choisis une vitesse de 20 mV/min, ce qui permet de donner de bons résultats reproductibles sans masquer les phénomènes à étudier.

IV.4.3 Vitesse d'agitation:

Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution, d'éviter la destruction de la double couche électrique et éliminer les réactions secondaires.

IV.4.4 Durée de l'expérience:

Le choix de cette durée se fait en fonction du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel libre plus le temps qu'il faut pour obtenir $i = f(E)$.

IV.4.5 Mesure de potentiel libre:

Les courbes de polarisation sont nécessaires pour la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion d'échantillon pendant une durée de 30 min le cas de H_2SO_4 0.5M. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

IV.4.6 Courbes de polarisation:

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à -800 mV/ECS jusqu'à -200 mV/ECS. Courant maximal :

+25 mA/ minimal : -25 mA

IV.4.7 Manipulation des expériences:

Après l'adaptation des conditions expérimentales sur le micro-ordinateur, et la préparation de l'électrode de travail, on verse la solution dans la cellule électrochimique, l'expérience démarre et l'appareil commence à tracer la courbe $E = f(t)$ suivie par la courbe $i = f(E)$, à la fin on trace la droite de Tafel $\log|i| = E$.

IV.4.8 Calcul de la vitesse de corrosion:

La vitesse a été calculée à partir de i_{corr} et l'équivalent gramme du fer en appliquant l'équation (1):

$$V_{\text{corr}} (\text{mm/an}) = \left[\frac{i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2) \times \text{Me}(\text{g})}{D(\text{g/cm}^3)} \right] \times 3270 \dots \dots \dots (1)$$

IV.4.9 Température des réactions:

Toutes les réactions à été effectués à une température entre 27 et 30°C.

IV.5. Méthode électrochimique « Potentionstat-Galvanostat » :**Vitesse d'agitation:**

Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution, d'éviter la destruction de la double couche électrique et éliminer les réactions secondaires.

Durée de l'expérience:

Le choix de cette durée se fait en fonction du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel libre plus le temps qu'il faut pour obtenir $i = f(E)$.

Mesure de potentiel libre:

Les courbes de polarisation sont nécessaires pour la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion d'échantillon pendant une durée de 60 min le cas de H_2SO_4 0.5M. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Courbes de polarisation:

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à (-800 mV/ECS-200mV/ECS).

Manipulation des expériences:

A prés l'adaptation des conditions expérimentales sur le micro-ordinateur, et la préparation de l'électrode de travail, on verse la solution dans la cellule électrochimique, l'expérience démarre et l'appareil commence à tracer la courbe $E = f(t)$ suivie par la courbe $i = f(E)$, à la fin on trace la droite de Tafel $\log | i | = E$.

Calcul de la vitesse de corrosion:

La vitesse a été calculée à partir d' i_{corr} et l'équivalent gramme du fer en appliquant l'équation (1):

$$V_{\text{corr}} (\text{mm/an}) = \left[\frac{i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2) \times \text{Me}(\text{g})}{D(\text{g/cm}^3)} \right] \times 3270$$

Par l'intermédiaire de logiciel Voltmaster 4.

$$3270 = 0.01 \times [1\text{an}(\text{en secondes}) / 96497.8]$$

1 Faraday= 96497.8 Coulombs.

Température des réactions:

Toutes les réactions à été effectués à une température entre 25°C.

Au début de l'étude électrochimique qu'on a effectué, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif H_2SO_4 0.5M dans le but de déterminer le temps de stabilité qui est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante .

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe $E=f(t)$, dont on a trouvé que le potentiel se stabilise après 60 min c'est-à-dire que le temps d'immersion fixé pour chaque expérience est de 60 min.

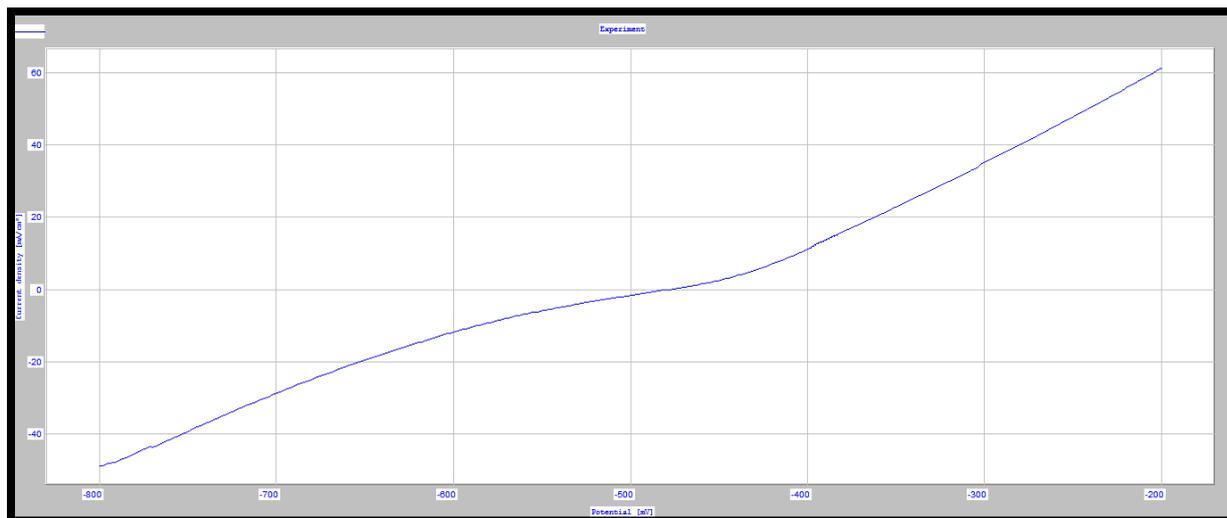


Figure IV- 4 : La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de $H_2 SO_4$ 0.5M

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe $i=f(E)$ (Figure IV.1), dont on a trouvé que le domaine de potentiel allant de -800mV/ECS à -200mV/ECS avec une vitesse de balayage de 30mV/min.

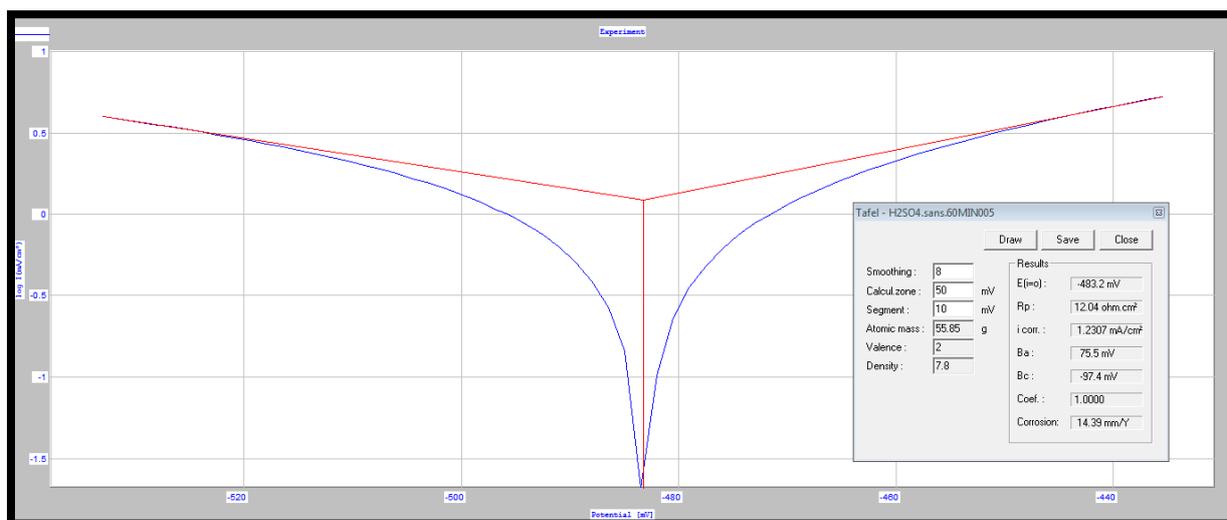


Figure IV- 5 : droites de Tafel obtenues sans inhibiteur.

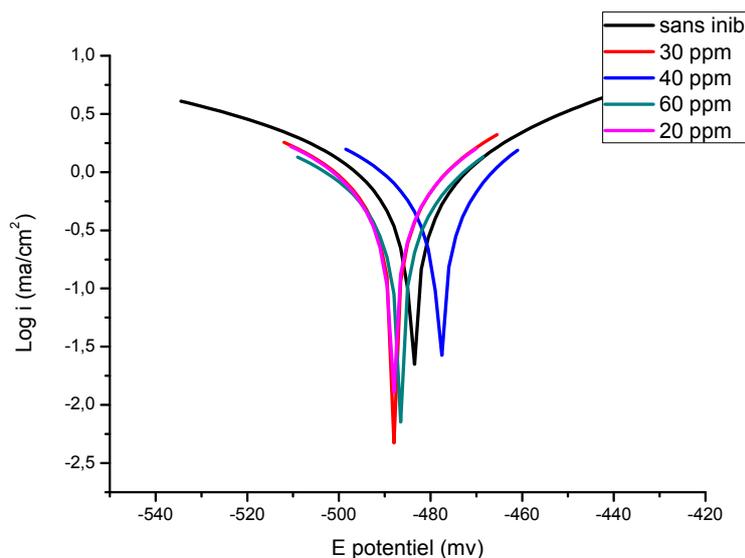


Figure IV- 6 : la superposition des courbes de Tafel.

Les résultants des tests électrochimiques sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau IV- 3 : Paramètres relatifs à l'acier au carbone X70 en présence de l'inhibiteur.

H ₂ SO ₄ 0.5M	Rp (ohm.c)	IE% (Rp)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm)	IE% (ico)	Vcorr (mm/)	R%	β_a (m)	β_c (m)
0ppm	12.02	-	-483.8	1.2188	-	14.25	-	75.0	-96.4
20ppm	12.55	4,223	-484.0	0.5047	58.59	5.903	58.57	37.0	-42.4
30PPM	12.21	1,556	-487.9	0.5093	58.21	5.957	58.20	35.4	-42.5
40ppm	12.03	0,083	-477.8	0.4174	65.75	4.881	65.75	26.3	-34.4
60ppm	15.13	20,555	-486.6	0.3725	69.44	4.356	69.43	29.8	-38.8

- ✓ Les valeurs de Rp, E_{corr}, V_{corr}, β_a et β_c sont extraites a partir des courbes de Tafel.
- ✓ Les valeurs de IE%(Rp), IE% (i_{corr}) et R% sont calculées a partir des équations suivantes:

$$R\% = [1 - (V_{corr} / V^0_{corr})] \times 100$$

$$IE \% (i_{corr}) = [1 - (i_{corr} / i^0_{corr})] \times 100$$

$$IE \% (Rp) = [1 - (Rp^0 / Rp)] \times 100$$

Où:

- ✓ i_{corr} et i_{corr}^0 sont les densités du courant de corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- ✓ V_{corr} et V_{corr}^0 sont les vitesses de la corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- ✓ R_p et R_p^0 sont les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Dans les concentrations (40PPM) on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).
- Dans les concentrations (60.30.20PPM) on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 60ppm, (R=69.43%).

IV.5.1 Etude Isothermes d'adsorption :

Tableau IV- 4 : Les valeurs les plus importantes de TPB dans H₂SO₄ 0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption.

C(ppm)	I _{corro}	θ	c/ θ	Log(θ/c)	Log($\theta/(1-\theta)c$)
0ppm	1.2188	-	-	-	-
20ppm	0.5047	0,58590417	34,1352751	-1,53320	1,45175573
30ppm	0.5093	0,58212996	51,5348841	-1,71210	1,62109997
40ppm	0.4174	0,657532	60,8335412	-1,78414	1,88535689
60ppm	0.3725	0,69437151	86,4090752	-1,93656	2,13454931

La fraction θ a été calculée à partir de l'équation: $\theta = [1 - (i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}^0)]$

Pour tous les produits testés, les valeurs du taux de recouvrement θ , sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption.

Langmuir :

$$C/\theta = KC$$

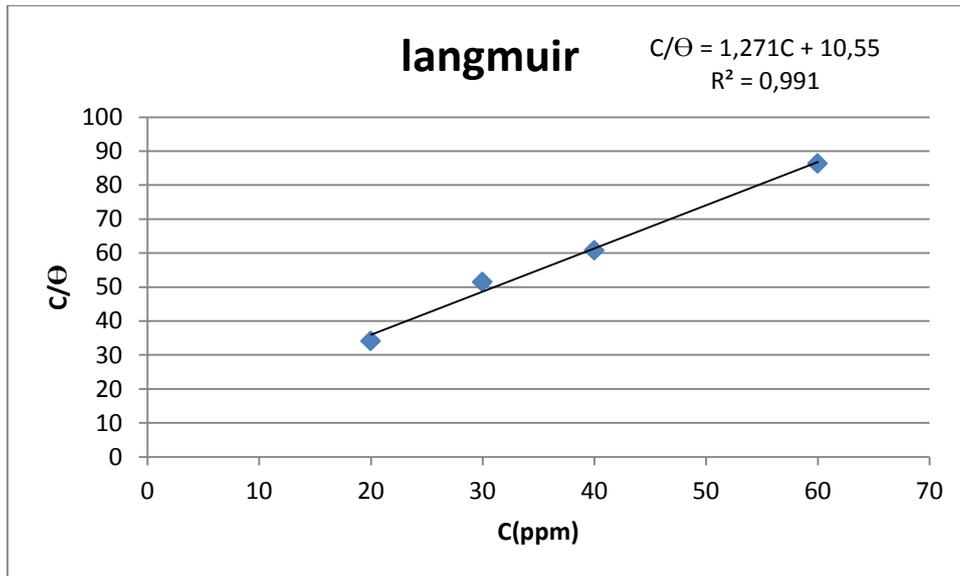


Figure IV- 7 : isotherme de Langmuir de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H₂SO₄.

Temkin :

$$\log(\theta/c) = \log k - g\theta$$

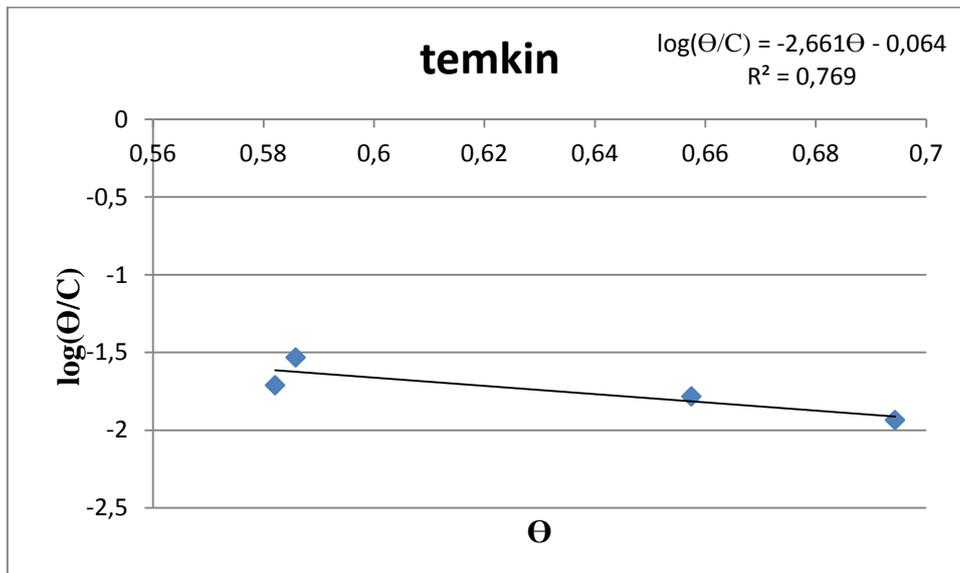


Figure IV- 8 : isotherme de Temkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H₂SO₄

Frumkin :

$$\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = \log k + g\theta$$

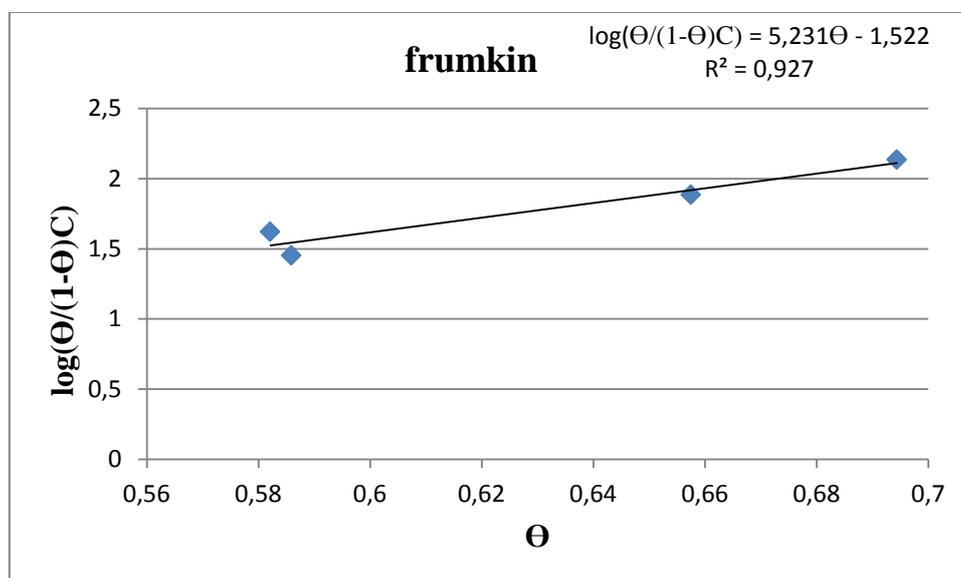


Figure IV- 9 : isotherme de Frumkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans un solution H₂SO₄.

IV.5.2.Résultats:

Le déplacement anodique des courbes montre que **TPB** est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur anodique.

Le déplacement cathodique des courbes montre que **TPB** est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc se comporte comme un inhibiteur cathodique.

le produit dans le milieu obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

courbes de $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ sont de droite d'équation générale $C/\theta = gc + 1/k$

où g et k sont des constantes respectivement la pente de droite qui signifie les interactions entre les adsorbats et l'inverse de l'ordonnée à l'origine qui traduit la constante d'équilibre adsorption/ désorption. Cela montre que l'adsorption du **TPB** sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

TPB : on a trouvé $k=39361.1375\text{mM}^{-1}$ et $g= 1.271$.

g_{TPB} est supérieurs à l'unité (>1), ceci indique une répulsion ou attraction des molécules adjacentes adsorbées de TPB entre elles.

A partir de ces résultats, on peut dire que l'inhibiteur ont été chimiquement adsorbés à

IV.6.Méthode électrochimique «Spectroscopie d'impédance électrochimique» :

Selon la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la figure 6.1 nous permettre de déterminer la fréquence f et la résistance de transfert de charge R_t et la résistance électrolyte R_e .

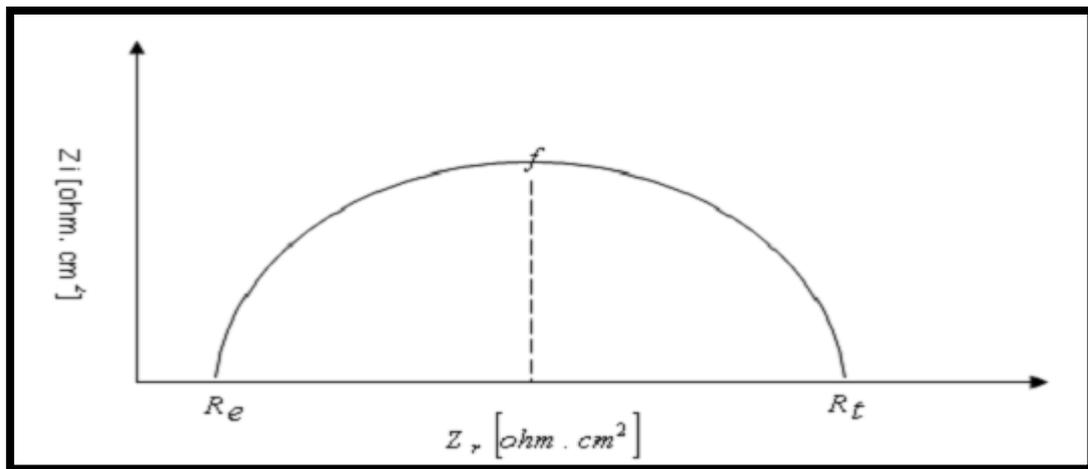


Figure IV- 10 : Diagramme de Nyquist

Détermination de la résistance de transfert de charge:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des abscisses ; ou elle est calculée à partir de la différence d'impédances haute et basse fréquence sur l'axe du réel.

Détermination de la résistance de l'électrolyte:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des ordonnées.

Détermination de la fréquence f :

C'est la valeur maximum du digramme $Z_i = f(Z_r)$.

Tableau IV- 5 : Les paramètres d'impédance d'un électrode XC70 dans un solution H_2SO_4 0.5M

	R_{CT} (ohm)	$Z_{R\ max}$ (ohm.cm ²)	$Z_{i\ max}$ (ohm.cm ²)	$F_{\ max}$ (Hz)	C (μ F)
H₂SO₄	7.521	10.98	3.342	63.39	334.3
20PPM	9.167	12.44	4.0158	40	434.0
30PPM	9.687	3.278	4.3068	40	410.7
40PPM	8.897	11.66	3.849	40	447.1
60PPM	11.81	15.17	5.1993	31.6460	425.7

en absence et en présence de 20-60 ppm de TPB.

R_{CT} : la résistance de la solution (ohm)

$Z_{R\ max}$: L'impédance real,

$Z_{i\ max}$: l'impédance imaginaire,

$F_{\ max}$: la fréquence

C : la capacité

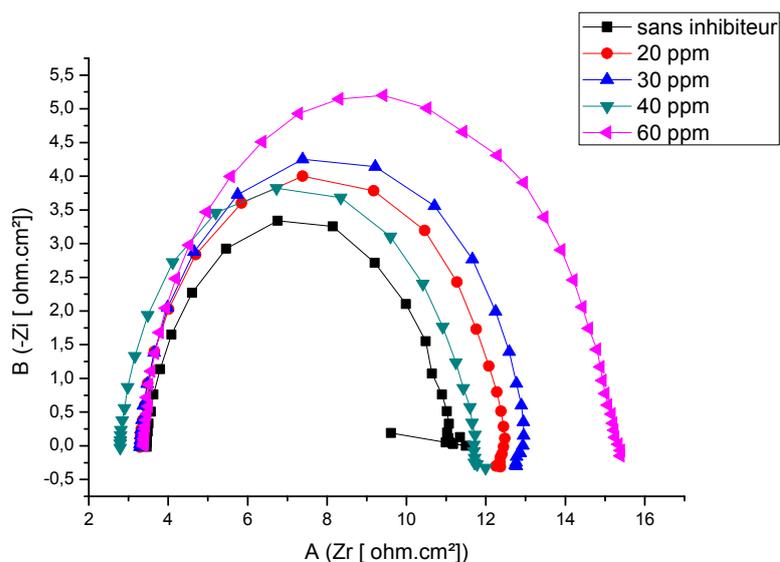


Figure IV- 11 : Courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de 20-60 ppm de TPB

IV.6.1. Etude Isothermes d'adsorption :

Tableau(IV.6):

Tableau IV- 6 : Etude de l'isotherme de TPB

	c/θ	R%	θ	$\text{Log}(\theta/c)$	$\text{Log}(\theta/(1-\theta)c)$
20ppm	67,0611831	22,9723502	0,29823512	-1,82647	0,92940
30ppm	131,269635	18,6023862	0,22853724	-2,11816	0,94876
40ppm	118,546098	25,2292552	0,33742148	-2,07389	1,30900
60ppm	219,452954	21,4705191	0,27340712	-2,34134	1,35367

$$\theta = [1 - (C_{dl}/C^0_{dl})]$$

Langmuir :

$$C/\theta = KC$$

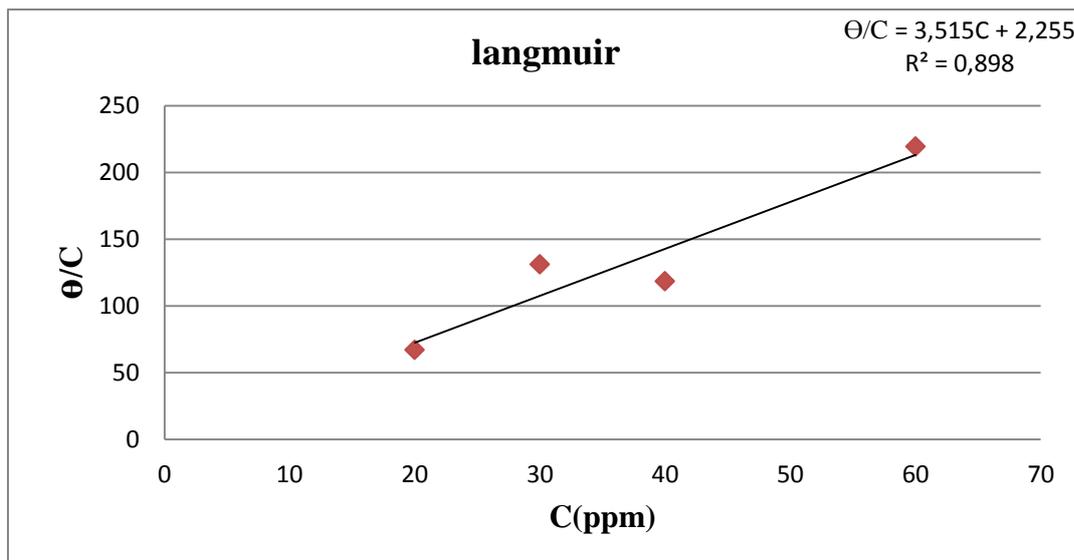


Figure IV- 12: isotherme de Langmuir de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode

Temkin :

$$\log(\theta/c) = \log k - g\theta$$

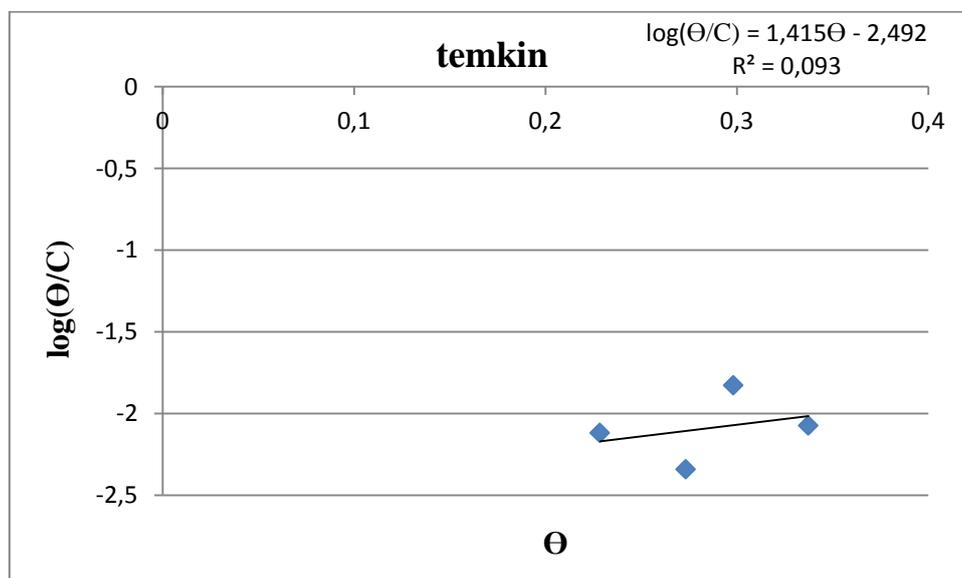


Figure IV- 13 : isotherme de Temkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans une solution H₂SO₄ 0.5M.

Frumkin :

$$\text{Log}(\theta/(1-\theta)c) = \log k + g\theta$$

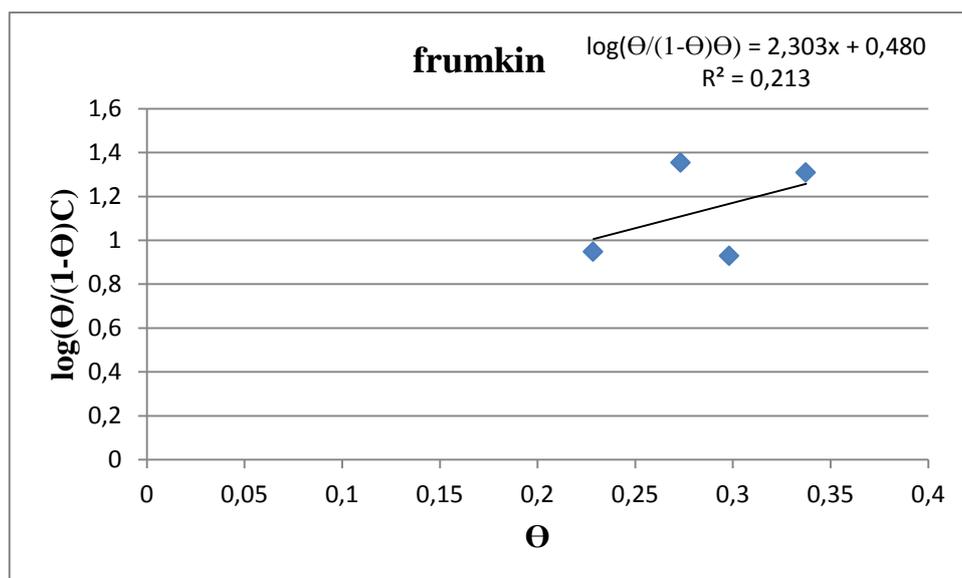


Figure IV- 14 : isotherme de Frumkin de l'adsorption de TPB sur la surface d'électrode XC70 dans une solution H_2SO_4 0.5M.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi l'efficacité inhibitrice de la composé MCTP Br utilisée comme un inhibiteur sur la corrosion de l'acier au carboné X70.

Le **Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide** ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) étude à été réalisée dans le milieu: H_2SO_4 0.5M.

Les résultats obtenus par ces méthodes la perte de masse et étude électrochimique, montrent que ces composés formé une couche protectrice sur la surface de l'acier X70. Une diminution du courant de corrosion est constatée juste après l'ajout de quantités très faibles de ces composés et par conséquent.

Les mesures ont été réalisées par la méthode électrochimique; spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les courbes de Nyquist montré les paramètres d'impédance d'un électrode X70 dans un solution H_2SO_4 (0.5M) en absence et présence de (01-80)ppm de MCTP Br indiquant que ce sont essentiellement un processus de transfert de charge.

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques tel que la résistance de transfert de charge, la capacité de la double couche et la fréquence maximale à partir d'élément de temps. Le composé MCTP Br (44.49% à 80ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu H_2SO_4 0.5M.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] :H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujda.
- [2] : GUETTOUCH SAMIRA, Mémoire de Magister "Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion" (2003).Université d' Ouargla.
- [3] :R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [4] : Vu quang kinh. Corrosion et protection des matériaux métalliques coopération avec le vietnam.
- [5] : D. Landot , Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [6] : D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition: 1.03.4278.2004. Pages (6-7)
- [7] : K. ROUIBAH, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", (2003).
- [8] : S. BENZAADA. Corrosion
- [9] : Raymond Desjardins. Le traitement des eaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal ,2e édition.
- [10] : Siham KHERRAF, mémoire de magister "comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs", (2008). Université de Skikda.
- [11] : Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".

Références bibliographiques

- [12] : C. DEFONTAINE," Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré", Journée thématique du 24 mars 2011.
- [13] : Soraya KHIRECHE, mémoire de magister "Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl". Université de Tizi ouzou.
- [14] : K.CHAOUICHE, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse"(2010). Université de Ouargla.
- [15] : N.MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et sont sel dérive dans le milieu H₂SO₄" (2011). Université d'Ouargla.
- [16]/ [1] BENAICHA Maamar , MESSAIAHMEB Yakoub, (2012 / 2013) Etude l'effet inhibitrice de (N- mésitylimidazole) contre la corrosion d'acier (xc 70) dans un milieu acide (H₂SO₄ 0.5 M) par la méthode de dosage volumétrique ; Mémoire de Master, UNIVERSITE KASDI MERBEH OUARGLA .
- [17]/[2] MANSOURI KHALED 2009, l'inhibition de la corrosion par ion Dithiolylium Synthétisés magister , UNIVERSITE KASDI MERBEH OUARGLA.
- [18]/[7] Hadjer Amraoui , Harrouz Keltoum ; (2009) Etude d'inhibition de la corrosion d'un acier X₅₂ par 1,3,7 triméthylxanthine dans un milieu acide ; Mémoire de master, UNIVERSITE KASDI MERBEH OUARGLA .
- [19]/ [10] JOSEPH F.BOSICH, « prévention de la corrosion », 1977.
- [20]/[11] JOHN C.SCULLY, corrosion protection, principes fondamentaux, paris 1995.
- [21]/[12] TOUHAMI Lanez la corrosion et protection contre la corrosion université d'ouargla 2001/2002