

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :

N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : Génie des procédés

Spécialité : *Génie chimique*

Par : *KAMASSI HEYTHEM*

Thème

**Etude l'efficacité de propyltriphenylphosphonium bromide 98%
contre la corrosion de l'acier X60 dans un milieu d'acide sulfurique
(H₂SO₄) 1M**

Soutenu publiquement le 22/06/2019

Devant le jury :

- M. Agoune	MCA	Ghardaïa	examineur
- Melle. Trabelssi	MCA	Ghardaïa	examineur
- Melle. Raache	MCA	Ghardaïa	examineur
- M. Khaled mansouri	MCB	Ghardaïa	encadreur

Année universitaire 2018/2019

Remerciement

Je présente ma grand remerciement au le M. professeur le directeur (BELKHIR DADAMOUSA) de l'université du Ghardaïa.

Je présente ainsi mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon encadreur le Dr. Khaled mansouri, pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail. Ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigé durant toute la période de préparation de ce travail.

Je remercie également M. Abdellah kemassi pour les conseils et l'aides dans ce travail, ainsi que je tien mes remerciement au personnel des laboratoires et responsables de laboratoire M^{elle}. Derbali.

Je tiens remercier également les jurys

Sans oublier de présenter mes remerciements à : ma famille, haizia, mes enseignants et toutes mes amis.



Dédicaces

Je dédie modestement ce travail à :

Ma mère et mon père qui me sont très chers.

Mes sœurs et mon frère Mohammed Riad.

Toute la famille, ainsi que tous mes oncles, tantes, cousins et cousines.

Tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique.

Ainsi tous mes amis surtout M. Ayoub Bennay, Akkader Kchired, Hamza Bedda, Akram Meftah, Tayeb Behaz, Naimi Bedjadj, Soufiane Rcioui, Hamid Dahi.

Heythem

Résumer

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

Considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation.

Les inhibiteurs c'est un grand domaine soit dans l'industrie, soit dans l'alimentaire.

L'utilisation des inhibiteurs sur les métaux, c'est la méthode la plus pratique pour la protection contre la corrosion, et en particulièrement dans les milieux acides.

Nous utilisons dans ce travail le propyltriphenylephosphonium bromide 98% (PB 98%) sur l'acier X60 dans un milieu d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1M.

Dans cette étude, nous obtenus la vitesse de corrosion par la méthode classique (perte de masse), et Les résultats obtenus par cette méthode c'est que :

Le bon résultat est à l'intervalle de [60, 80, 100], le rendement est augmenté (99.35%, 99.49%, 99.67%) respectivement.

Les mots clés : corrosion, électrochimique, inhibiteur, vitesse de corrosion.

يعرف التآكل بأنه التفاعل الفيزيائي الكيميائي بين المعدن و البيئة المحيطة به، مما يؤدي إلى تغيرات في خصائص المعدن و غالبا ما يحدث تدهور وظيفي للمعدن نفسه.

تعتبر هذه الظاهرة بأنها ليست سوى رجوع المعادن والسبائك إلى حالتها الطبيعية من المعادن، في أي حال مهما كان التعريف فإن التآكل هو التدهور.

المنشطات هي مجال واسع سواء في الصناعة أو في التغذية، استخدام المنشطات على المعادن هي الطريقة الأكثر تطبيقا للحماية من

هذا العمل، استخدمنا بروبييل ثلاثي فينيل الفوسفونيوم البروميد % 98 على سبيكة ال X60 في وسط حمض الكبريت
(H_2SO_4) 1 M.

النتيجة الجيدة هي في التراكيز التالية 60 80 100 يزيد 29.89 47.90 63.02 %

الكلمات المفتاحية : التآكل، الكيمياء الكهربائية، المنشطات، سرعة التآكل .

Abstract

Corrosion is defined as the physicochemical interaction between a metal and its surrounding environment leading to changes in the properties of the metal and often a functional degradation of the metal itself.

Consider that this phenomenon is none other than the return of metals and alloys to their natural states of ores. In any case whatever the definition adopted, corrosion is degradation.

Inhibitors are a big area either in industry or in food.

The uses of inhibitors on metals are the most practical method for protection against corrosion, especially in acidic environments.

In this work, we use propyltriphenylphosphonium bromide (98% PB) on X60 steel medium to the sulfuric acid (H₂SO₄) 1M.

In this study, we obtained the speed of corrosion by the classical method (mass loss), and the results obtained by this method is that:

The good result is at the interval of [60, 80,100], the yield is increased (29.89, 47.90, 63.02) respectively.

Key words: corrosion, electrochemical, inhibitor, speed of corrosion.

Liste de tableaux

Tableau	Page
Chapitre I	
Tableau I.I : série galvanique de quelques métaux et alliages dans l'eau de mère	07
Tableau I.II : classification des facteurs de corrosion	15
Chapitre III	
Tableau III.I : matières et matériels de l'expérience.	37
Tableau III.II : inhibiteur étudiée (PB 98%).	38
Tableau III.III : volume nécessaire de MI pour chaque concentration ppm	40
Chapitre IV	
Tableau IV.I : mesure d'acier X60 dans cette expérience	42
Tableau IV.II : résultat de la vitesse dans cette expérience	43
Tableau IV.III : résultat de rondement de la corrosion	43

Liste des figures

Figure	Page
Chapitre I	
Figure I.1 : corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur	5
Figure I.II : corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-p et le tube en cuivre	6
Figure I.III : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	7
Figure I.IV : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18-Ni10	10
Figure I.V : corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau	11
Figure I.VI : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton	13
Figure I.VII : corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau	14
Figure I.VIII : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux	14
Figure I.IX. Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse	26
Figure I.X : Influence de la température sur le taux de corrosion	29
Figure I.XI : Influence du pH sur la vitesse de corrosion	29
Chapitre II	
Figure II.I : Le dispositif utilisé :- (A) schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.- (B) détail de la cellule électrochimique du laboratoire. - (C) vue d'ensemble de l'expérimentation multivoies incluant le potentiostat et l'ordinateur.	32
Figure II.II : Détermination de la résistance de polarisation.	33
Figure II.III : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.	34

Figure II.IV : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	35
Figure II.V : Schéma d'une fonction de transfert.	36
Chapitre III	
Figure III.I : acier X60 Avant le polissage	38
Figure III.II : acier X60 Après le polissage	38
Figure III.III : inhibiteur étudiée (PB 98%)	39
Figure III.IV : plonge l'acier X60 dans le MI	40
Chapitre IV	
Figure IV.I : figure de tableau de la vitesse pour chaque concentration	44
Figure IV.II : diagramme de la vitesse en fonction de concentration	44

Liste d'abréviations explicitées

PH	potentiel d'hydrogène
V_{corr}	vitesse de corrosion
$V_{\text{corr inh}}$	vitesse de corrosion après l'utilisation inhibiteur
T	température
T	temps
R_t	résistance
R_e	rondement
F	constante de faraday 96500 c
ΔG	L'enthalpie libre
ΔG°	L'enthalpie libre standard
μ	L'enthalpie libre partielle
W_e	le travail électrique
I_{corr}	courant de corrosion
$E_{\text{rév}}$	potentiel réversible
E°	potentiel standard
S	la surface
H	hauteur
D	diamètre
L	langueur
C	concentration
C ppm	la concentration de particule par million (mg/kg)
V	volume
PB98%	propyltriphenylphosphonium bromide 98%
MI	milieu inhibitrice

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Résumer	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations explicitation	
Sommaire	
Introduction General	1
Chapitre I : Etude bibliographique.	
Introduction	2
I : Définition de la corrosion.	2
II. : Différent types de corrosion.	2
II.I : corrosion chimique.	2
II.II : corrosion électrochimique.	3
II.III : Corrosion biochimique.	4
III : Différent forme de corrosion.	5
III.I : corrosion généralisée.	5
III.II : corrosion localisée.	6
III.II.I : corrosion galvanique	6
III.II.II : corrosion caverneuse	8
III.II.III : corrosion par pique	9
III.II.IV : corrosion intergranulaire (CIG)	11
III.II.V : corrosion sélective	12
III.II.VI : corrosion érosion	13
III.II.VII : corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C)	14
IV : les Facteurs de corrosion	15
IV.I : Classification Les facteurs de corrosion	15
IV.II : Facteur accélérateur de corrosion	16
IV.II.I : La résistivité	16
IV.II.II : La dureté	16

IV. II.III. La présence d'anions	16
IV.II.IV. A. Influence des ions chlorurent	16
IV.II. V. B. Influence d'ions sulfates	16
IV.II.VI. Eléments indésirables	16
IV.II. VII. Le pH du milieu	17
IV.II. VIII. La température	17
IV.II. IX. La présence de bactéries	18
IV.II.X. La pression	18
IV.II. XI. Vitesse d'écoulement	18
V : Aspect thermodynamique de la corrosion	18
VI : Aspect cinétique	19
VI.I : potentiel standard d'une réaction Ox/Red	19
VI.II : potentiel standard d'une électrode	20
VII : Moyens de lutte contre la corrosion	20
VII.I : protection par revêtement	20
VII.II : protection par électrochimique	21
VIII : Généralité d'inhibiteur de la corrosion	21
VIII.I : définition	21
VIII.II : les classes d'inhibiteurs de la corrosion	22
VIII.II.I : selon la formulation des produits	22
VIII.II.I.I : inhibiteur organique	22
VIII.II.I.II : inhibiteur minéraux	23
VIII.II.I.III : inhibiteur passivant	23
IX : le mécanisme d'action électrochimique	24
IX.I : Les inhibiteurs anodiques	24
IX.II : Les inhibiteurs cathodiques	24
IX.III : Les inhibiteurs mixtes	24
X : le mécanisme d'action interfaciale	25
X.I : Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :	25
X.II : formation d'un film intégrant les produits les produits de dissolution du substrat :	25
XI : Mode d'action d'un inhibiteur	26
XII : Selon le domaine d'application	26

XII.I : Inhibition en milieu acide	27
XII.II : Inhibition en milieu neutre	27
XII.III : Inhibition par passivation	27
XII.IV : Inhibition par précipitation	27
XII.V : Inhibition pour circuits de refroidissement	28
XII.VI : Inhibition en phase gazeuse	28
XII.VII : Inhibiteurs pour peintures	28
XIII: Facteurs influents sur le taux de corrosion	28
XIII.I : La température :	28
XIII.II : Les sels contenus dans la solution	29
XIII.III : Influence du pH	29
XIII.IV : Influence de la teneur en CO ₂	29
Chapitre II : méthode expérimental.	
I : Introduction	31
II : perte de masse	31
III : méthode électrochimique	31
III.I : stationnaire	31
III.II : suivi du potentiel en circuit ouvert	31
III.III : courbe de polarisation	31
III.IV : résistance de polarisation	33
IV : méthode de Tafel	34
V : la spectroscopie d'impédance électrochimique :	35
Chapitre III : Aspect expérimental	
I : Introduction	36
II: Méthode	36
III: Matière et matériels	36
IV : préparation d'échantillons	37
IV.I : polissage les aciers X60	37
IV.II : préparer le milieu corrosif	38
IV.III : composer utilise comme un inhibiteur	38
IV.IV : préparer le milieu inhibiteur	39
IV.V : préparation les concentrations (ppm) du milieu inhibiteur 100 ppm :	39
Chapitre IV : Résultat et discussion	

I : introduction	41
II : résultat et discussion	41
II.I : Calcule le volume nécessaire de l'H ₂ SO ₄	41
II.II : Calcule vitesse de corrosion	42
II.III : calculer le rendement	42
Conclusion générale	46
Référence Bibliographie	47
Annexes	

Introduction Générale

Introduction Générale

Dans notre vie quotidienne, nous utilisons l'eau potable beaucoup plus, et ce l'eau est circuler dans les canaux à la profondeur de terre. Mais il y a un problème ou un risque sur ces canaux qui il est la corrosion des métaux.

Le problème de corrosion est un phénomène vaste, par exemple, il existe soit dans les canaux de l'eau ou pétrolière, soit en aux installations pétrolière aussi et les appareilles ou dans les bâtiments.

C'est pour ça nous avons décidé étudié cette phénomène pour obtenir une solution.

Le travail se structuré en quatre chapitre, et en chaque chapitre il y a des parties.

Dans la première partie de chapitre 01 a étudiée la bibliographique sur la corrosion, la définition, les défèrent types, forme de la corrosion et les facteurs.

En deuxième partie, nous traitons la cinétique et thermodynamique de la corrosion, et les moyens de lutte contre la corrosion dans la troisième partie.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié la généralité d'inhibiteur de la corrosion qui constitué a les classes des inhibiteur.

La deuxième chapitre, on exprimer sur les défèrent méthodes pour calculer la vitesse de corrosion par, méthode classique, électrochimique, électrochimique stationnaire, courbe de polarisation, la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La troisième chapitre nous avons appliqué la méthode classique (perte de masse), et définie chaque partie étape par étape.

On rassembler et commenter sur la partie expérimentale dans le dernier chapitre.

Le résultat de cette expérience nous avons résumé dans une conclusion.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction :

Le phénomène de corrosion est existé dans la vie de l'humaines, la corrosion est un contact entre un métal et son environnant (liquide ou gazeux) et le problème de corrosion n'est pas seule mode, il y a plusieurs des modes et formes, il existé en les métaux et en le béton aussi, il caractérisé par une vitesse de dégradation la matière en fonction de temps et la concentration, PH de milieu environnant

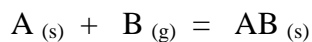
Pour diminué ou éviter la corrosion des métaux, il faut utiliser des matières comme lutte contre la corrosion qu'il s'appelle « les inhibiteurs », et il y a défèrent types et formes de l'inhibiteurs et le domaine d'application que l'objectif des inhibiteurs est diminué la vitesse de corrosion par formation une couche inhibitrice sur la surface de métal.

I : Définition de la corrosion :

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

Considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation.

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer deux types de corrosion : corrosion sèche qu'est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz

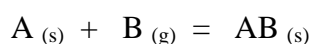


Le deuxième type c'est la corrosion humide, qu'est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte.

Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. C'est qu'on appelle corrosion électrochimique. [01], [02]

II : Déférénts types de corrosion.**II.I : corrosion chimique :**

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Selon la réaction :



Les agents corrosifs responsables à ce type de corrosion sont l'oxygène, les vapeurs d'eau et les gaz acide (CO₂ et H₂S), mais le plus souvent les eaux de production pétrolières contiennent du CO₂, qui abaisse le PH et provoque une corrosion chimique appelé « SWEET

CORROSION », ainsi que le H₂S qu'est responsable à la corrosion du fer et de la formation des dépôts de FeS qui pénalise l'exploitation essentiellement par réduction de débit, et représentent un risque de pollution et de colmatage.

Cette corrosion est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides. [04]

II.II : corrosion électrochimique :

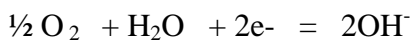
La corrosion électrochimique résulte d'un processus physicochimique à l'interface (matériau / milieu).

A quelques exceptions près (corrosion par les gaz secs ou les métaux fondus par exemple).

Ce processus est de nature électrochimique en solution. En effet, le matériau susceptible de se corroder est un conducteur électronique (il conduit l'électricité par déplacement d'électrons libre), et sa corrosion résulte de l'oxydation irréversible d'un de ses éléments constitutifs.

A cette réaction d'oxydation correspond une réaction de réduction telle que les échanges soient équilibrés et le milieu étant généralement électrolytique (conducteur ionique de l'électricité), c'est un élément contenu dans le milieu qui se réduit, c'est donc un oxydant.

Ceci s'écrit formellement, considérant par exemple la corrosion du fer en milieu salin neutre aéré (l'oxydant est alors le dioxygène dissous).

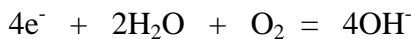
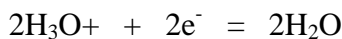


Le fer s'oxyde (il y a libération d'électrons et dissolution du fer) et les électrons apparus sont consommés par la réduction du dioxygène dissous.

Les ions ferreux Fe²⁺ formés peuvent ensuite réagir pour donner des oxydes-hydroxydes de fer plus ou moins solubles.

Le dioxygène dissous dans le milieu se réduit au niveau du métal, donnant l'ion hydroxyle OH⁻. Ces deux réactions sont concomitantes et il n'y a pas accumulation d'électrons :

Tous les électrons apparus sont instantanément consommés



Il n'y a donc possibilité de corrosion d'un métal que s'il y a présence d'une pièce oxydante susceptible de capter, pour être réduite les électrons libérés.

En corrosion humide, les deux principaux oxydants à considérer sont principalement l'oxygène dissous (en milieu aéré) et les protons solvates H₃O⁺ (en milieu acide), mais d'autres oxydants sont également possible : les ions Cu²⁺, Fe²⁺, NO₃⁻ et MnO₄⁻ par exemple.

Les deux demi-réactions écrites précédemment ne font que rendre compte de la réaction globale, aucun d'elle ne pouvant exister individuellement. Mais cette écriture permet de bien distinguer les deux types de réaction :

- Une réaction d'oxydation, dit anodique, et à laquelle correspond un courant anodique (électron libérés) noté positif par convention.
- Une réaction de réduction, dite cathodique, et pour laquelle le courant (électron consommés) est noté négativement.

Ces courants sont donc de signe contraires, mais d'égale importance (puisque le flux d'électrons apparaissant et disparaissant sont égaux), le courant global est donc nul.

Ainsi, interpréter électrochimique les phénomènes de corrosion humide des métaux et alliages, ce n'est pas simplement faire appel à une théorie explicative, c'est réellement rendre compte des mécanismes réactionnels tels qu'ils ont pu être expérimentalement mis en évidence.

L'expérience de la goutte d'eau d'Evans par cette double couche sont un facteur important de la cinétique et influent grandement sur la vitesse de corr. [05]

II.III : Corrosion biochimique:

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme de développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal. [14]

III : Différents forme de corrosion :

Dans la pratique industrielle, les nombreux dus à la corrosion sont souvent classés en fonction de l'aspect du dommage observé, soit après examen micrographique, soit à œil nu.

Ces différents modes appelés parfois « formes », ne sont pas toujours indépendants les uns des autres : ils peuvent se développer de façon simultanée sur la même pièce ou du moins dans la même installation. [07]

III.I : corrosion généralisée (uniformes) :

C'est la forme la plus classique de corrosion généralisée, donc la plus visible et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importante au niveau économique et/ou sécuritaires.

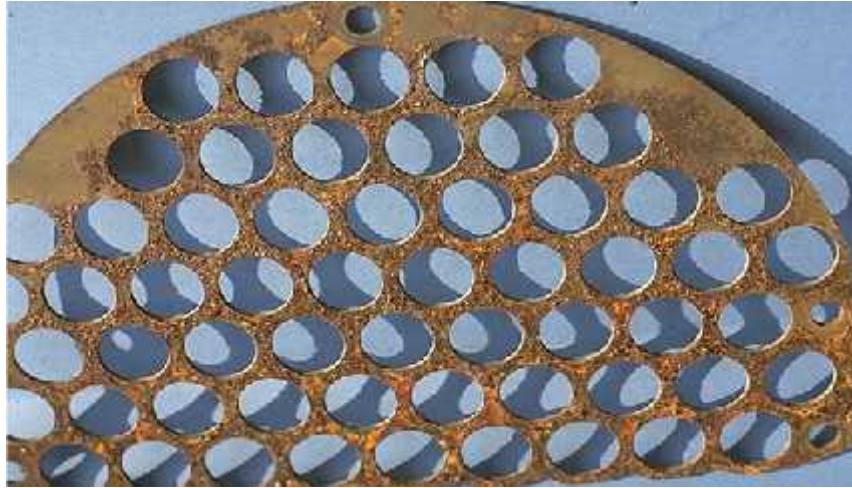


Figure I.I : corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur. [7]

Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimique élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée.

Elle se traduit par une diminution d'épaisseur (exprimée en perte d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface et par unité de temps), si les produits de corrosion sont dans le milieu environnant ou par un dépôt plus ou moins uniforme s'ils ne le sont pas.

D'autres grandeurs et/ou unités sont parfois utilisées pour quantifier la vitesse de corrosion, liée par exemple à la technique de mesure choisie pour mesurer la dégradation. Les méthodes électrochimiques font appel, notamment à l'unité électrique ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou valeurs dérivées, voir cm^2) dans le cas de détermination par mesure de la résistance de polarisation ou par spectroscopie d'impédance.

III.II : corrosion localisée :

III.II.I : corrosion galvanique :

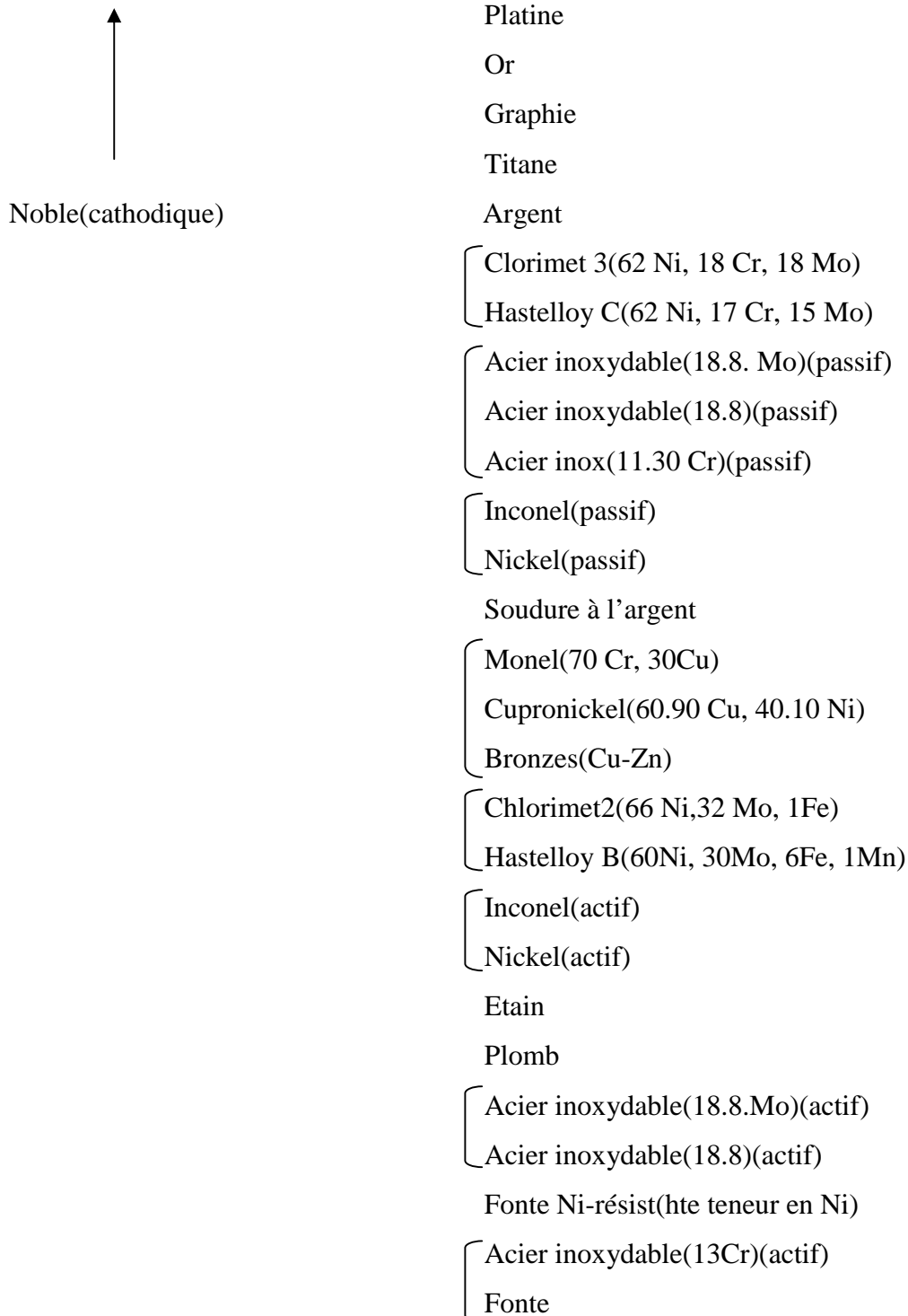
Peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de « bimétallisme ».



Figure I.II : corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-p et le tube en cuivre. [07]

Lorsqu'un métal est immergé dans une solution électrolytique quelconque, on peut mesurer son potentiel de corrosion naturelle à l'aide d'une électrode de référence et d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Pour chaque solution, il est possible d'établir une « série galvanique », c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré.

Schéma I.I: série galvanique de quelques métaux et alliages dans l'eau de mer. [07]



Actif(anodique) ↓	Acier ou fer
	Alliage d'aluminium(2024)
	Cadmium
	Aluminium
	Zinc
	magnésium

L'intensité de la corrosion galvanique augmente en présence d'espèces agressives, par exemple le chlore (Cl⁻).

*** Moyens pour réduire ou éviter la corrosion galvanique :**

On utilise généralement la prévention dès la conception de l'installation il faut pour cela :

- choisir des couples métalliques dont les potentiels sont, dans la mesure du possible, les plus proche dans la série galvanique correspondante, lorsque celle-ci existe ou lorsqu'on peut effectuer la mesure, une différence de potentiel de 50 mv est souvent considérée comme une valeur limite en dessous de laquelle les risques sont limités.
- éviter un rapport d'aires défavorable dans les assemblages, le métal de moindre surface (revit, boulon, soudure, bague,...), doit être au moins aussi noble que le métal à assembler.
- éviter les assemblages par filetage de matériaux éloignés dans la série galvanique.
- utiliser les revêtements avec soin et rigueur les maintenir en bon état.
- réduire si possible la corrosivité du milieu (T, addition d'inhibiteurs ...).
- relier électriquement un troisième métal aux deux précédents et le choisir moins noble de façon à ce qu'il se corrode à la place de l'ensemble de la structure (protection cathodique).

III.II.II : corrosion caverneuse :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volume de solution stagnante dans trous, sous des dépôts et des joints ou dans des crevasse, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, la tarte et les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.



Figure I.III : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint. [07]

C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante et tissus).

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépende de la stabilité du film passif car ces films sont instables en présence de concentration élevée en Cl^- et H^+ .

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

Résumant le processus global de la corrosion qui se produit initialement sur toutes les surfaces. Mais, par suite de la géométrie de l'assemblage (rapport volume/surface de l'interstice $1\text{mm}^3/\text{cm}^2$ pour une largeur de crevasse de l'ordre de $10\mu\text{m}$). La convection du liquide dans la crevasse est fortement freinée et l'oxygène s'épuise localement très rapidement : quelques secondes suffisent pour créer la « pile par différence d'aération » entre l'extérieur du petit interstice et le reste de la surface aérée. Cependant la corrosion galvanique n'est pas active pour autant.

*** Moyens pour éviter ou combattre la corrosion caverneuse :**

Les principaux moyens de prévenir et de lutter ce type de corrosion consiste à :

- Utiliser des assemblages soudés et non boulonnés ou rivetés, les soudures doivent être pénétrantes et lisses pour éviter toute porosité ou crevasse.
- Prévoir les installations de façon à pouvoir assurer une purge complète (pas de recoin, ni de zone stagnante ou de zone de rétention).
- Contrôler les installations et nettoyer fréquemment les dépôts.
- Eliminer les solides en suspension, si possible dès le début du procédé.

- Utiliser joints solides et non poreux.

III.II.III : corrosion par pique :

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse et concerne essentiellement les matériaux à l'état passif. L'attaque se limite à des zones de très petit diamètre, très localisées et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne.



Figure I.IV : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18-Ni10. [07]

Le dispositif peut parfois être perforé en quelques jours sans qu'une perte de masse appréciable de la structure apparaisse.

Les solutions les plus agressives pour ce type de corrosion contiennent des chlorures, des bromures, des hypochlorites ou des thiosulfates, les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs.

La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} ) permet la formation de piqûres même en l'absence d'oxygène.

En présence d'oxygène cependant, tous les halogénures deviennent dangereux de même qu'avec l'eau oxygénée.

Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par pique, mais d'autres métaux comme le fer, le cobalt, l'aluminium, le cuivre et leurs alliages y sont aussi sensibles dans certaines conditions.

Les caractéristiques physicochimiques des ions agressifs sont importantes, un ion est d'autant plus « dangereux » que certaines de ses caractéristiques (faible diamètre, mobilité et caractère polaire) sont plus marquées dans l'ordre croissant d'agressivité on note : (NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , I^- , Br^- , Cl^-), les deux premières, peu agressives, sont même utilisées dans certains cas comme inhibiteurs de piqûres. Ces ions peuvent s'adsorber préférentiellement à O_2 ou OH^- sur la

couche passive en modifiant localement cel-les-ci- des réactions d'hydrolyse des cations métalliques entraînent une augmentation de l'acidité, ce qui favorise la dissolution locale de la couche passive.

- Moyens pour réduire ou éliminer la corrosion par piqures :

Les meilleurs moyens de prévenir et lutter contre ce corrosion consistent à :

- Choisir les matériaux selon les conditions d'emploi (résistance de métaux).
- Eviter lors de la mise en œuvre d'une installation, les zones stagnantes et les dépôts. Un bon décapage suivi d'un polissage permet de diminuer les contaminations et les défauts superficiels (rayures, crevasses).
- Agir éventuellement sur le milieu :
 - 1- en travaillant aux températures les plus faibles possible.
 - 2- en réduisant ou éliminant les ions agressifs (Cl⁻).
 - 3- en ajoutant des inhibiteurs (NO₃⁻, OH⁻), certaines addition sont dangereuses (chromates, carbonates) si elles sont faites en trop faibles quantités car, si elles diminuent bien le nombre de piqures, elles augmentent leur vitesse de propagation
- Utiliser la protection cathodique, elle peut être effectuée par courant imposé ou dans le cas de solution très conductrices (l'eau de mer), par couplage avec des matériaux moins nobles (anode).

III.II.IV : corrosion intergranulaire (CIG) :

Dans la plupart des cas de corrosion, en particulière en corrosion généralement, les joints de grains ont sensiblement le même comportement que le cœur des grains. Cependant, dans certaines conditions, les joints de grain ou la zone voisine de ceux-ci peuvent être le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège alors et perd ses propriétés mécaniques.



Figure I.V : corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau. [07]

Ce type de corrosion peut être du, soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local est l'un des constituants, par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la solubilité du fer est faible) vont ségréger intergranulaire. Des précipités comme Mg, Al₃, Mg₂Si, MgZn₂, MnAl₆, , sont aussi connus pour provoquer ou favoriser une attaque intergranulaire des alliages d'aluminium à haute résistance, en particulier en milieu chloruré.

La corrosion feuilletant des alliages d'aluminium laminés se développe dans la plupart des cas de façon intergranulaire, les produits de corrosion occupent un volume supérieur au volume de métal « consommé », engendrent des contraintes sur les feuilletés de métal, causant ainsi la formation de cloques intercrystallines.

- Moyen pour prévenir le risque :

Pour se prévenir de la corrosion intergranulaire, il est possible de :

- Réduire la teneur en carbone à une valeur suffisamment faible (0.03%) pour être en dessous de la limite de solubilité du carbone dans la phase austénitique (acier dit bas carbone) et ainsi minimiser ou supprimer le risque de précipitation de carbures de chrome M₂₃C₆.
- Ajouter des éléments dont l'affinité pour le carbone est supérieure à celle du chrome ; titane, niobium, vanadium ou tantal.

Ces éléments donneront naissance à des carbures sans provoquer de déchromisation.

En pratique, on utilise le titane ou le niobium, l'étant écarté pour des raisons de prix. Mais dans tous les cas, il importe de respecter les conditions thermiques requises.

- Remettre les carbures en solution solide puis à refroidir suffisamment rapidement pour éviter toute nouvelle précipitation. Cela n'est possible que pour des pièces de taille modeste.
- Prolonger le traitement thermique de revenu pour ré-homogénéiser la teneur en chrome et combler son déficit au voisinage du joint.

Cette solution implique cependant des durées longues, peu réalistes en pratique, surtout pour des pièces de grandes dimensions.

III.II.V : corrosion sélective :

Comme son nom l'indique (en anglais dealloying ou sélective leaching), ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si l'alliage est homogène ou de l'une de ses phases si l'alliage est polyphasé.



Figure I.VI : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton. [07]

Cas des alliages de cuivre : la dézincification ou dissolution sélective du zinc des laitons (alliage cuivre-zinc) est l'exemple le plus connu. Dans ce cas, l'alliage se colore en rouge, résultat du départ de zinc, ce qui provoque un enrichissement marqué en cuivre.

L'alliage devient (spongieux) et très fragile, sans que les dimensions de la pièce soient modifiées, ce phénomène amorcé en surface progresse vers le cœur de la pièce corrodée. Parmi les mécanismes proposés, le plus simple fait appel à une dissolution globale du laiton suivie d'un redépôt des atomes de cuivre sous forme d'une couche adhérente mais poreuse, alors que le zinc, soit reste en solution, soit « reprecipite » sous forme d'hydroxyde ou d'hydroxycarbonate, ce qui conduit à une dézincification uniforme (stratifiée) ou localisée (par plages).

En fait, cette explication apparaît trop simpliste, car chacun des éléments non dissous est couplé avec son partenaire et les potentiels évoluent au cours du temps.

Enfin, le domaine de passivation du zinc est très sensible à la nature du milieu, en particulier à son PH (les diagrammes potentiel-PH du zinc). La présence éventuelle de CO_2 ou SO_2 dissous, l'élévation de température, le manque d'aération, la stagnation, la présence d'ion Cl^- , sont autant de facteurs aggravants de la dézincification des laitons.

Corrosion très élevée de matériaux par ailleurs très résistants en condition statique. En régime d'écoulement laminaire, l'influence de la vitesse d'écoulement du fluide dépend du matériau considéré.

III.II.VI : corrosion érosion :

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement

et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, trous, ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval,.....).



Figure I.VII : corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau. [07]

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux nobles (cuivre, plomb,....) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, acier inoxydable), les phénomènes de turbulence peuvent détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevée sur des matériaux, par ailleurs très résistants en condition statiques.

*** Moyen pour réduire la corrosion érosion :**

- Choisir un matériau plus résistant
- Adapter le dessin de l'installation
- Agir sur le milieu (teneur en oxygène, T, inhibiteur,....)

III.II.VII : corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C) :

Ce type de corrosion se définit comme processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.



Figure I.VIII : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux. [07]

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donnée parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses, les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.

La CSC se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en absence de toute contrainte, par exemple : l'eau et le vapeur à HT pour les aciers inoxydables austénitiques.

Les pertes en poids sont généralement très faibles et sans commune mesure avec l'ampleur des dégâts.

Cette forme de corrosion est de grande importance du point de vue pratique : elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan des incidences économique que sur les aspects sécuritaires (personnel, fiabilité des équipements, respect de l'environnement).

On ne connaît pas de classe des métaux ou alliages commerciaux qui y soit rigoureusement insensible, des matériaux comme le verre, les matières plastiques, le caoutchouc sont aussi sujets dans certaines conditions à cette forme d'attaque.

*** Moyen pour réduire cette corrosion :**

- l'élimination des contraintes résiduelles par traitements thermiques de détente.
- l'épuration du milieu
- L'action sur le matériau ou l'état de surface ou l'application des moyens de protection extérieurs (protection cathodique, inhibiteur ou revêtement).

IV : les Facteurs de corrosion :

IV.I : Classification Les facteurs de corrosion :

Tableau I.I : classification des facteurs de corrosion. [03]

Le mode d'attaque	Métallurgique	Les conditions d'emploi	Facteur dépendant du temps
- concentration du réactif - teneur en oxygène – PH en milieu - addition d'inhibiteurs - température - pression	- la composition de l'alliage - procédés d'élaboration - l'impureté - traitement thermique et mécanique - addition protectrice	- état de surface - forme des pièces - sollicitation mécanique - emploi d'inhibiteurs - procédés d'assemblage	- Vieillessement - tension mécanique - température - modification des revêtements protecteurs

IV.II : Facteur accélérateur de corrosion :**IV.II.I : La résistivité :**

C'est un facteur intégrant très important sa valeur est en rapport avec la teneur en sels dissous et d'une manière plus précise encore, avec leur nature . la connaissance de la seule résistivité, à défaut d'autres éléments , peut suffire pour avoir une idée de la corrosivité d'une eau. Les résistivité très faibles sont défavorables, les valeur les plus rassurantes sont comprises entre 3.000 et 5.000 ohms x cm.

IV.II.II : La dureté :

Théoriquement, une eau peut précipiter un dépôt calcique à partir de 2° F environ de dureté calcique, mais pratiquement, ce n'est qu'au dessus de 8 à 10° F, que le dépôt est susceptible d'être efficace . Les eaux de faible dureté perforent rarement les tubes en acier ou en font ; l'attaque est le plus souvent uniforme , mais si l'eau contient du fer dissous , il peut se produire des tuberculations qui diminuent la capacité de débit de la conduite. Ce phénomène est aggravé par la présence de traces de manganèse.

IV.II.III : La présence d'anions :

Les chlorures et les sulfates, en abaissant la résistivité de l'eau , augmentent ses qualités d'électrolyte et favorisent ainsi les phénomènes électrochimiques aggravation de l'évolution des piles de corrosion . Ces anions rendent les dépôts calciques poreux.

IV.II.IV : Influence des ions chlorures :

La présence d'ions chlorures dans l'eau augmente sa corrosivité en réduisant en particulier le pouvoir protecteur des couches de surface et en conduisant ainsi à des attaques localisées. La formation des piqures en ligne dans le sens de l'écoulement des fluide à l'intérieur des tuyauteries sont dues au déplacement des concentration locales des ions H^+ et CL^-

IV.II.V : Influence d'ions sulfates :

L'influence des sulfates se manifeste de deux façons :

- directement par augmentation de la conductivité et par accroissement de la minéralisation .
- indirectement par participation au cycle des bactéries sulfato-réductrices et au développement des corrosions biologiques .

IV.II.VI : Eléments indésirables :

Le fer dissous colore l'eau en rouge et la rend impropre à de nombreux usages domestiques et industriels. Le manganèse colore l'eau en noir et présente les mêmes inconvénients que le fer, auquel il est souvent associé.

Le fer et le manganèse favorisent la prolifération de bactéries qui accélèrent la corrosion, soit par leur action dépolarisatrice, soit par la production d'hydrogène sulfuré (réduction des sulfates). En plus des inconvénients de coloration de l'eau, en pareils cas, s'ajoutent un goût et une odeur désagréables.

IV.II.VII: Le pH du milieu :

Le pH de l'eau est le paramètre essentiel de la corrosion, de la biocorrosion et de la dégradation des canalisations. Le pH détermine l'existence des espèces chimiques présentes dans l'eau, il est donc incontournable.

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, sont fonction du pH de la solution. Le diagramme de Pourbaix délimite différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou est stable.

La solubilité du Fe^{++} diminue fortement lorsque le pH augmente et donc à la possibilité de se déposer en formant un film de protection.

Ceci se traduit par un accroissement considérable de plages cathodiques sur des éléments de surfaces ponctuelles. La densité du courant électrique de corrosion est d'autant plus forte sur ces plages anodiques que leur surface est plus faible.

Le risque de corrosion perforante en présence d'oxygène n'étant pas suffisante pour avoir un film homogène d'hydroxyde ferreux.

Lorsque le pH d'une solution est modifié, la vitesse de corrosion n'augmente que si d'autres réactions cathodiques deviennent possibles, puisque la concentration en oxygène dissous n'est pas affectée par une variation de pH. Dans le cas du fer, la vitesse de corrosion augmente lorsque la valeur du pH, initialement égale à une vitesse comparable à celle de la réduction de l'oxygène qui dépend de la concentration en oxygène dissous. Si la valeur du pH devient supérieure à 7, la vitesse de corrosion diminue puisque le fer se recouvre d'un film de passivation très protecteur.

Il s'arrête à pH 10,5 pour la plupart des eaux.

IV.II.VIII : La température :

La température de l'eau a une action triplement défavorable quand elle s'élève, elle intervient par l'abaissement de la résistivité et du pH, et par l'accroissement des vitesses des réactions. De plus, l'augmentation de température diminue la solubilité de tous les gaz. Si la corrosion est contrôlée par diffusion de l'oxygène, celle-ci va s'accroître car la vitesse de diffusion de l'oxygène augmente en raison d'une diminution de la viscosité de l'eau.

On admettra que le taux de corrosion est multiplié par 2 ou par 3 par 30°C d'augmentation dans l'eau, obtenu pour des taux constants d'oxygène.

IV.II.IX: La présence de bactéries :

La présence dans le milieu de certaines bactéries en liaisons avec de substances chimiques bien précises peut augmenter localement la vitesse de corrosion en provoquant une dépolarisation accrue des cathodes.

IV.II.X : La pression :

La pression en semble pas avoir d'effet direct sur la corrosion. Elle joue simplement sur la quantité de gaz dissous. Dans les milieux agressifs contenant des matières susceptibles de réagir avec les produits de corrosion pour donner des composés insolubles protecteurs, la pression favorise l'attaque lorsque celle-ci est faible, elle la ralentit lorsqu'elle est grande.

IV.II.XI : Vitesse d'écoulement :

Le régime hydraulique dans les réseaux peut par des vitesses excessives, s'opposer à la formation ou contribuer à la destruction du précipité calcique protecteur. Il provoque la dépolarisation des micropiles ou des macropiles par dispersion des ions inhibiteurs.

Dans le cas du fer attaqué par une solution neutre, la vitesse de circulation accroît d'abord la corrosion, puis au contraire, entraîne une diminution suivie d'une nouvelle augmentation. Dans le cas de milieu acides, la corrosion n'est intensifiée que très faiblement.

L'écoulement de l'eau, sa vitesse permet constamment l'arrivée de l'oxygène. Lorsque la teneur de l'eau en oxygène sera très élevée, on préférera les vitesses faibles; inversement dans le cas contraire. On surveillera les extrémités des réseaux où le débit est très faible et où l'oxygène peut être rapidement consommé jusqu'à disparaître complètement.

Si la vitesse est suffisamment importante pour transporter des particules de sable ou d'autres matériaux contenus dans l'eau, un phénomène d'érosion-abrasion peut prendre place dans la détérioration des canalisations. Par contre, des vitesses de circulation trop faibles favorisent la formation de dépôts qui peuvent engendrer des couples d'aération différentielle. De même, une vitesse trop faible va permettre le développement des bactéries sulfato-réductrices en réseau d'assainissement. [13]

V : Aspect thermodynamique de la corrosion :

Dans quelles conditions un métal donné peut-il se corroder ?

Reprendre à cette question essentielle signifie étudier les équilibres chimiques et électrochimiques. Afin de comprendre et de quantifier les phénomènes de corrosion.

En thermodynamique, on exprime généralement des réactions chimiques de la façon

$$G = \sum v_i B_i \dots\dots\dots I$$

v_i = coefficients stœchiométriques des produits de réaction sont positive et ceux des réactifs sont négatives.

B_i = les espèces chimique qui participent à la réaction.

L'enthalpie libre de réaction G est définie par $G = \sum v_i \mu_i \dots\dots\dots II$

μ_i = enthalpie libre partielle qui dans le cas d'une substance pure, équivaut à l'enthalpie libre molaire.

On peut séparer le potentiel chimique d'une espèce i , présente dans un mélange en deux parties :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

μ_i° = le potentiel chimique standard.

a_i = l'activité

* l'enthalpie libre standard de réaction $G^\circ = \sum v_i \mu_i^{\circ*}$

* la constante d'équilibre k

$$\ln k = \sum v_i \ln a_i$$

On peut écrire l'équation (II) :

$$G = G^\circ + RT \ln k \dots\dots\dots III$$

Lors de toute réaction chimique spontanée, l'enthalpie libre du système diminue. Une réaction spontanée n'est donc possible que si $G < 0$.

L'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre, $G=0$.

Ce qui donne une relation entre la constante d'équilibre (k) et G° .

$$G^\circ = -RT \ln k \dots\dots\dots IV. [05]$$

VI : Aspect cinétique :

VI.I : potentiel standard d'une réaction Ox/Red

Dans une pile électrochimique, les électrons libérés à l'anode passent par le conducteur métallique extérieur pour se rendre à la cathode, ou ils participent à la réaction partielle de réduction. La pile peut ainsi fournir du travaille électrique

$$W_e = -nF E_{rév} \dots\dots\dots V$$

W_e = travaille électrique

F = constante de faraday 96485

n = nombre de charge

$E_{rév}$ = potentiel réversible d'ox/red ou force électromotrice d'ox/red

Cela explique la présence du signe dans l'équation IV.

Pour une réaction ox/red électrochimique quelconque $v_i B_i = 0$, l'enthalpie libre de réaction à l'équilibre vaut $G = \sum v_i \mu_i = -n F E_{rév}$.

Ce qui permet de calculer le travail électrique réversible (travail électrique maximum) qu'une pile électrochimique peut fournir de façon analogue sous condition standard, on a :

$$G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ = -n F E_{rév} = -n F E^\circ$$

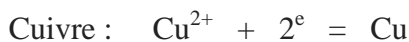
E° = potentiel standard ox/red

Sous condition standard, la tension aux bornes d'une pile électrochimique à l'équilibre est théoriquement égale au potentiel standard de la réaction ox/red correspondante :

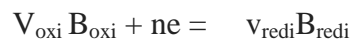
$$E^\circ = \frac{-\Delta G}{n F} \dots\dots\dots IX. [05]$$

VI.II : potentiel standard d'une électrode :

Généralement, un conducteur électronique comme le cuivre ou le platine, en contact avec un électrolyte. En électrochimie par contre le terme électrode désigne également une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction), **appelée réaction d'électrode**, telle que l'électrode à :



L'équation stœchiométrique d'une réaction d'électrode fait apparaître explicitement les électrons. On appelle aussi ce type de réaction **réaction demi-pile**, car une pile électrochimique englobe normalement deux réactions de demi-pile par convention, on écrit les réactions d'électrode sous la forme d'une réduction, cela signifie que les électrons apparaissent à gauche du signe d'égalité.



V_{oxi} , B_{oxi} = coeff stoech des espèces oxydées

V_{redi} , B_{redi} = coeff des espèces réduites

VII : Moyens de lutte contre la corrosion :

VII.I : protection par revêtement :

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtement métalliques :

* ceux plus nobles que le substrat.

* ceux moins noble que le substrat.

Le chrome, le nickel ou cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou à l'aluminium. Dans les deux cas, l'immersion ou pistolet.

Ensuite ils subissent une cuisson à une T comprise généralement entre 750 °C et 900 °C, les émaux résistent bien à la corrosion en milieu acide et neutre, même à T élevée. En revanche, ils se dégradent plus facilement dans un milieu alcalin, Leur comportement varie en fonction de leur composition.

Une teneur élevée en SiO₂ de même que la présence de TiO₂ augmente la résistance à la corrosion en milieu acide, tandis qu'une concentration réduite de Na₂O, accompagnée d'une adjonction de ZrO₂, améliore la résistance en milieu alcalin. Les revêtements en email protègent le substrat métallique en formant une barrière entre celui-ci et le milieu.

La protection n'est donc efficace que si le revêtement est exempt de défauts, les revêtements en ciment ont une utilité en génie civil, ils protègent les structures et conduites en acier, on les applique souvent au pistolet, ils durcissent par hydratation du ciment.

*** revêtement organique :**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. Certaines peintures constituent en plus un réservoir d'inhibiteur de corrosion. On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles :

Les revêtements en bitume, revêtements polymérique et les peintures vernis.

VII.II : protection par électrochimique :

Consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telle que la plate-forme de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrées.

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique, le potentiel de protection et la densité de courant de protection. [05]

VIII : Généralité d'inhibiteur de la corrosion :

VIII.I : définition :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la national association of corrosion engineer (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

L'inhibition retard, les réactions d'électrode comme le transfert de charge ou le transport de masse et spécialement le processus de corr. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal.

Une telle définition ne saurait être parfaite, elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première par exemple, l'ajustement du PH par addition de base ou d'acide ne constitue pas moyen d'inhibition au sens de la définition. A l'inverse, certains composés qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, pouvant cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommation de l'oxygène).

Les sens donnés par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal par exemple : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'uns aciers inoxydable.

VIII.II : les classes d'inhibiteurs de la corrosion :

VIII.II.I : selon la formulation des produits

VIII.II.I.I : inhibiteur organique :

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

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

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs, à partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant T d'ébullition....).par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produit de l'industrie pétrolière.

Il possède au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazolles....), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles....), le soufre (dérivé de la thiorée, mercaptans sulfoxydes, thiazoles....). Ou le phosphore (phosphonates), l'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la T, la molécule organique étant souvent instables à haute T. [08]

VIII.II.I.II : inhibiteur 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 (anion et cation).

Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tel que l'hydroxyle (OH^-).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, molybdates, phosphates et silicates.

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

Les principaux inhibiteurs minéraux sont, soit des inhibiteurs passivants (chromates, nitrites), soit des inhibiteurs alcalinisants ou qui forment des films protecteurs insolubles (phosphates, polyphosphates, molybdates, sel de zinc). [08]

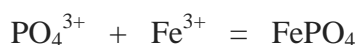
VIII.II.I.III : inhibiteur passivant :

Les ions CrO_4^{2-} et NO_2^- des inhibiteurs passivants s'adsorbent sur les parties métalliques non recouvertes par un oxyde. Ils contribuent à la formation de l'oxyde là où il n'existe pas et conduisent à la passivation totale de la surface. Ils renforcent aussi la couche d'oxyde passivant à la surface de la plupart des matériaux. [07]

Les inhibiteurs formant des composés peu insolubles :

Ce sont généralement des sels d'acide faible et de base forte (orthophosphates, polyphosphates, borates, silicates, molybdates et sel de zinc).

Ils agissent, soit par l'intermédiaire de l'anion du sel se combine au cation métallique provenant de la dissolution du métal pour former un composé peu soluble.



Soit par l'intermédiaire du cation du sel qui se combine à l'anion OH⁻ Provenant de la réduction cathodique du dioxygène dissous :



Le produit ainsi précipité forme un film imperméable et protecteur qui agit en empêchant la réaction anodique de dissolution ou la réaction cathodique de réduction de dioxygène dissous, ou les deux de se produire. [07]

IX : le mécanisme d'action électrochimique :

IX.I : Les inhibiteurs anodiques :

Sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,.....

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode.

Si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profond. En matière de corrosion localisée, l'attaque se limite à des trous, très localisée et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. [03]

IX.II : Les inhibiteurs cathodiques :

En revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action. Ce sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteur anodique car il ne risque pas de favoriser la corrosion localisée.

IX.III : Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielle en modifiant peu le potentiel de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion qui augmente la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteur filmant. Les résistances de la solution augmentent 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. [05]

X : le mécanisme d'action interfaciale :

X.I : Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués, physisorption et chimisorption.

La première dépend de trois types de forces qui sont distingués :

- la force de dispersion (van der Waals, London) toujours présentes.
- la force polaire, résultant de la présence de champ électrique.
- les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part.

Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des liaisons plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doubles non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P..... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, il est souvent un mécanisme irréversible.

X.II : formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « l'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/l'électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple), ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. [05]

XI : 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.[03]

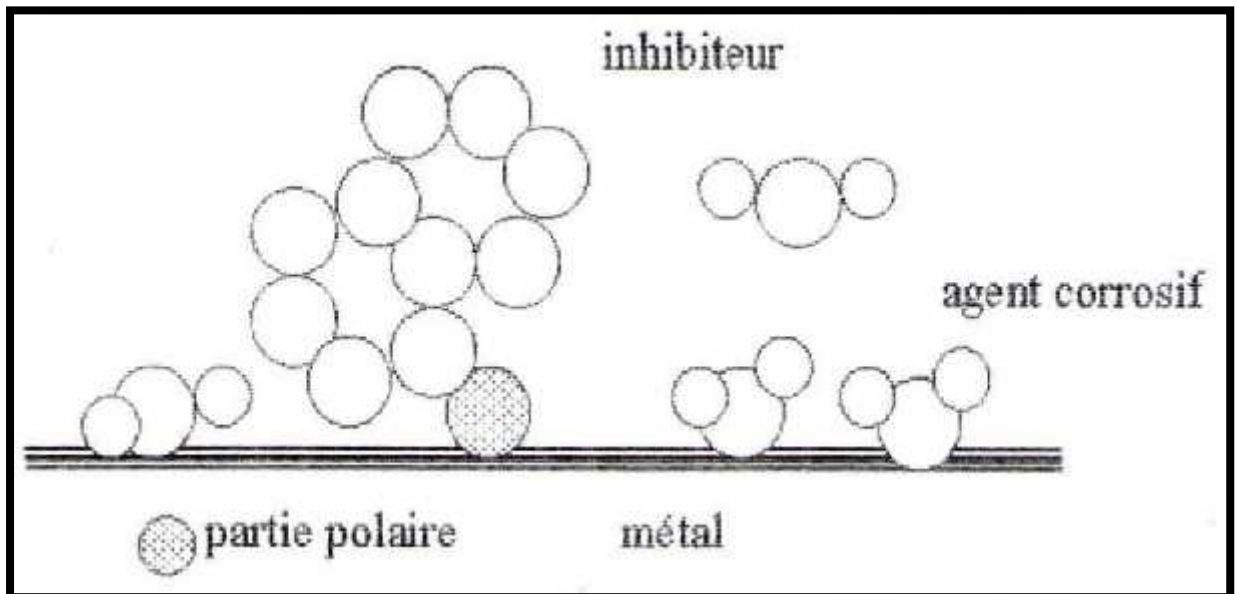


Figure I.IX : Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse. [13]

XII : Selon le domaine d'application :

Les molécules des ions inhibiteurs minéraux ont des applications implicites dans trois domaines :

- l'industrie pétrolière.
- le traitement des eaux.
- le décapage / nettoyage des surfaces.

D'autres applications existent pour cet inhibiteur qui impliquent alors des formulations plus spécifiques, par exemple les inhibiteurs des revêtements organiques et les inhibiteurs en phase vapeur. Ces derniers inhibiteurs sont destinés à la protection temporaire des matériaux métalliques placés à l'atmosphère, essentiellement en condition de stockage ou de transport. L'utilisation se fait soit sous forme de papier d'emballage imprégné de produit, soit sous forme de poudre, soit par aspersion d'une solution (solvant volatil). [07]

XII.I : 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 $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (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.

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.

XII.II : 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.

XII.III : 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.

XII.IV : 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.

XII.V : 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.

XII.VI : 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 dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier.

XII.VII : 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 $ZnCrO_4$.

XIII : Facteurs influents sur le taux de corrosion

Les facteurs qui influent sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène et par conséquent sur le taux de corrosion dans une solution aqueuse sont cités ci-dessous.

XIII.I: La température :

Dans un système ouvert, le taux de corrosion uniforme ou par piqûre d'un acier ou du fer augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à $80^{\circ}C$. Aux températures élevées, le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène dans l'eau. D'autre part, dans un système fermé, où l'oxygène est emprisonné dans la solution, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, (Fig. I.X).

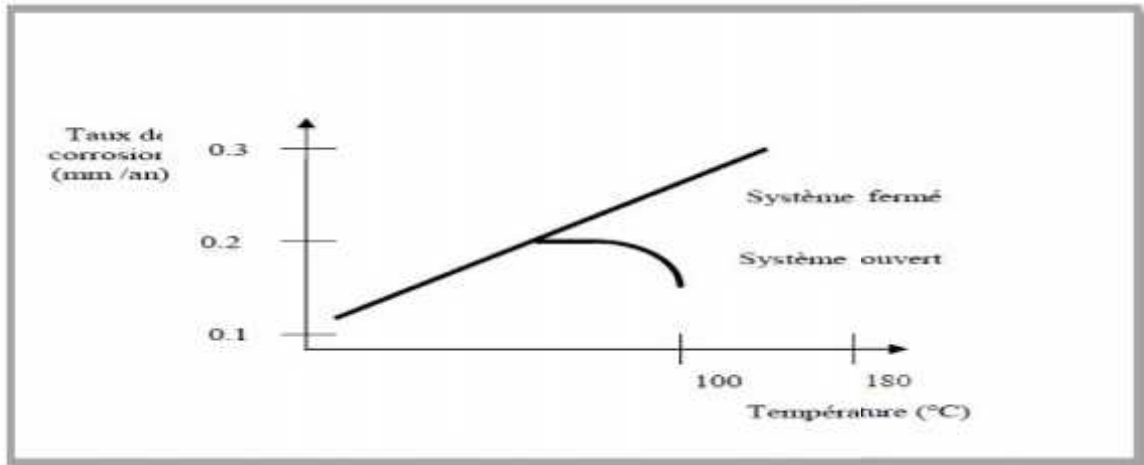


Figure I.X : Influence de la température sur le taux de corrosion. [14]

XIII.II : Les sels contenus dans la solution :

En présence de certains sels dans la solution tels que les chlorures, les sulfates, etc. le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des sels jusqu'à des valeurs de concentrations relativement élevées où le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène.

XIII.III : Influence du pH :

Dans les milieux très acides c'est-à-dire en dessous du $\text{pH} = 4.5$, la vitesse de corrosion augmente très rapidement, avec un pH compris entre 4.5 et 8.5 la vitesse de corrosion est pratiquement indépendante de ce dernier. Voir Figure (I.XI). Ce n'est que dans les milieux très alcalins (à partir d'un $\text{pH} = 8.5$ jusqu'à 12) que la vitesse de corrosion diminue considérablement d'autant plus que le pH augmente.

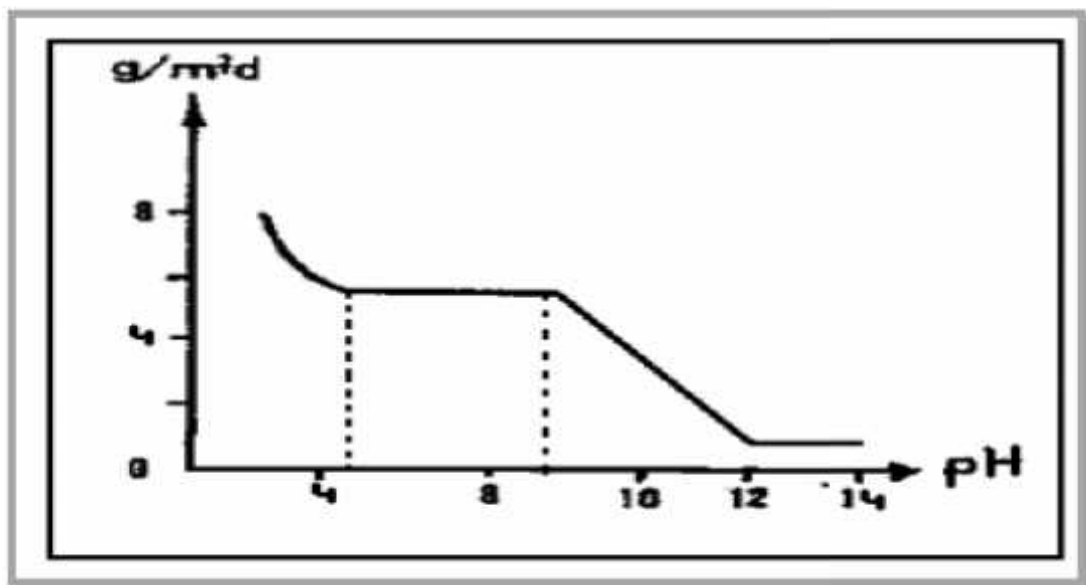


Figure I.XI : Influence du pH sur la vitesse de corrosion. [14]

XIII.IV : Influence de la teneur en CO_2 :

La vitesse de corrosion par CO₂ dépend de la teneur en CO₂ c'est à dire de la pression partielle de CO₂ dans les gaz associés. [3]

- $P_{CO_2} = P_{totale} * \text{pourcentage molaire de } CO_2$ On admet généralement
- pour $P_{CO_2} < 0.5 \text{ bar}$: pas de corrosion.
- Pour $0.5 \text{ bar} < P_{CO_2} < 2 \text{ bar}$: corrosion possible.
- $P_{CO_2} > 2 \text{ bars}$: Corrosion rapid. [14]

Chapitre II

Méthode expérimentale

I : Introduction :

La dégradation des métaux connaitre par la vitesse de corrosion, à savoir de la concentration de le milieu environnant. Il existe plusieurs méthode expérimentale pour traiter ce phénomène et diminué la vitesse de corrosion, par exemple : méthode classique (perte de masse), méthode électrochimique et méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II : perte de masse :

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la corrosion, la plus ancienne et sans doute la plus simple, est la méthode de la perte de poids. Un échantillon du matériau est pesé avec soin puis placé dans le milieu corrosif. Au bout d'un temps t , on retire l'échantillon et on la pesé à nouveau. En divisant par t la différence de poids observée, on obtient la vitesse de corrosion moyenne. [11]

III : méthode électrochimique :

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires.

III.I : stationnaire :**III.II : suivi du potentiel en circuit ouvert :**

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repose libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate.

Cette méthode simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié.

Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (deux électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation,.....).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constante en fonction du temps.

III.III : courbe de polarisation :

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape de la

plus lente de processus globale (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode.....) à l'interface électrochimique.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (figure II.I), est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliées à un balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre-électrode, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corr. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimique d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (RP). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- cinétique d'activation pure ou de transfert de charges.
- cinétique de diffusion pure ou transport de matière.
- cinétique mixte (activation + diffusion). [12]

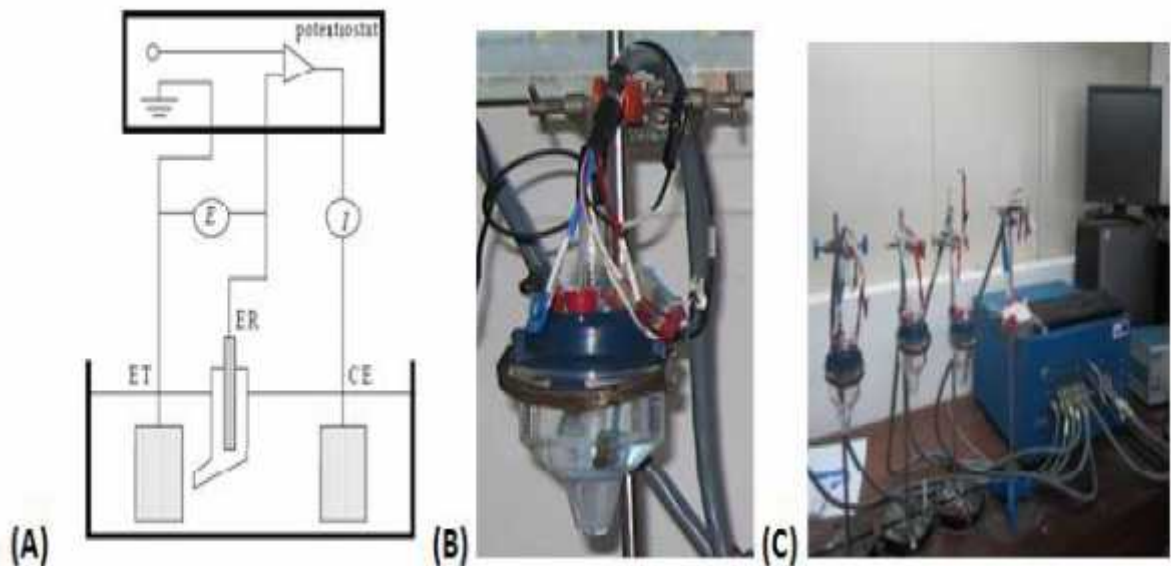


Figure II.I : Le dispositif utilisé :- (A) schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.- (B) détail de la cellule électrochimique du laboratoire. – (C) vue d'ensemble de l'expérimentation multivoies incluant le potentiostat et l'ordinateur. [12]

III.IV : résistance de polarisation :

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à + ou - 20mV. La résistance de polarisation est la pente $\Delta E / \Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω / cm^2 . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Eq. II.I), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (Eq.

II.1) précédemment citée, selon la relation (pour $E = E_{\text{corr}}$) : $\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p$ $R_p = \frac{ba \times bc}{2.303 (ba+bc)} \times \frac{1}{i_{\text{corr}}}$ II.I

En posant $B = \frac{bc \times ba}{2.303(bc+ba)}$ on arrive à l'expression II.8

$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$ II.II

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} (figure II.II)

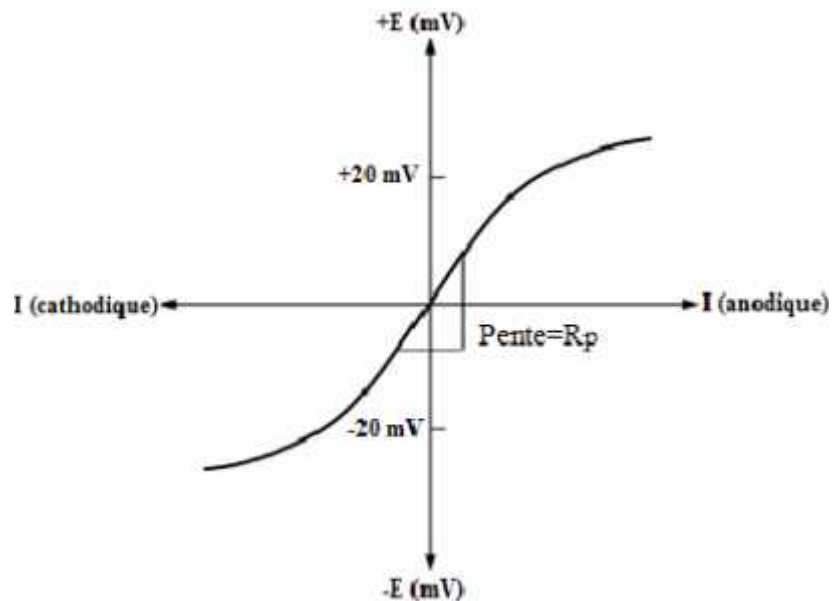


Figure II.II : Détermination de la résistance de polarisation. [12]

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

IV : méthode de Tafel :

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right)} - e^{\left(-\frac{2.303}{b_c} \eta\right)} \right] \dots\dots\dots \text{II.I}$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiel anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_i les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telle que :

$$\left[b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha \eta F} \text{ et } b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha) \eta F} \right] \dots\dots\dots \text{II.II}$$

F étant la constante de faraday, R la constante universelle des gaz parfait, T la température absolue, α le nombre d'électrons transférés et c' est le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de forts surtension anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Bulter-volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la (figure II.III) qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessible expérimentalement).

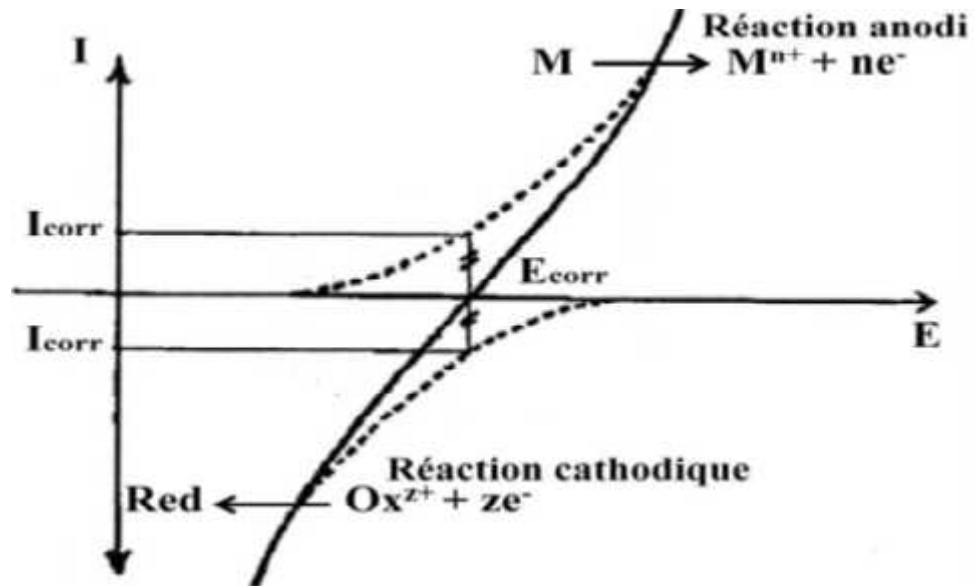


Figure II.III : Courbe Intensité-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique. [12]

V : la spectroscopie d'impédance électrochimique :

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

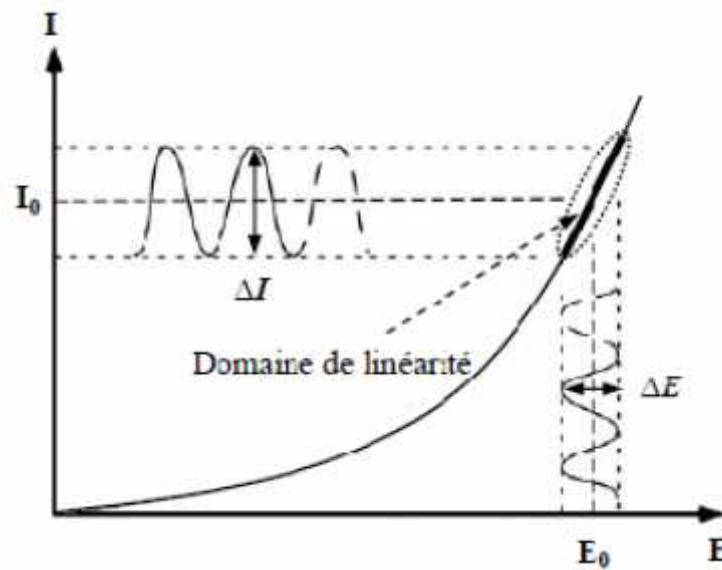


Figure II.IV : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. [12]

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 13).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

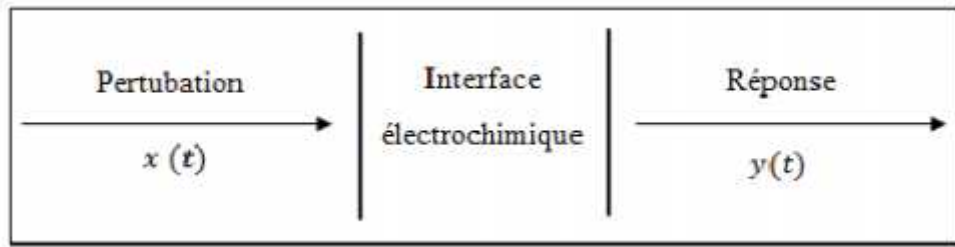
$$Y(\omega) = H(\omega) \times X(\omega)$$

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

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

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \dots\dots\dots \text{II.III}$$

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



Schémas II.I : Schéma d'une fonction de transfert. [12]

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

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + Q) \dots\dots\dots \text{II.IV}$$

Chapitre III

Aspect expérimental

I : Introduction

Chapitre 03 est une explication sur la partie expérimentale, nous avons choisir l'acier X60 comme un échantillon pour tester l'inhibiteur PB98%.

La première étape importance est l'étape de polissage, pour obtenir un bon résultat.

II : Méthode

Dans cette expérience on utilise la méthode classique (perte de masse).

III: Matière et matériels

Tableau III.I : matières et matériels de l'expérience.

Matériels	Matières
Papier abrasif (100 – 2000)	Acier X60
pipette graduée	L'eau distillée
Bécher de 200ml	Acide sulfurique 1M (H ₂ SO ₄)
fiolle jaugée 1000 ml	PB 98% (0.5 g)
File de plastique pour suspension l'échantillon	Acétone
Support	
Balance analytique	
Une règle électrique	
Verre de montre	
Barreaux magnétique	
Agitateur magnétique	

IV : préparation d'échantillons

IV.I : polissage les aciers X60

On utilise la technique de polissage manuellement sur l'acier X60 par des papiers abrasif avec des numéros (100, 150, 300, 320, 360, 400, 1000, 1200, 2000) pour éliminer toutes les traces qui a dans l'acier pour obtenir une bonne pièce de l'X60 afin de l'expérience et l'obtention un bon résultat.

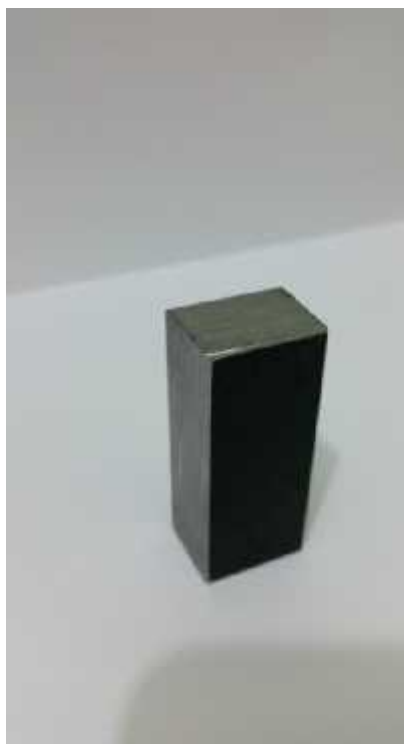


Figure III.I : acier X60 Avant le polissage [kh]



figure III.II : acier X60 Après le Polissage [kh]

IV.II : préparer le milieu corrosif

La solution corrosive est une solution de l'acide sulfurique H_2SO_4 1M, obtenue par dilution avec de l'eau distillée.

Pour préparer le milieu corrosif de la solution d'acide sulfurique, il faut faire ces étapes respectivement :

Premièrement, nous versons une quantité de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 ml, ensuite verser 27.76 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) 1 M, par la pipette graduée de 30 ml.

Deuxièmement, on complète à 100 ml par H_2O .

En fin, on a un milieu corrosif prêt pour faire cette expérience.

IV.III : composer utilise comme un inhibiteur

Tableau III.II : inhibiteur étudiée (PB 98%). [15]

Nome de produit comme un inhibiteur	Structure moléculaire
Propyltriphenylphosphonium bromide 98%	



Figure III.III : inhibiteur étudiée (PB 98%) [kh]

IV.IV : la préparation le milieu inhibiteur

Pour préparer le milieu inhibiteur, on a deux étapes :

La première étape c'est, à l' H_2SO_4 ($V=27.76$ ml) nous prenons le volume nécessaire pour solubiliser une masse de 0.5 g de PB 98% dans un bécher à la $T=25$ c°.

Maintenant on a un mélange homogène.

La deuxième étape, dans une fiole jaugée de 100 ml, on prépare un petit volume de l'eau distillé et verse sur-t-il le volume qui reste à $v = 27.76$ ml de l'acide sulfurique.

Ensuite, on va ajouter le mélange homogène ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PB 98\%}$) dans un jet fiole.

Enfin, on va ajouter l'eau distillé au traits de jet fiole ($V_T = 100$ ml). Comme ça, nous avons un milieu inhibiteur.

IV.V: préparation les concentrations (ppm) du milieu inhibiteur

100 ppm :

A partir de l'équation de $C_1V_1=C_2V_2$ nous avons après les calculs, volume de solution inhibitrice $V_1= 150$ ml.

Tout d'abord, on va nettoyer par l'acétone, mesurer la surface et peser l'acier X60 et enregistrer les valeurs dans un tableau.

La masse d'échantillon après le polissage et avant la corrosion c'est **m1**

$$S = 2 \times (\text{LH} + \text{DL} + \text{HD}) \dots\dots\dots \text{III.I}$$

Bien, on prend par une pipette volume du 150 ml de la solution inhibitrice et verser dans un bécher (N° 01) de 200 ml.

Ensuite, on va mettre l'acier X60 dans le bécher (N°01) comme indique dans l'image suivante, au cours de mettre l'acier, on marche le chronomètre jusqu'à 30 minute.

Après 05 minutes, nous observons quelque bille sur la surface de l'acier.

Après 30 minute directement, on va peser l'échantillon de X60 et mesure la surface.



Figure III.IV : plonge l'acier X60 dans le MI [kh]

80 ppm :

Premièrement, on peser et mesure la surface d'échantillon avant l'opération de plonge l'acier. On prend par la pipette un volume de 120 ml à MI et plonge l'acier dans un bécher de 200 ml, et compléter au niveau de bécher (200 ml) par la solution corrosive. Maintenant, on va mettre un nouvel échantillon de l'X60 dans un bécher (N° 02) comme indiquée dans l'image suivante.

Enfin, on mesure la surface et peser l'acier X60 après l'opération et enregistrer les valeurs dans un tableau.

La masse après cette opération c'est **m2**

- on répète cette expérience étape par étape pour :

Tableau III.III : volume nécessaire de MI pour chaque concentration pp.

Con ppm	60	10
Volume de MI (ml)	90	15

Chapitre IV

Résultat et discussion

I : introduction

Dans la partie d'aspect expérimentale, nous avons obtenu la vitesse de corrosion et le rendement de ce phénomène et classer sur des tableaux bien détaillés.

II : résultat et discussion**II.I : Calcule le volume nécessaire de l'H₂SO₄**

* Pour préparer les PPM de l'H₂SO₄

00 PPM

$$P = 95.97 \% \quad M = 98 \text{ g/mol} \quad d = 1.840 \text{ g/ml}$$

$$T = 25 \text{ c}^\circ$$

$$C_1V_1 = C_2V_2 \dots\dots\dots \text{III.II}$$

$$C_2 = \frac{d \times p}{M} \times 10$$

$$C_2 = \frac{1.840 \times 95.97}{98} \times 10 \quad C_2 = 18.01 \text{ M}$$

$$C_1V_1 = C_2V_2 \text{ donc,} \quad 0.5 \times 100 = 18.01 \times V_1$$

$$V_1 = \frac{0.5 \times 100}{18.01} = 27.76 \text{ ml}$$

100 PPM

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 100 \times V_1 = 100 \times 150$$

$$V_1 = \frac{100 \times 150}{100} = 150 \text{ ml} \quad / 150 \text{ ml est le volume de milieu inhibitrice}$$

80 PPM

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 100 \times V_1 = 80 \times 150$$

$$V_1 = \frac{80 \times 150}{100} = 120 \text{ ml}$$

60 PPM

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 100 \times V_1 = 60 \times 150$$

$$V_1 = \frac{60 \times 150}{100} = 90 \text{ ml}$$

10 PPM

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 100 \times V_1 = 10 \times 150$$

$$V_1 = \frac{10 \times 150}{100} = 15 \text{ ml}$$

II.II : Calcule vitesse de corrosion

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{st} \dots\dots\dots \text{III.III}$$

t = 30 min

Tableau IV.I : mesure d’acier X60 dans cette expérience

temps								
H ₂ SO ₄ / C (ppm)	Temps (mn)	m1(g)	m(g)	m =m1- m2(g)	Longueur (cm)	Largeur (cm)	Hauteur (cm)	S (cm ²)
0	30	109,65	108,1	1,55	4,65	2	1,4	37,22
10	30	106,535	106,5217	0,0136	4,68	2	1,39	37,2904
60	30	105,154	105,1437	0,0101	4,59	1,9	1,4	35,614
80	30	106,614	106,6064	0,0079	4,69	2	1,4	37,492
100	30	105,956	105,9508	0,0052	4,7	1,99	1,4	37,438

Après l’opération de polissage et l’utilisation la méthode de la perte de masse, nous avons obtenir les résultats créés dans le tableau III.I.

La défiance entre chaque échantillon n’est pas plus grande, ils varient à 4.70 et 4.59 de longueur, 2 et 1.99 de largeur, 1.4 et 1.39 d’hauteur.

Alors, la surface est proche.

Tableau IV.II : résultat de la vitesse dans cette expérience.

C ppm	0	10	60	80	100
Temps (min)	30	30	30	30	30
V _{corr} (mm/an)	10.36	8.114	6.310	4.688	3.091

La vitesse de corrosion de l’acier X60 dans une concentration de 0 ppm est 10.36, et cet valeur est référencer. [13]

La vitesse de corrosion à partir de 0ppm (V_{corr}= 10.36), la vitesse diminué jusqu’à 3.091 par rapport de 100ppm.

A partir de ce tableau, nous remarquons que l'efficacité de PB98% dans un acide sulfurique 1M sur l'acier X60 au début de 10 ppm à 100 ppm, c'est-à-dire, l'augmentation de la concentration d'inhibiteur est la diminution de la vitesse de corrosion.

II.III : calculer le rendement

$$R\% = \frac{V_{corr} - V_{corr\ inh}}{V_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots III.IV$$

Tableau IV.III : résultat de rendement de la corrosion.

Con (ppm)	0	10	60	80	100
R %	0	99.12	99.35	99.49	99.67

Le rendement dans cette expérience est très bon, l'efficacité est en 100ppm (99.67 %).

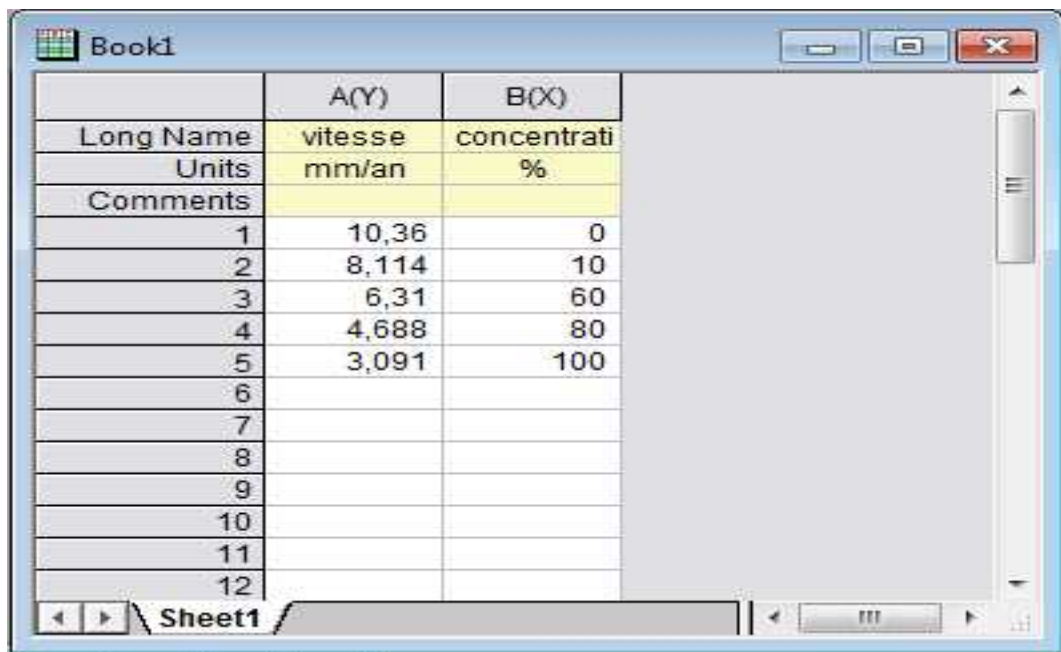


Figure IV.I : figure de tableau de la vitesse pour chaque concentration [kh]

Nous avons utilisé le programme de l'origine 8 pour tracer la courbe de vitesse de corrosion en fonction de la concentration

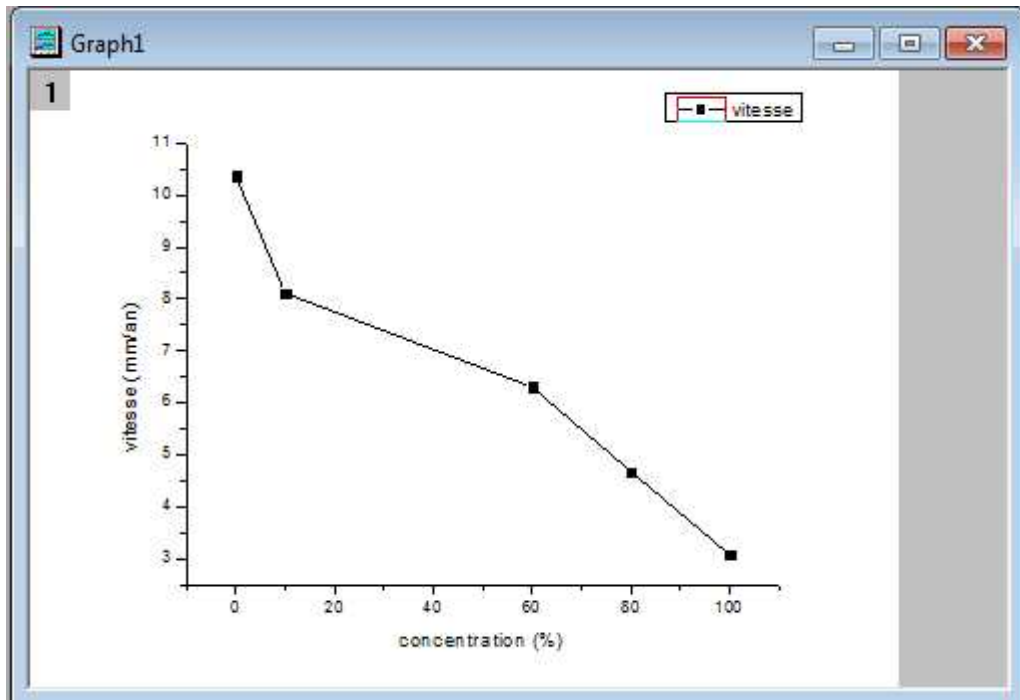


Figure IV.II : variation la vitesse de corrosion en fonction de concentration [kh]

Ce diagramme représente la variation de la vitesse de corrosion sur l'acier X60 dans un milieu corrosif H_2SO_4 1M en fonction de la concentration de milieu inhibitrice (H_2SO_4 + PB 98%).

En 0ppm, la vitesse de corrosion est grande, par ce que il y a une perte de masse sur l'acier X60 par l'acide sulfurique sans inhibiteur, mais, après on utilise le PB 98% dans l'acide, le résultat sera varié, c'est-à-dire la vitesse de corrosion est diminuée par rapport de la concentration (ppm). Le bon résultat est à début de 10 ppm ($v_{cor} = 8.114$ mm/an) jusqu'à la 100 ppm ($v_{cor} = 3.091$ mm/an).

Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier X60 par propyltriphenylphosphonium bromide 98 % dans un milieu acide sulfurique H_2SO_4 molaire. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse «méthode classique. Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

La concentration de PB 98% dans l'acide sulfurique est très importante, par ce que, si on augmente la concentration de PB 98% on va conserver notre acier contre la perte de masse, c'est-à-dire on va éviter le phénomène de corrosion.

Alors, la meilleure valeur de la vitesse de corrosion pour cet échantillon (X60) est 3.091 mm/an par rapport de 100 ppm à concentration de milieu inhibitrice que le rendement c'est 99.67 %.

A partir de cette étude, nous remarquons que, il y a beaucoup plus des méthodes pour diminuer la vitesse de corrosion et conserver notre métaux contre la corrosion, par ce que le métal c'est l'un des matériaux importance en cycle de vie.

Pour obtenir un bon résultat, il faut utiliser une méthode très précise et plus économique que la méthode de perte de masse, pour découvrir les problèmes exactes sur la corrosion.

Référence Bibliographique

- [01] E.bardal, corrosion and protection, springer (2004)5.
- [02] B.Normad,B.balland, prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique, presses polytechnique(2004)2.
- [03] thèse de Marmi hayat, amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, 06/07/2017.
- [04] mémoire magister de meddahi khalida, contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et inhibiteur de dépôt, 2013/2014.
- [05] livre de traité des matériaux, corrosion et chimie de surface des métaux, dieter landolt (professeur à l'école polytechnique fédérale de lausanne), réimpression corrigée 2003.
- [06] livre multimédia de la corrosion laboratoire, MATEIS-CORRIS, Lyon.
- [07] livre d'anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels (sylvain audisio, gérard béranger), 2010.
- [08] thèse de milacard faustin à USA des antilles et de la gugane, étude de l'effet de alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M, 18/01/2013.
- [09] mémoire étude de l'effet inhibiteur de quelque composés azotique contre la corrosion d'aluminium dans un milieu HCl 1 M, par chaib Wassila et Messaoudi abdeldjabar à l'université kasdi merbah ouargla, 2016/2017.
- [10] thèse pour obtenir diplôme de doctorat d'état en chimie synthèse et caractéristique de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition à l'université de mentouri constantine, 25/12/2007.
- [11] Mémoire pour obtenir du diplôme de magister en chimie, inhibition de la corrosion par des ions dithiolum synthétisés, par Mansouri Khaled 15/12/2009.
- [12] thèse pour obtenir le titre de docteur en chimie, l'étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, par Milacard Faustin à l'école doctorale pluridisciplinaire : santé environnement et société dans les Amériques, 18/01/2013.
- [13] Mémoire de master académie de Goubi Charafeddine Zouzou Taleb Messaoud sur L'étude de l'inhibition de la corrosion par (méthoxy carbonyl méthyl) Triphenyl Phosphonium bromide dans un milieu HCl 1M, 31 /05 /2016.
- [14] Mémoire de master académique par Allaoui Oussama et Moulay Smail sur L'effet inhibitrice de méthoxy méthyl triphenylphosphoniumchloride contre la corrosion dans un milieu H₂SO₄ 0.5M, université kasdi merbah ouargla, 2015/2016.
- [15] national center for biotechnologie information.
- [kh] photos perssonel (kamassi heythem) 2019.

Annexes

Volume de H₂SO₄ 1M nécessaire

Concentration ppm	Volume ml
0	27.76
01	1.5
10	15
60	90
80	120
100	150

Vitesse de corrosion

Concentration PPM	Vitesse de corrosion mm/an
0	10.36
01	6.631
10	8.114
60	6.310
80	4.688
100	3.091

Rondement de corrosion

Concentration Ppm	rondement de corrosion %
0	0
01	99.29
10	99.12
60	99.35
80	99.49
100	99.67