

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:

***TITRE : La protection contre la corrosion a l'acier (XC60) par
Methoxycarbonyl Triphenyl Phosphonium Bromide
(C₂₀H₁₈BrO₂P)***

Présenté par :
Abdennacer CHENINI

Jury:

M^f: Fouzi BENBRAHIM	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Président de jury
M^f: Khaled MANSOURI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Encadreur
M^f: Sallah AGGOUN	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur
M^f: Belkacem HAMMADI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur
M^f: Med . H BOUTELLI	Maitre Assistant	A Univ. Ghardaïa	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2015/2016

Remerciements

Je remercie ALLAH qui m'a donné le courage et la patience jusqu'au bout de mes études.

C'est avec une profonde reconnaissance et une considération particulière que je remercie mon encadreur Mr Mansori Khaled pour m'avoir encadré et notamment sa disponibilité de tous les instants ainsi que ses conseils avisés qui ont rendu ce travail possible.

A tous les enseignants de L'université de Ghardaia département sciences et technologies Option analyse et contrôle qualité notamment

Mr Fouzi Benbrahim , Sallah Aggoun, Med Boutelli et Belkacem Hammadi sans qui je ne serais pas arrivé à ce stade d'étude ;

A tout le personnel de la bibliothèque ;

Mes remerciements vont aussi à tous qui ont participé de près ou de loin à l'établissement de ce mémoire.

MERCI.

Dédicace

Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail ; que je dédie :

- + Ma mère Amourra et mon père LAID ; sans eux je n'aurai pas abouti à ce stade d'étude, que Dieu m'aide à les honorer, les servir et les combler.*
- + À ceux que j'aime et que j'adore : Mes frères Youcef, Ibrahim, Mohammed, ilyes*
- + À la future femme CHENINI*
- + À mon encadreur Mr. Mansouri Khaled*
- + À tous mes amis : Abd fettah, Abd malek, Mohammed, Lamine Abd rahim, Sid Ali, Younes, Youcef, karim, Sofiane*
- + À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire .*
- + Enfin, à tous ceux qui m'aiment.*
- + À vous...*

MERCI

CHENINI Abdennacer

Résumé

Dans ce travail, on étudie l'efficacité de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbon X60 dans une solution HCL à 1 M en utilisant les sels phosphonium comme des inhibiteurs, dans ce cas, le Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$), les échantillons ont été préparés au sein de laboratoire de la société nationale de pipe ALFAPIPE unité de Ghardaïa.

Cette étude a été réalisée au niveau de laboratoire de chimie de la faculté des sciences, technologie de l'université de Ghardaïa.

L'ensemble des résultats montrent que le sel sujet étudiés peut être utilisé comme un inhibiteur.

Mots clés : inhibiteur, corrosion, sel phosphonium , électrochimie

ملخص:

في هذه العمل نحن بصدد دراسة فعالية تثبيط تآكل الفولاذ X60 في محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1 مول باستخدام الملح فسفونيوم ميثوكسي كاربونيل تري فينيل الميثيل فسفونيوم بروميد ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) باعتبارها المانع تم إعداد العينات الحديد الصلب بالكربون في مختبر وحدة الشركة الوطنية للصناعة الأنابيب ALFAPIPE غرداية. كما أجريت هذه الدراسة في مستوى مختبر الكيمياء بـ كلية العلوم و التكنولوجيا ، بجامعة غرداية. تظهر النتائج الإجمالية أن الملح يمكن استخدامه كـ مثبط للتآكل .

الكلمات المفتاحية : المانع والتآكل والملح فسفونيوم ، الكيمياء الكهربائية.

Sommaire

Introduction générale :	01
--------------------------------------	----

Chapitre I

I.1. Introduction :	03
I.2. Définition de la corrosion :	03
I.3. Différentes types de corrosion :	04
I.3.1. Corrosion chimique :	04
I.3.2. Corrosion électrochimique :	04
I.3.2.1. Cinétique électrochimique :	05
I.3.2.2. L'interaction mécanique de la corrosion électrochimique :	05
I.3.3. Corrosion biochimique :	06
I.4. Différentes formes de corrosion :	06
I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée :	06
I.4.2. Corrosion par piqûres :	07
I.4.3. Corrosion inter-granulaire :	07
I.4.4. Corrosion galvanique ou bi-métallique :	08
I.4.5. Corrosion érosion :	08
I.4.6. Corrosion sous contrainte :	09
I.4.7. Corrosion sélective :	09
I.4.8. Corrosion cavernueuse :	10
I.5. Les facteurs de corrosion :	11
I.5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu):	11
I.5.2. Facteurs liés au métal:	11
I.5.3. Facteurs définissant le mode d'emploi:	11
I.5.4. Facteurs dépendants du temps:	12
I.6. Protection contre la corrosion :	12
I.6. 1. Prévention par forme adaptée des pièces :	12
I.6. 2. Protection par un choix judicieux des matériaux :	12
I.6. 3. Protection par revêtements :	12
I.6. 4. Protection par inhibiteur :	13
I.6. 4.1. Définition :	13
I.6.4.2. Degré d'inhibition :	13
I.6.4.3. Classements des inhibiteurs :	15
I.6.4.3.1 Domaines d'application :	15
I.6.4.3.2 Influence sur les réactions électrochimiques partielles :	15
I.6.4.3.3. Mécanismes d'inhibition :	17
I.6.4.4. Inhibition en milieu acide:	18
I.6.4.5. Inhibition en milieu neutre :	20
I.6.5. Protection par bactéricides :	21
I.6.6. Protection électrochimiques :	21
I.6.6.1 Protection cathodique :	21
I.6.6.2 protection anodique :	21

Chapitre II

II.1. Introduction :	23
II.2. Caractéristiques d'un inhibiteur :	23
II.3. Les classes d'inhibiteurs :	23
II.3.1 Les inhibiteurs organiques :	24
II.3.2. Les inhibiteurs minéraux :	24
II.3.3. Les inhibiteurs anodiques :	24
II.3.4. Les inhibiteurs cathodiques :	25
II.3.5. Les inhibiteurs mixtes :	25
II.3.6. Par adsorption :	25
II.3.7. Par passivation :	25
II.3.8. Par précipitation :	26
II.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :	26
II.4.1. Méthode de la masse perdue (méthode stationnaires) :	26
II.4.2. Méthode de la perte de masse :	27
II.4.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie) :	27
II.4.2.2. Courbes de polarisation :	28
II.4.2.2.a. Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel :	29
II.4.2.2.b Corrélation entre i_{corr} et la vitesse de corrosion :	31
II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	31
II.4.3.1. Généralités :	31
II.4.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :	33
II.4.3.3. Utilisation des schémas électriques équivalents :	34
II.5. L'inhibiteur utilisé :	37

Chapitre III

III.1. Introduction :	39
III.2. Méthodes de la perte de masse :	39
III.2.1. Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse :	39
III.2.1.1. Le milieu corrosif :	39
III.2.1.2. Préparation de la solution de $KMnO_4$:	40
III.2.1.3. Etalonnage de la solution de $KMnO_4$:	40
III.2.1.4. L'inhibiteur à tester :	41
III.2.2. L'acier au carbone utilisé :	41
III.2.3. Préparation des échantillons et polissage :	42
III.2.4. Matériels utilisés :	42
III.2.5. Mode opératoire :	46
III.3. L'étude de l'efficacité inhibitrice :	47
III.3.1. Le temps d'immersion :	47
III.3.2. Interprétation :	49
III.4. Vérification et dosage en $KMnO_4$:	49
III.4.1. La relation entre la masse perdue de fer et le volume de permanganate de potassium :	49
III.4.2. Couples en présence et demi-équations de couple :	49

III.4. 3. Demi-équations de réaction et équation de réaction :	50
III.4. 4. Bilan des grandeurs et quantités de matière accessibles :	50
III.4. 5. Préparation de la solution de KMnO_4 :	51
Concluion générale :	55

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de corrosion électrochimique :	04
Figure I.2: Corrosion uniforme d'une citerne à eau :	06
Figure I.3 : Corrosion par piqûres de divers aciers alliés dans une atmosphère soufrée :	07
Figure I.4 : Corrosion inter-granulaire du titane en vapeur acide :	08
Figure I.5 : corrosion rondelle bi-métallique:	08
Figure I.6 : Corrosion-érosion d'un ensemble de régulation de pompe à eau :	09
Figure I.7 :Corrosion sous contraintes d'un acier allié en milieu pechlorate :	09
Figure I.8 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton :	10
Figure I.9 : Corrosion cavernueuse du fer dans l'air :	11
Figure I.10 : diagramme d'Evans montrant le déplacement de potentiel de corrosion:.. dû à la présence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique(b) et mixte (c)	14
Figure I.11 : Inhibiteur anodique. :	16
Figure I.12 : Inhibiteur cathodique :	16
Figure I.13 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	17
Figure I.14 : Variation de la vitesse de corrosion du fer dans 0.5 M H ₂ SO ₄ en fonction du paramètre σ , qui caractérise la densité d'électrons sur le groupe fonctionnel -CN des inhibiteur (dérivés du benzonitrile) montrés sur la figure. :	20
Figure II.1 :Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion. :	27
Figure II.2 Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière. :	30
Figure II.3 : Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce. :	30
Figure II.4 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction d'activation pur). :	32
Figure II.5. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés. :	35
Figure II.6. Formule détaillée et forme de la bouteille. :	37
Figure III.1 : Bouteille de l'acide HCL à 36%:	40
Figure III.2 : Graphe de détermination du temps d'immersion. :	47
Figure III.3 : Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 20 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur HCL 1mol/litre avec différentes concentrations. :	48
Figure II.4 : Montage d'expérience (dosage). :	52

Liste des tableaux

Tableau II.1. Caractéristiques techniques de l'inhibiteur :	37
Tableau III.1 : Analyse chimique de l'acier (X60) X 10 ⁻³ :	41
Tableau III.2 :Détermination du temps d'immersion. :	47
Tableau III.3 : Vitesse de corrosion de l'acier après 20 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur HCL 1mol/litre avec différentes concentrations. :	48
Tableau III.4 : les valeurs expérimentales de la masse perdue par le dosage en KMNO ₄ de l'acier (XC60). :	53

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 de l'effet de la corrosion des métaux sur l'économie 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 trois chapitres.

Le premier chapitre comprend des notions générales sur la corrosion, quelques méthodes de protection contre la corrosion, et l'aspect théorique de la corrosion électrochimique en considérant les lois de la thermodynamique et la cinétique électrochimique et généralité sur la spectroscopie impédance électrochimique, et Définition et principe et Représentation graphique des impédances et Représentation graphique des admittances.

Le second chapitre de ce mémoire consiste en la synthèse des produits dithiolethione et leurs sels correspondant ainsi que les Propriétés physiques ou électrochimiques et l'utilisation médicale et utilisation industrielle des dithiolethione.

Le troisième chapitre traite l'étude électrochimique de l'action de sels dithiolethione sur la corrosion de l'acier au carbone X60 dans un milieu acide HCl à 1 mol/Litre dans le but de déterminer le taux d'inhibition, puis de comparer l'efficacité de l'inhibiteur (Methoxycarbonylmethyl bromide).

Dans notre travail l'étude électrochimique s'est basée sur la méthode (perte masse).

Chapitre I

Notions sur la corrosion

I.1. Introduction :

La corrosion est considérée comme l'un des problèmes majeurs de cette époque où les pertes causées par ce phénomène sont chiffrées en millions ou plutôt en milliards de dollars. Elle transforme les nouvelles constructions en squelettes fracassés, les machines en vieilles choses usées et les moteurs en un tas de ferrailles inutilisables.

La corrosion gaspille et épuise nos fortunes et le fruit de notre travail, comme elle conduit à des accidents regrettables et à la contamination de nos produits alimentaires, notamment les conserves et les médicaments, ceci a un impact direct sur la santé humaine.

I.2. Définition de la corrosion :

La corrosion que l'on peut définir d'une manière simple comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant est, par contre, un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'emploi, au temps[2,3].

La corrosion est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans ce dernier, d'une composante de l'environnement[1,3].

Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion. Elle tient compte également du fait que la corrosion est un phénomène nuisible qui détruit le matériau ou réduit ses propriétés, (perte progressive de matière et de la surface d'un solide)[1].

Origines de la corrosion :

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs :

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

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition électrochimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique.

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus.

I.3. Différentes types de corrosion

Le processus de corrosion consiste en une réaction hétérogène chimique ou électrochimique qui se produit à la surface de séparation entre le matériau métallique et le milieu ambiant. La corrosion est donc un mode de dégradation progressant à partir de la surface du matériau.

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

I.3.1. Corrosion chimique

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

I.3.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolytique. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion[4].

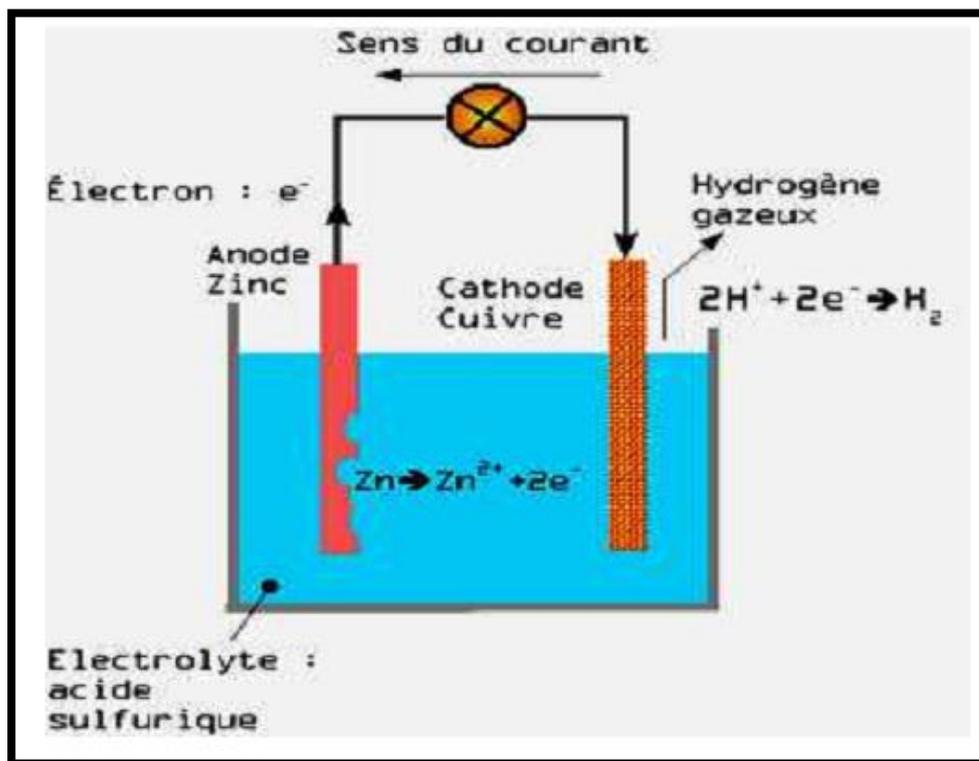


Figure I.1 : Exemple de corrosion électrochimique

I.3.2.1. Cinétique électrochimique

Le mécanisme de la corrosion comprend trois étapes :

- ✓ Ionisation du métal à l'anode
- ✓ Déplacement des électrons libres vers la cathode
- ✓ Interaction avec la cathode

I.3.2.2.L'interaction mécanique de la corrosion électrochimique

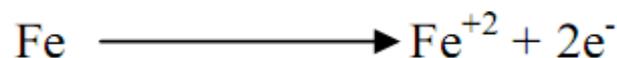
La corrosion électrochimique semble commencer à partir du moment de l'équilibre et en particulier si les électrons obtenus par ionisation sont captés[5].

- Lorsque les électrons sont captés en présence d'oxygène dans ce cas on parle de la corrosion par Oxygène. Lorsque les électrons sont captés par les cations H^+ on parle de la corrosion acide
- Lorsque les électrons sont captés par un métal noble on parle de corrosion galvanique.
- lorsque on immerge un métal (fer) dans une solution acide H_2SO_4 diluée ne contenant pas d'oxygène il découvre une dégradation acide continue selon l'équation suivante:



On peut décomposer cette réaction en deux sous-réactions :

La première est une réaction d'oxydation c'est-à-dire l'atome de fer donne deux électrons et devient Fe^{2+} on dit qu'il s'agit d'une réaction anodique



La deuxième est une réaction de réduction quand deux protons acceptent les deux électrons de fer pour devenir H_2 .



I.3.3. 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.

I.4. Différentes formes de corrosion

Fontana propose une classification en huit catégories et qui sont abordé en ce qui suit.

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte .Elle cause une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface[1,2]. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides. On rencontre aussi ce type d'attaque lors de la formation de la rouille du fer et du ternissement de l'argent. L'oxydation à haute température des métaux est aussi un exemple de corrosion uniforme et elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal[2,4].



Figure I.2: Corrosion uniforme d'une citerne à eau.

Prévention

- ✓ Revêtement métalliques ou organique;
- ✓ Modification du milieu (action sur le PH, température et la teneur en O₂) ;
- ✓ Elimination de l'élément corrosif et nettoyage ;

I.4.2. Corrosion par piqûres :

C'est un type d'attaque localisée de la surface, la vitesse de corrosion étant plus grande en des sites préférentiels de la surface[4].

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode, qui touche, les aciers inoxydables en milieux chlorurés, film de calamine sur l'aciéra carbone et film d'oxyde de chrome sur les aciers inoxydables[2].

Si l'attaque est limitée à une anode, les piqûres qui apparaissent sont dites profondes. Si la surface d'attaque est relativement plus grande et moins profonde, les piqûres sont dites superficielles[4,5].



Figure I.3 : Corrosion par piqûres de divers aciers alliés dans une atmosphère soufrée.

Prévention

- ✓ Utiliser les matériaux les plus résistants à la corrosion par piqûre ;
- ✓ L'addition des éléments améliorant la résistance à la piqûre.

I.4.3. Corrosion inter-granulaire :

Elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est une attaque sélective aux joints de grains[1,5]. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints des grains. C'est le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains. C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques du métal sont altérées, car les fissures

ainsi produites affaiblissent le métal .En effet, la charge à la rupture et l'allongement des échantillons corrodés prennent alors une valeur plus faible[4,7].

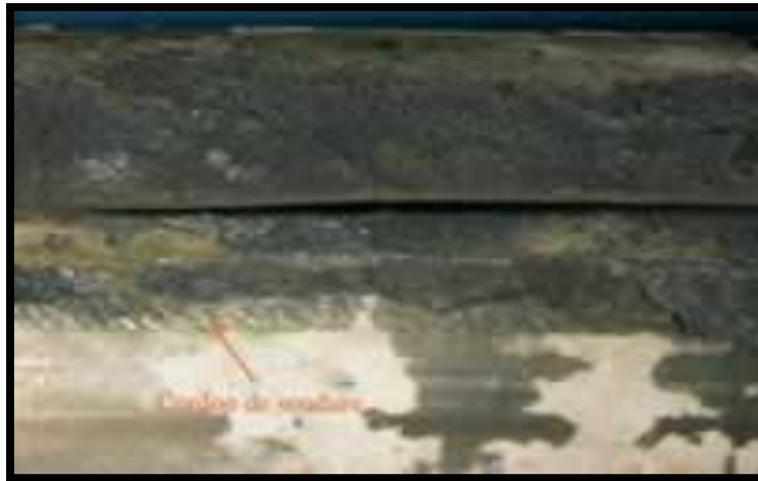


Figure I.4 : Corrosion inter-granulaire du titane en vapeur acide

I.4.4. Corrosion galvanique ou bi-métallique :

Elle se traduit par l'accélération de la corrosion du métal le moins noble quand celui-ci est en continuité électrique avec un métal plus noble, exposé au même électrolyte[1].



Figure I.5 : corrosion rondelle bi-métallique

Prévention

- ✓ En utilisant avec précaution les revêtements en maintenant le milieu en bon état ;
- ✓ En réduisant l'agressivité du milieu (température, ajout d'inhibiteurs).

I.4.5- Corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière .Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La cavitation peut conduire à des types de corrosions-érosions particuliers.



Figure I.6 : Corrosion-érosion d'un ensemble de régulation de pompe à eau

I.4.6. Corrosion sous contrainte :

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieure du métal et d'une attaque du milieu (généralement peu prononcée) .C'est le cas de la fragilisation d'hydrogène de certains aciers en présences de H_2S , ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénites par l'ion chlorure[2,6,7].



Figure I.7 :Corrosion sous contraintes d'un acier allié en milieu pechlorate

I.4.7. Corrosion sélective :

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse .C'est-à-dire un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique

sans perte apparente de matière .C'est le cas de dézincification des laitons et de la corrosion graphitique de la fonte, graphitisation des fontes grises et dés aluminisations des cupro-aluminiums.

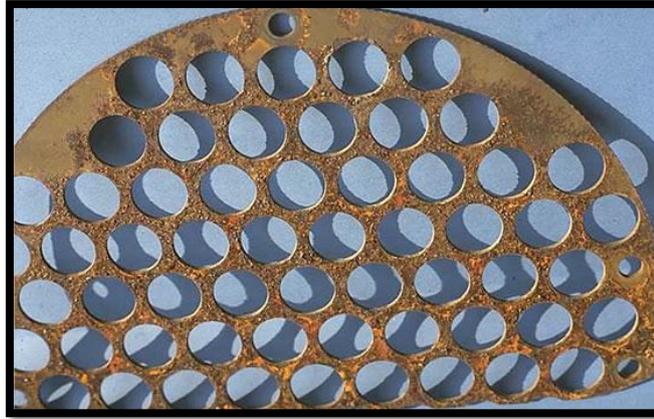


Figure I.8 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.

I.4.8. Corrosion caverneuse :

Ce sont des attaques localisées par suite d'un confinement du milieu qui rend le métal anodique à son niveau[2].Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique .On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène[1].

Cette corrosion se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièces métallique et une autre pièce, métallique ou non , entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner .Elle est particulièrement dangereuse dans le cas de certains aciers inoxydables. En milieu chloruré la corrosion caverneuse des aciers inoxydables, procède d'un phénomène plus complexe, mais se traduit aussi par une attaque préférentielle des zones où le milieu est le moins renouvelé (sous les dépôts, dans les recoins, sous les joints, etc) [1].



Figure I.9 : Corrosion caverneuse du fer dans l'air

I.5. Les facteurs de corrosion

Quatre groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion.

Ce sont:

I.5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu):

- ✓ Concentration du réactif oxydant, teneur en oxygène et autres gaz dissous;
- ✓ Résistivité du milieu, température, pression;
- ✓ Présence de bactéries, vitesse d'écoulement.

I.5.2. Facteurs liés au métal:

- ✓ Homogénéité du métal, impuretés dans le métal, nombre de coordination;
- ✓ Noblesse du métal, tendance à la passivation;
- ✓ Contraintes résiduelles internes, nature du produit de corrosion.

I.5.3. Facteurs définissant le mode d'emploi:

- ✓ Etat de surface, forme des pièces ;
- ✓ Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique...).

I.5.4. Facteurs dépendants du temps:

- ✓ Modification des dépôts protecteurs;
- ✓ Dégradation des revêtements protecteurs.

Tous ces facteurs ont une influence directe sur la tenue d'un matériau donné, dans un milieu donné.

I.6. Protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification .En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet jusqu'à sa réalisation .Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus , la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

la lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

I.6. 1. Prévention par forme adaptée des pièces :

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur peut diminuer les risques de corrosion, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante[1].

I.6. 2. Protection par un choix judicieux des matériaux :

Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres du choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant .Le constructeur doit également prendre en considération, par exemple en présence de H_2S , il est recommandé d'utiliser des aciers ayant une dureté Rockwell C inférieure ou égale à 22, il faut éviter d'associer des métaux ayant un potentiel différent dans le milieu considéré.

I.6. 3. Protection par revêtements :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Les

revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

I.6. 4. Protection par inhibiteur :

I.6. 4.1. Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute à très faible dose au milieu agressif, diminuant ou annulant son agressivité sans modifier de manière notable les autres propriétés de milieu.

I.6.4.2. Degré d'inhibition :

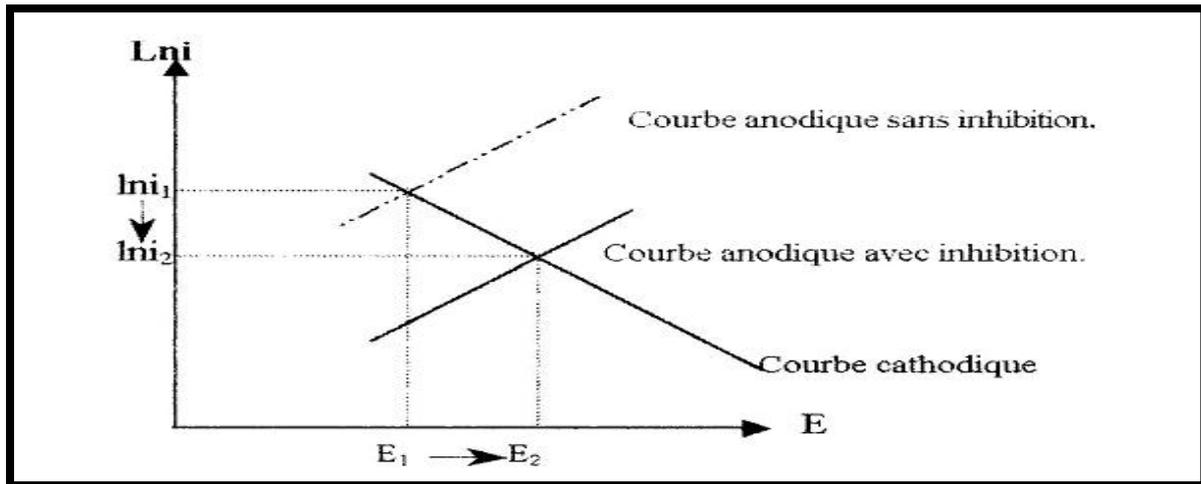
Le degré d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur :

$$R_i = \frac{v_0 - v}{v_0}$$

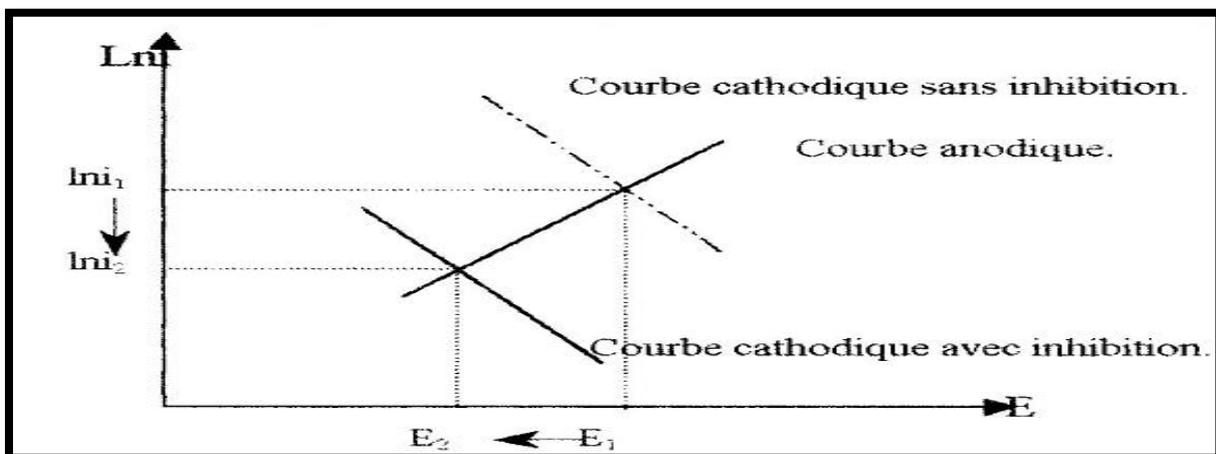
Où

v_0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur ;

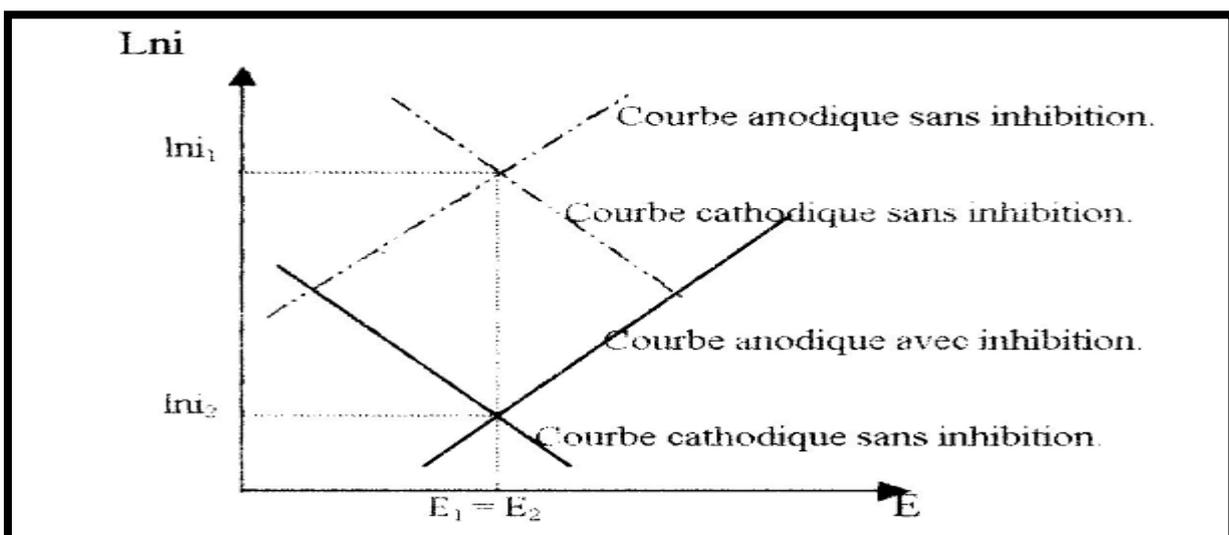
v : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.



a-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur anodique.



b-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur cathodique



c-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur mixte

Figure I.10 : diagramme d'Evans montrant le déplacement de potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique(b) et mixte (c).

I.6.4.3 Classements des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par domaine d'application,
- réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel,

I.6.4.3.1 Domaines d'application :

Selon leur domaine d'application, on classe les inhibiteurs de corrosion :

- ✓ En milieu aqueux : On distingue les inhibiteurs pour milieux acides qui sont , employés entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage . Dans l'industrie pétrolière on l'ajoute aux fluides de forage . Les inhibiteurs pour un milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.
- ✓ En milieu organique : Les lubrifiants pour moteurs et l'essence , souvent contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion, généralement les inhibiteurs sont utilisées à de grandes quantités .
- ✓ Les inhibiteurs pour phase gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, par exemple les amines s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique.

I.6.4.3.2 Influence sur les réactions électrochimiques partielles :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon la vitesse des réactions électrochimiques :

- **Les inhibiteurs anodiques :**

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif[1] .

Ces produits vont filmer les anodes, essentiellement en réagissant avec le fer émis à l'anode, le produit de la réaction inhibiteur/ Fe^{++} sous forme d'un dépôt colmate l'anode . Ces produits ne sont pas utilisés dans le pétrole, puisque il faut que l'ensemble de l'anode soit totalement colmatée . Sinon, les

phénomènes de corrosion étant, dans nos milieux sous contrôle cathodique, on aura simplement réduit la surface d'attaque sans diminuer l'intensité de corrosion. Cela veut dire qu'on attaquera une surface moindre mais beaucoup plus vite[2].

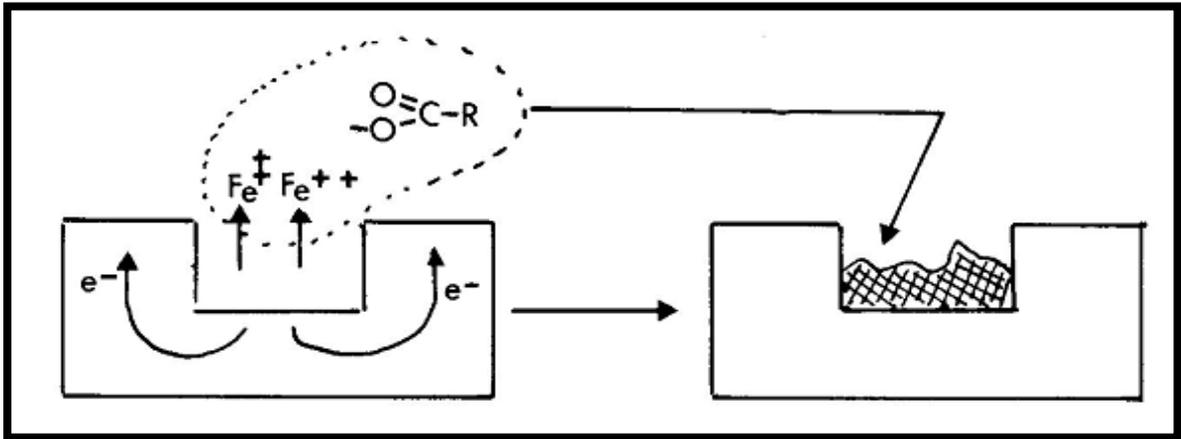


Figure I.11 : Inhibiteur anodique.

- **Les inhibiteurs cathodiques :**

Un inhibiteur cathodique, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif[1].

Ces produits ayant, par leur tendance ionique, une affinité pour les électrons vont filmer les zones cathodiques. Ils sont constitués d'un site actif électrophile qui s'adsorbe et d'un radical généralement hydrocarboné lypophile.

La présence de ce radical constitue le film protecteur qui peut être souvent renforcé par de l'huile du fait du caractère lypophile du radical.

Ces produits ne sont jamais dangereux d'où leur utilisation en milieu pétrolier.

L'adsorption à la cathode présente l'avantage de réduire l'intensité d'attaque quel que soit le pouvoir couvrant de l'inhibiteur[2].

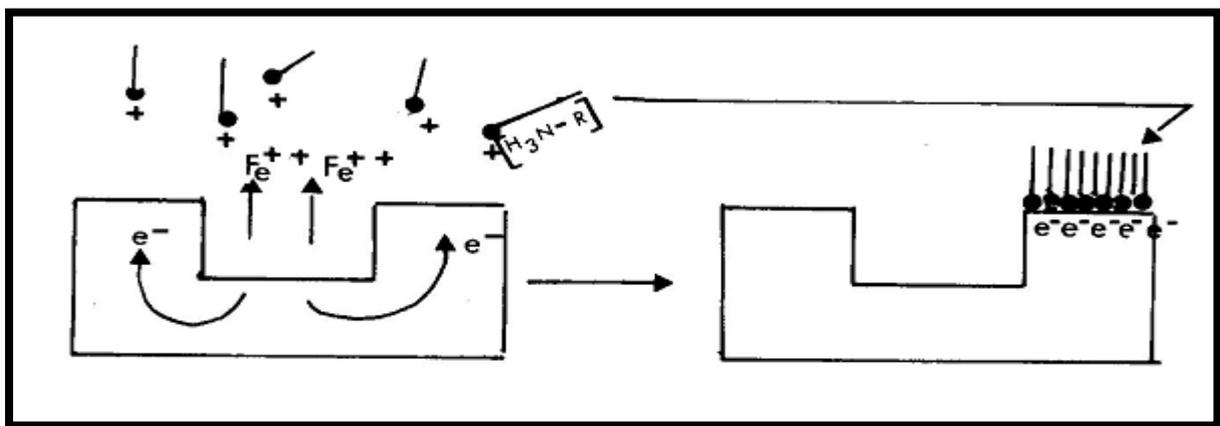


Figure I.12 : Inhibiteur cathodique

- **Les inhibiteurs mixte :**

Elle diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

I.6.4.3.3. Mécanismes d'inhibition :

Selon le mécanisme réactionnel, on distingue différents modes inhibition :

- ✚ **Par adsorption :**

La corrosion peut se ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal .Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption .Ces mécanismes sont particulièrement importants en milieu acide[2].

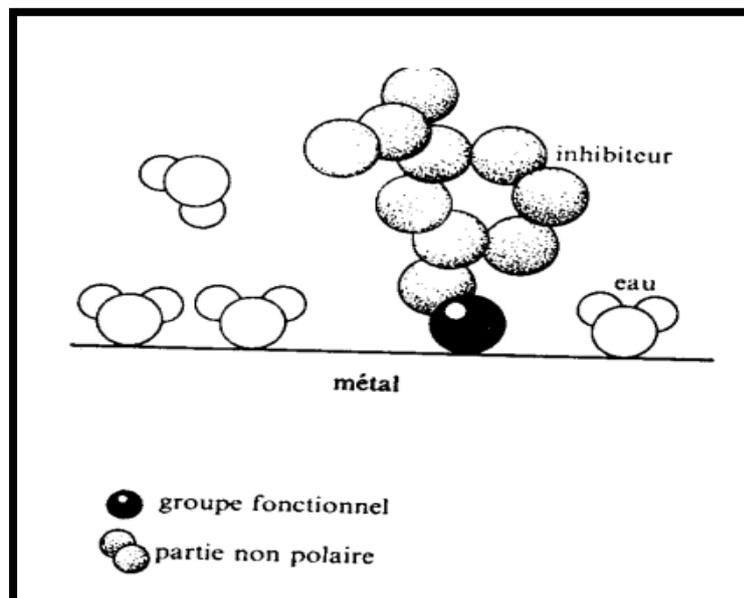


Figure I.13 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

- ✚ **Par passivation :**

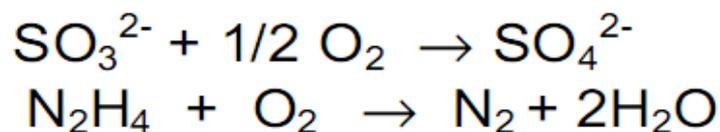
Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion .Des agents tampons, qui augmentent le Ph près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas .Parmi les inhibiteur oxydants, on trouve notamment les chromates CrO_4^{2-} et les nitrites NO_2^- ,les molybdates MoO_4^{2-} et les nitrates NO_3^- ,agissant de la même façon mais sont moins efficaces.

✚ Par précipitation :

Ce sont des inhibiteurs qui provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. Les polyphosphates $(\text{NaPO}_3)_n$ et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibition[1].

✚ Par l'élimination de l'agent corrosif :

Cette inhibition n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elles se pratique notamment dans les circuits d'eau chaudes fermés 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.

**I.6.4.4. Inhibition en milieu acide:**

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchés. Ils s'adsorbent à la surface du métal en ralentissant ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration

Les inhibiteurs organiques utilisés comme inhibiteur 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, tel- NH_2 (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{COOH}$ (carboxyle), $-\text{PO}_3$ (phosphate) et leurs dérivés.

Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, mais il s'applique à tous les inhibiteurs organiques, par exemple, le triméthylène-diamine est

un inhibiteur pour phase gazeuse, alors que le benzoate de sodium et les organophosphates sont destinés aux solutions neutres.

L'inhibition en milieu acide n'est pas toujours due à un blocage partiel de la surface par un inhibiteur adsorbé. Parfois, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Les complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles. Dans certains cas, des liaisons carbone-carbone non saturées des complexes subissent des réactions de polymérisation qui rendent les couches plus compactes, la dissolution du métal est ainsi ralentie.

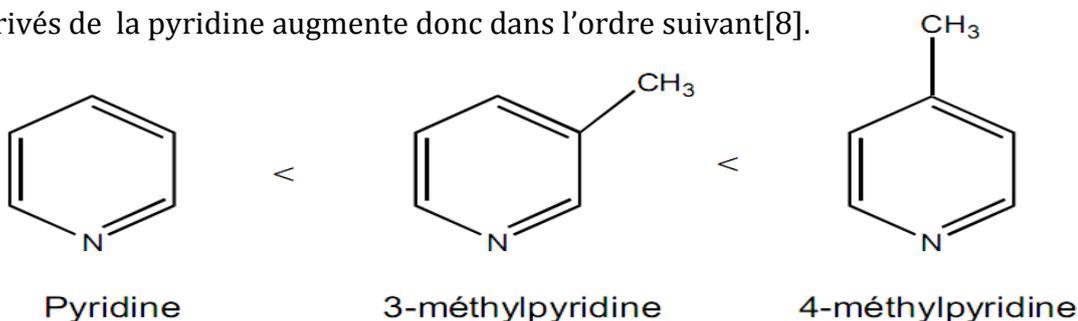
Influence de la densité d'électrons.

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules



organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces fonctionnels. Elle augmente donc dans l'ordre.

La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule pyridine, des groupes méthyles, $-CH_3$, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe nucléophile). Le rendement d'inhibition des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [8].



Par contre, Si l'on remplace dans les molécules ci-dessus les groupes méthyles par des substituants électrophiles qui attirent les électrons, tel que $-Cl$, les rendement d'inhibition diminue.

De même, les groupes nucléophiles et électrophiles influencent l'efficacité d'inhibition du benzonitrile C_6H_5-CN . La figure I.14 représente la vitesse de corrosion du fer dans une solution $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C , en présence de différents dérivés du benzonitrile. Le paramètre σ (constante de Hammett), représenté sur l'abscisse, exprime la densité d'électrons sur le groupes $-CN$; une valeur positive élevée de σ correspond à une basse densité d'électrons .Celle-ci varie en fonction des groupes substitutionnels attachés .Les résultats indiquent une corrélation de type semi-logarithmique entre la vitesse de corrosion et le paramètre σ .

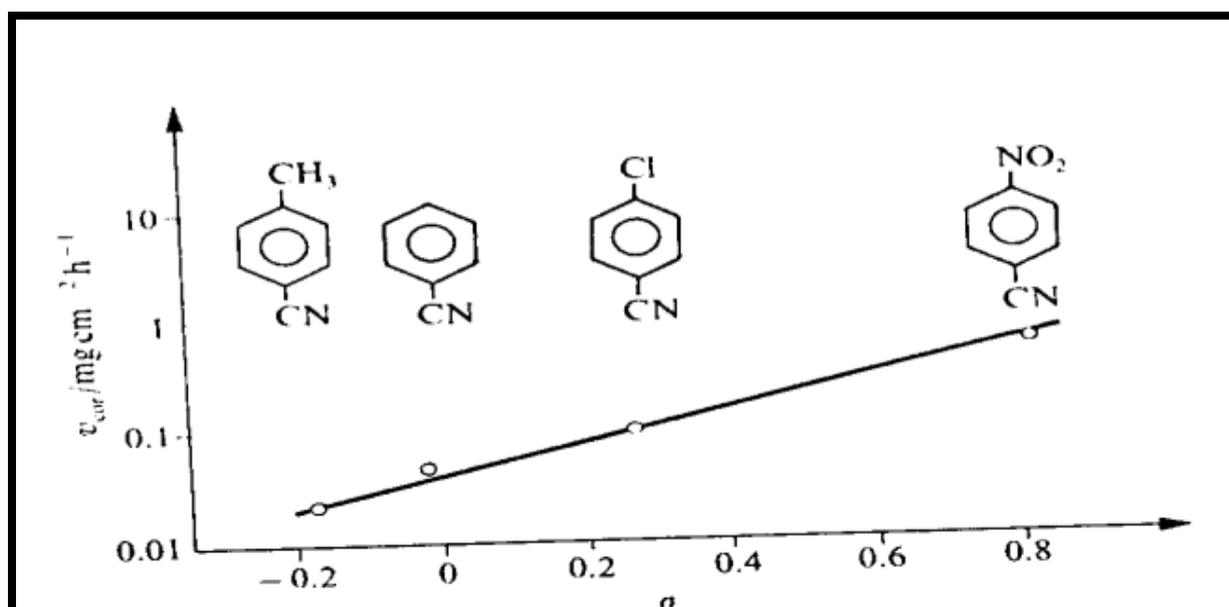


Figure I.14 : Variation de la vitesse de corrosion du fer dans $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ en fonction du paramètre σ , qui caractérise la densité d'électrons sur le groupe fonctionnel $-CN$ des inhibiteurs (dérivés du benzonitrile) montrés sur la figure.

I.6.4.5. Inhibition en milieu neutre :

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous .Les risques d'une attaque diminuent considérablement 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, tels les benzoates, tartarates ou salicylates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction .

I.6.5. Protection par bactéricides :

Les bactéricides sont des produits chargés de tuer les bactéries .L'adsorption du bactéricide par les bactéries, bloque le processus du métabolisme bactérien à un niveau bien spécifique (une enzyme).après un temps de contact de quelques heures, la bactérie meurt .D'où la nécessité de laisser un temps de contact suffisant pour détecter s'il y a ou non efficacité du produits.

I.6.6. Protection électrochimiques :

La protection cathodique et anodique essaient toutes deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe[9].

I.6.6.1 Protection cathodique :

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable[1].

I.6.6.2 protection anodique :

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{cor} < E_p$.une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif [1].

Chapitre II

L'inhibition de corrosion

II.1. Introduction :

Le mot (inhiber) est dérivé du latin (inhiber) qui signifie arrêté, retenir le mot (Inhibition est employée en chimie et en corrosion depuis 1907.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif[10].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engainer (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration[11].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et en fonction de la température et de concentrations utilisées.

II.2. Caractéristiques d'un inhibiteur :

Les inhibiteurs doivent êtres :

- Soluble dans les solutions.
- Actives même en faible concentration (0.1gà1g/l)
- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être compatible avec les normes de non -toxicité.
- être peu onéreux.

II.3. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celle-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur
- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ ou formation d'un film)

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

II.3.1 Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonâtes (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés, les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal.

II.3.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺et Zn²⁺. [10,12,13]

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

II.3.3. Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

II.3.4. Les inhibiteurs cathodiques :

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, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Comme exemple on peut citer le 2,6 demi thyléquinoline sur la corrosion d'un acier en milieu H_2SO_4 .

II.3.5. Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [12].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

II.3.6. Par adsorption :

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

II.3.7. Par passivation :

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

II.3.8. Par précipitation :

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc[11,12].

II.4 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires;
- Méthodes transitoires.

II.4.1. Méthode de la masse perdue (méthode stationnaires)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la perte de masse subie par un échantillon de surface s , pendant un temps d'immersion t , dans une solution corrosive maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{s.t}$$

v peut être exprimé en [mg/cm².h]

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant test en [g]

m_f : masse de l'échantillon après test en [g]

s : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en [cm²]

t : temps d'immersion en [h]

II.4.2. Méthode de la perte de masse :

II.4.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte figure II.1 Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique.

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas[14].

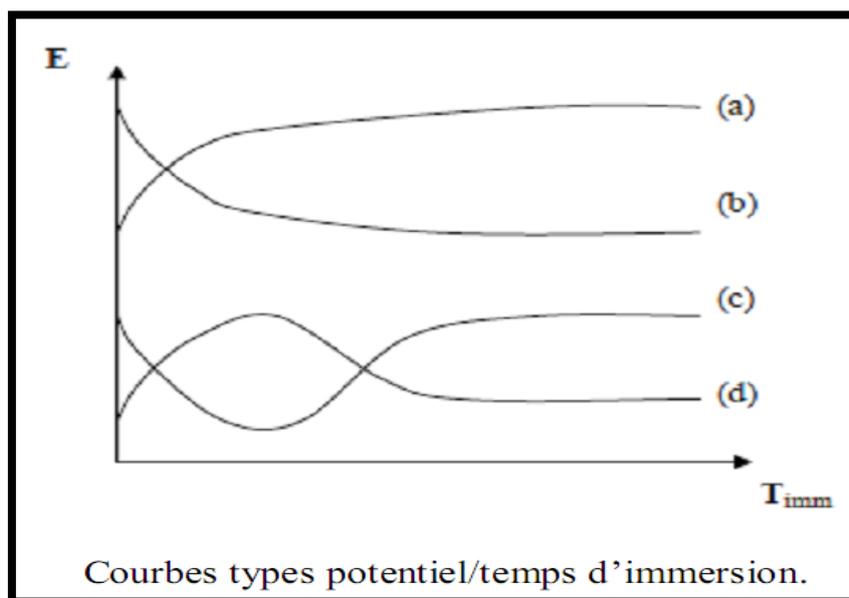


Figure II.1 :Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion[14]

(a) : le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,

(b) : destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,

(c) : passivation apparaissant après un début d'attaque,

(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

II.4.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitant [15]:

- ✓ le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- ✓ le transport de masse de l'espèce électro active ou des produits de réaction (diffusion).

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha_A \cdot n \cdot F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha_C) \cdot n \cdot F}{RT} \eta} \right]$$

Où :

i : la densité de courant, i_{corr} : la densité de courant d'échange,

α_a et $\alpha_b = (1-\alpha_c)$: les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

η : la surtension à l'électrode ($E - E_{corr}$).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation :

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$$

qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante figure II.2. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_A et β_C , et la densité de courant d'échange i_0 , liée aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal[16].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion de l'espèce électroactive devient limitante figure II.3. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

II.4.2.2.a. Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel :

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant $i = i_a - i_c$. Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ($E > E_{\text{corr}}$), i est anodique et $i_a > i_c$, on a un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{\text{corr}}$), i est cathodique car $i_c > i_a$, dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction. Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent $i = i_a - i_c$. Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient, $i = i_a$, on a une droite de Tafel anodique. Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient $i = i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de i_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

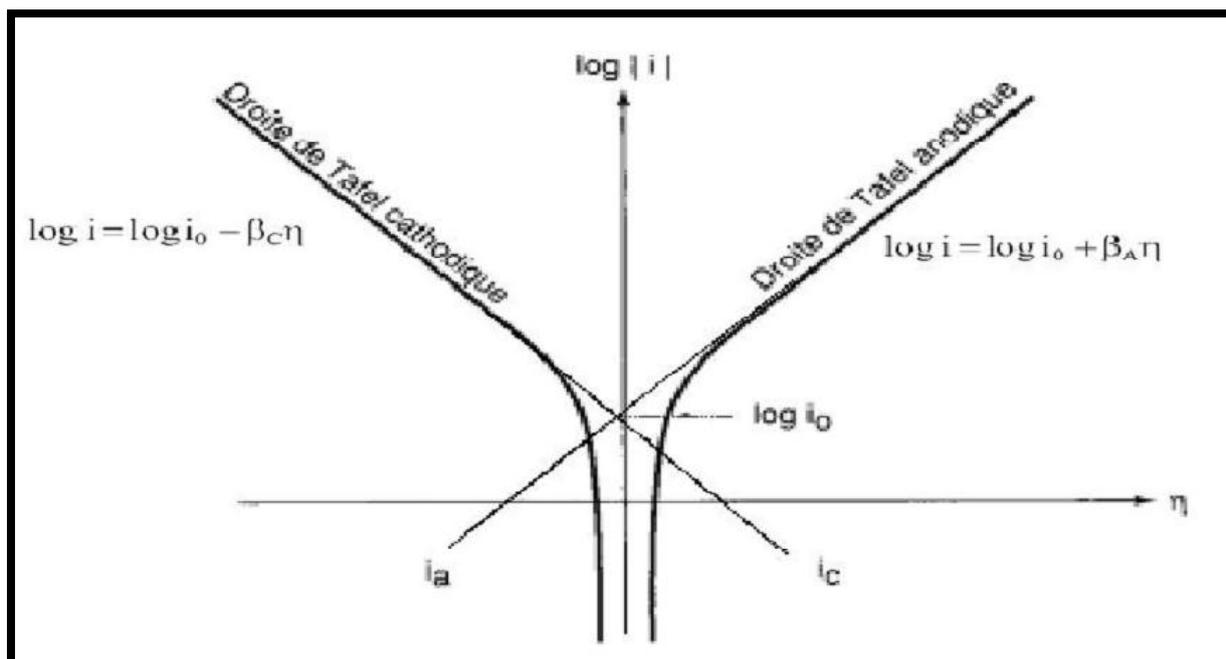


Figure II.2 Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière[17].

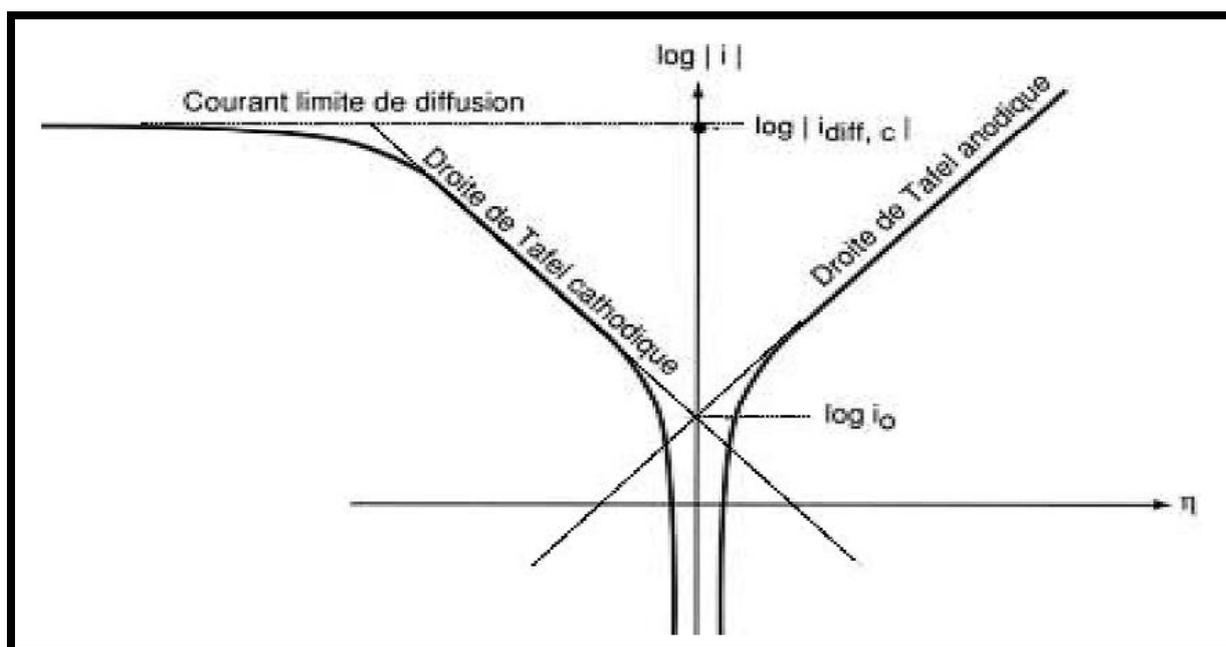


Figure II.3 : Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce[17].

II.4.2.2.b Corrélation entre icorr et la vitesse de corrosion

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

Soit m : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt.

On a

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

Où: M : masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée [g/mol]

i : courant de corrosion [A] qui traverse la pile pendant un temps [s].

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

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

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 le cas lors des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.4.3.1. Généralités :

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

La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution[18].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) où f est la fréquence des perturbations; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec

$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist (figure.II.4). L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.

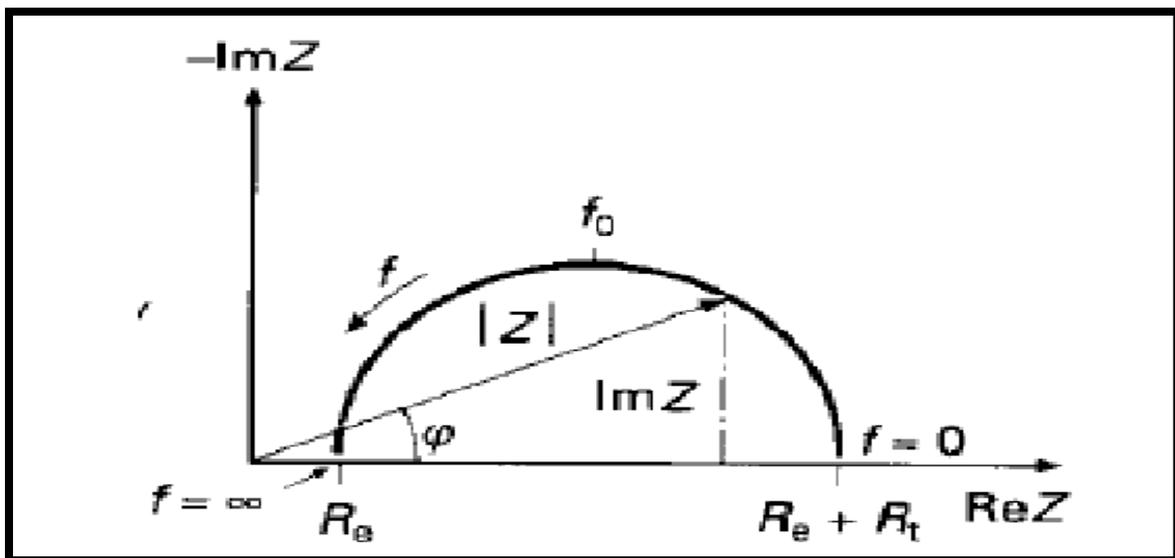


Figure II.4 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction d'activation pur).

L'exploitation du diagramme figure II.4 obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- ✓ la résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences (height intercept),
- ✓ la résistance de transfert de charges (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle basse fréquence avec l'axe des réels ($\text{Re}(Z)$) (low intercept).

La capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci dessous, dans laquelle f_0 est la fréquence au sommet du cercle[19]:

$$2 \pi f_0 R_t C_d = 1$$

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- ✓ la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle

(indépendante de la pulsation),

- ✓ la capacité d'impédance $Z_C = -j / C \omega$;
- ✓ l'inductance d'impédance $Z_L = j L \omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- ✓ tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- ✓ le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

II.4.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit[18].

Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

✚ Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplanie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

✚ Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système[18].

II.4.3.3. Utilisation des schémas électriques équivalents

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante : $Z_L(\omega) = jL\omega$ qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple)[19]. D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg

(caractérisant le phénomène de diffusion). Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrode bloquante, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, α) si le comportement est non idéal figure II.5.a, b. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyd.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure II.5.c. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure II.5.d. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [20]. Il est présenté sur la figure II.5.e. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

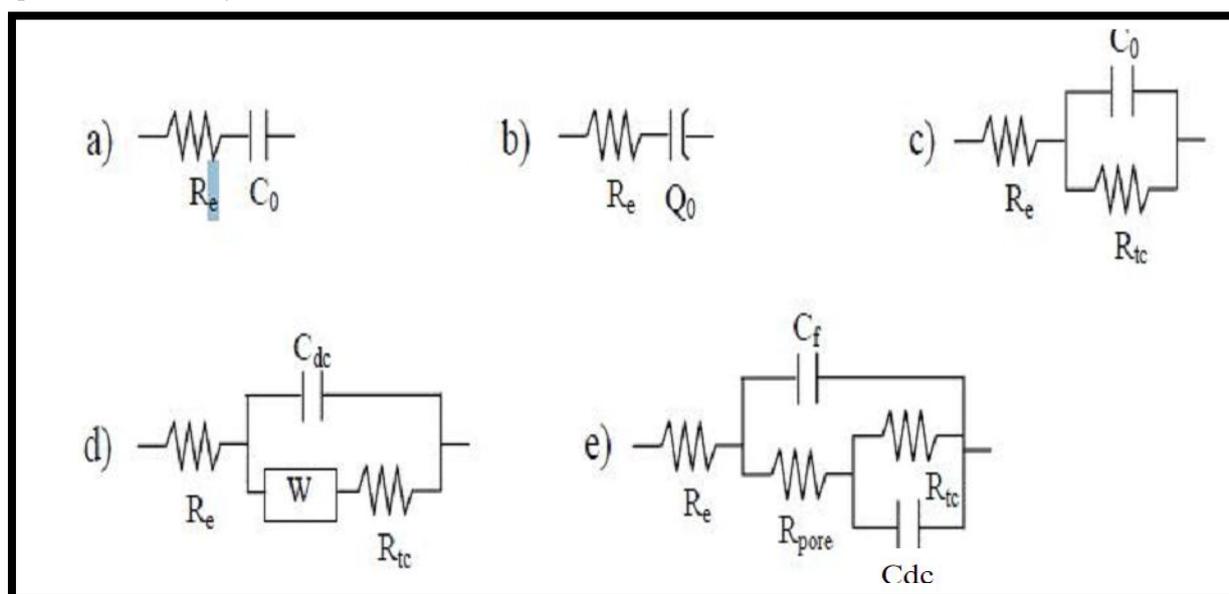


Figure II.5. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.

a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture[20].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles figure II.5.d, seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou Q_{dc}).

Un moyen de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance obtenues est d'utiliser les relations de **Kramers-Kronig** qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance. Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'interfaces de mesure. L'utilisation de ces relations couplée à une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres. Les travaux de **Agarwal** et **Al** sont une bonne illustration de l'application de ces techniques[20,21,22].

Dans notre étude nous avons travaillé sur une méthode stationnaire qui est la perte de masse.

II.5. L'inhibiteur utilisé

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$).

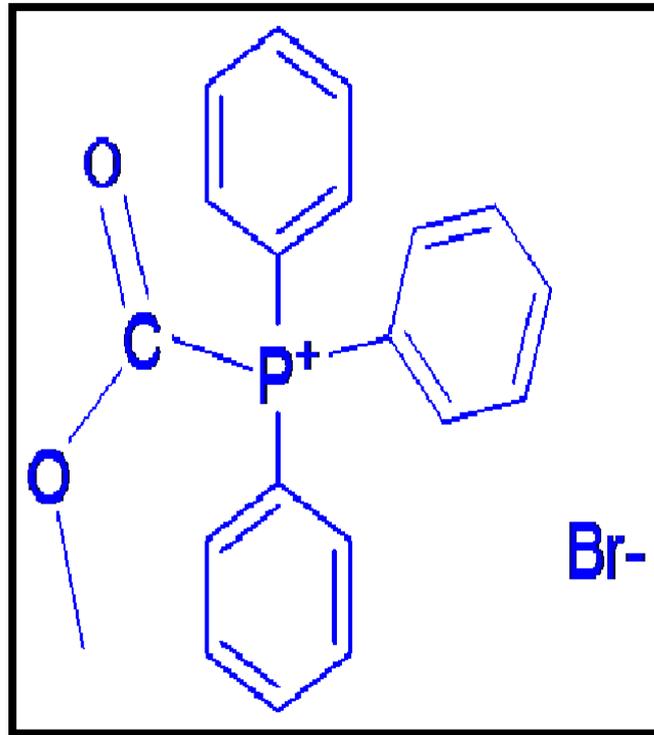


Figure II.6. Formule détaillée L'inhibiteur utilisé.

Masse g/mol	Formule	Apparence	Etat physique	Solubilité	Stockage	Les analyses alimentaires
401,233	$C_{20}H_{18}BrO_2P$	poudre	Solide	Soluble dans l'eau et l'acide	Stocker à température ambiante	C=58,87 ; H=4,52 Br=19,91 ; O=7,98 P=7,72

Tableau II.1. Caractéristiques techniques de l'inhibiteur

Chapitre III

Aspects expérimentaux

III.1. Introduction :

La méthode potentiométrique est une méthode électrochimique pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis à l'environnement; et ainsi de déterminer l'action de certaines substances organiques ou minérales sur la corrosion, qui peut être utilisé ensuite comme une moyenne de protection.

Dans cette étude, des mesures électrochimiques ont été utilisées pour caractériser l'efficacité inhibitrice des sels phosphonium. Les courbes courant-tension stationnaires et les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenus avec des électrodes en acier au carbone X60 dans une solution de l'acide HCl 1 mol/litre.

Les méthodes stationnaires ou non stationnaires ont permis de déterminer la vitesse de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur, et le taux de protection. Les valeurs des résistances de polarisation mesurées à partir des diagrammes d'impédance, confirment les résultats obtenus à partir des courbes stationnaires.

III.2. Méthodes de la perte de masse

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. 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 le pesé à nouveau. En divisant par t la différence de poids observée, on obtient la vitesse de corrosion moyenne.

III.2.1. Les conditions expérimentales de la méthode de perte de masse

III.2.1.1. Le milieu corrosif :

La solution électrolytique utilisée dans notre travail est de l'eau distillée.

Les inhibiteurs utilisés sont:

$$- \text{ Pour HCL nous avons } C = \frac{10 \times P \times d}{M}$$

D'où p c'est le pourcentage, d c'est la densité et M la masse molaire

$$\text{Pour un litre de Hcl donc on aura } C = \frac{10 \times 36 \times 1,18}{36,5} = 11,74 \text{ M}$$

$$\text{On prépare un litre de milieu corrosif } C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \rightarrow C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} = 85,18 \text{ ml}$$

On prend 200 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 85,18 ml de HCl de 36 % et après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.

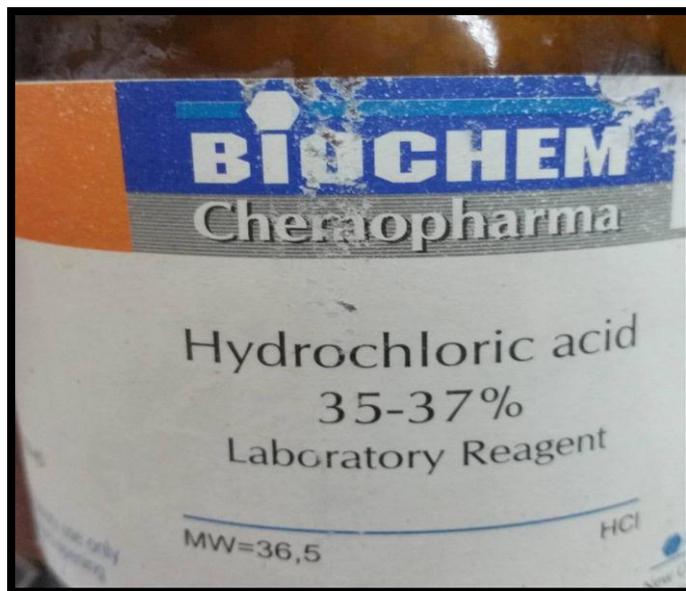


Figure III.1 : Bouteille de l'acide HCL à 36%.

III.2.1.2. Préparation de la solution de KMnO_4 :

- 1- Mélanger environ 3.2 g de permanganate de potassium à 1 L d'eau distillée
- 2- Chauffer la solution jusqu'à ébullition et laissez le tout refroidir
- 3- Laissez reposer à la noirceur pendant au mois une journée dans une bouteille avec bouchon de verre
- 4- Filtrez sur un entonnoir à fond poreux pour enlever le MnO_2 qui s'est formé.

III.2.1.3. Etalonnage de la solution de KMnO_4 :

- 1- Préparez 250 ml d'une solution diluée d'acide chlorure 36 % v/v pour chaque titrage.
- 2- Pesez exactement environ 0.3 g d'oxalate de sodium (qui a été séché à l'étuve à 130°C au préalable). Transférez quantitativement dans une fiole conique de 500 ml. Ajoutez l'acide dilué à l'oxalate et agitez jusqu'à dissolution.
- 3- Ajoutez à l'aide de la burette. 100 ml de permanganate à raison de 50 ml par minute en agitant lentement. (la solution étant très foncée les volumes sont lus avec le haut du ménisque)
- 4- Laissez reposer jusqu'à la disparition de la couleur (1minute environ).
- 5- Chauffez jusqu'à environ 60°C et complétez le titrage pendant que la solution est chaude (manipulez avec un papier brun si nécessaire) en ajoutant du

permanganate jusqu'à persistance d'une très faible coloration rose pour au moins 30 secondes.

6- Répétez au moins deux autres fois (assurez-vous que vos résultats sont reproductibles)

III.2.1.4. L'inhibiteur à tester :

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

III.2.2. L'acier au carbone utilisé :

Les aciers au carbone s'utilisent dans de nombreuses applications étant donné leur très grande disponibilité. Les aciers faiblement alliés contiennent moins de 5% de chacun des éléments suivants 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 X60 utilisé à l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone X60 est donnée dans le tableau suivant :

	C	S	P	Si	Mn	Al	Nb	V	Ti	Ni	Cu	Cr	Mo
% Maxi sur produit	0,12	0,015	0,02	0,45	1,60	0,05	0,05	0,50	0,05	0,25	0,25	0,10	0,05
	71	13	11	253	1348	44	42	19	5	5	10	40	5

	B	Nb+V+Ti	Cu+Cr+Ni+Mo	CEpcm
% Maxi sur produit	0,0005	0,160	0,500	0,200
	0,0002	66	60	152

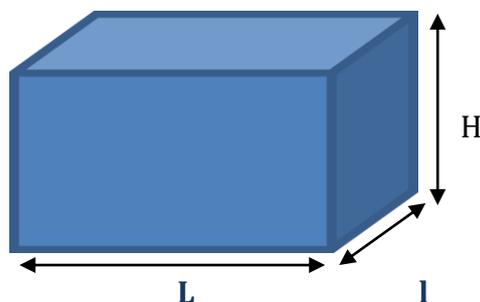
Tableau III.1 : Analyse chimique de l'acier (X60) X 10⁻³.

III.2.3. Préparation des échantillons et polissage

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire, de désignation X60 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 $L \times H \times l$.

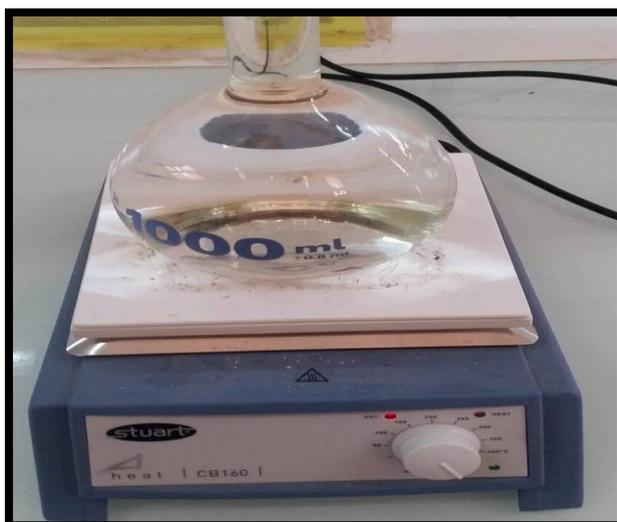
L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée.

Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone.



III.2.4. 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- Fiole 1000 ml.



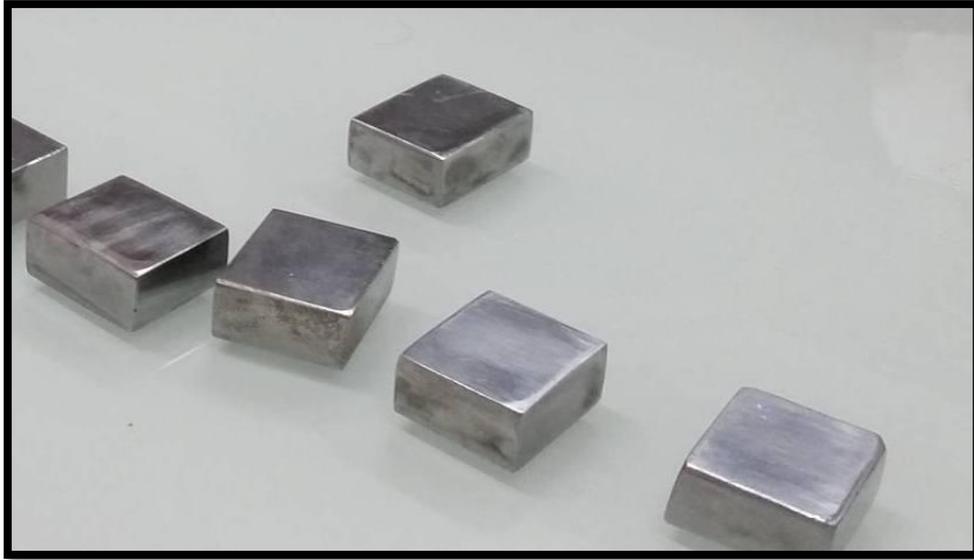
3- Balance électrique.



4- Bain marin.



5- Les échantillons en acier au carbone.



6- Papiers abrasifs avec les numéros suivants: 300- 600- 1000-1200-1500- 4000.



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



8- Eprouvettes (100 et 1000 ml).



9- Pied à coulisse digital.



III.2.5.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 : $Dm = m_1 - m_2 \dots\dots\dots (I-3)$.
- ❖ La pourcentage de la perte de masse: $P = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \quad (1-4)$.
- ❖ La vitesse de corrosion : $v = (Dm / S.t) \dots\dots\dots(1-5)$.

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

- ❖ La vitesse de corrosion (Unité (mm/an)) : $V = K. V \dots(1-6)$.

D'où: $K = 1123076,92$.

- ❖ Rendement d'Inhibition est calculé à partir de la relation suivante:

$$R = [(V_0 - V) / V] \times 100 \dots\dots\dots (1-7).$$

D'où :

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

III.3. L'étude de l'efficacité inhibitrice:

III.3.1. Le temps d'immersion :

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

On prépare seize (16) échantillons selon les conditions cités dessous (polissage et rinçage)

On prend 16 béchers et les remplir par l'acide HCL 1mol/L, chaque bécher contiens un échantillon pesé avant et apres' immergé 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 :

T mn	5 mn	10 mn	15 mn	20 mn	25 mn	30 mn	40 mn	60 mn
M1 g	41,1993	41,672	42,0761	42,0761	42,0761	42,0761	42,0761	42,0761
M2 g	41,1983	41,6701	42,0749	40,0855	45,9657	43,8211	44,6079	46,4022
D M	0.001	0.0019	0.0012	0.0011	0.0011	0.0025	0.0031	0.0035

Tableau III.2 :Détermination du temps d'immersion.



Figure III.2 : Graphe de détermination du temps d'immersion.

Le temps d'immersion est déterminé par la moyenne des points sur la même ligne droite.

Le temps d'immersion a été fixé à 20 minutes pour tous les essais.

C (ppm)	m1 (g)	m2 (g)	S (mm ²)	Δm (mg)	V (mm/an)	R
1	39,96	39,93	1917,83328	30	14,63991854	0
8	46,8	46,77	2145,13804	30	13,08863228	10,60
10	45,99	45,962	2115,6826	28	12,38613398	15,39
15	40,76	40,735	2083,7654	25	11,22844051	23,30
20	40,79	40,768	1930,61268	22	10,66487533	27,15
25	41,57	41,551	1960,0534	19	9,072227947	38,03
30	41,97	41,952	1978,2978	18	8,515479217	41,83
40	43,51	43,494	2029,7882	16	7,377301205	49,61
50	46,681	46,667	2117,4114	14	6,188010543	57,73
60	39,91	39,899	1929,0458	11	5,33676897	63,55
80	41,55	41,534	1990,0222	16	7,52471954	48,60
100	40,73	40,714	1948,5342	16	7,684935134	47,51

Tableau III.3 : Vitesse de corrosion de l'acier après 20 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur HCL 1mol/litre avec différentes concentrations.

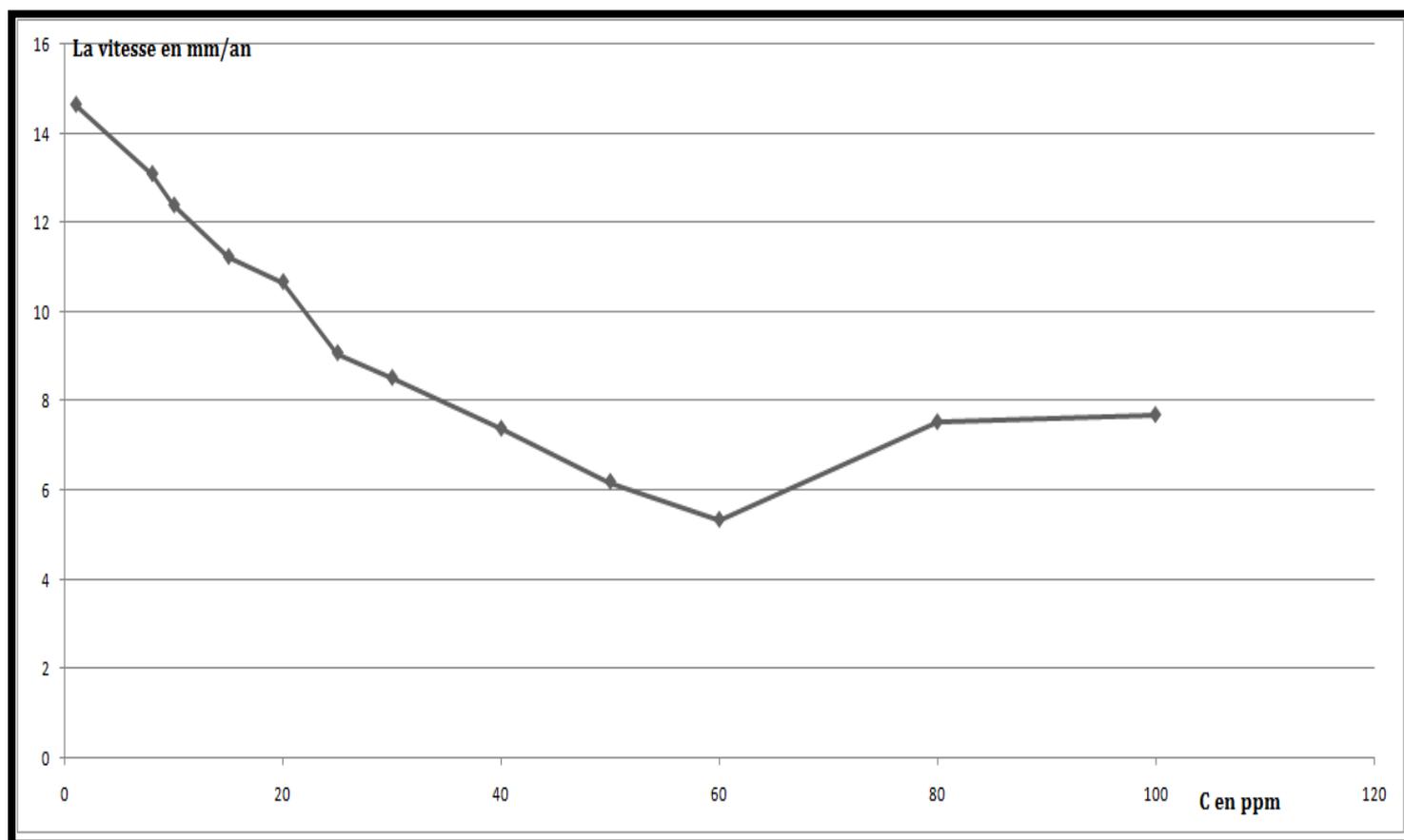


Figure III.3 : Graphe de la vitesse de corrosion de l'acier après 20 minutes d'immersion en présence d'inhibiteur HCL 1mol/litre avec différentes concentrations.

III.3.2. Interprétation

D'après la figure III.3 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. Le rendement de l'inhibiteur à cette valeur égale à 63,55 %.

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 de hydroxyde de fer sur cette dernière ce qui exprime une protection partielle contre la corrosion.

III.4. Vérification et dosage en $KMnO_4$

Pour vérifier la masse perdue il y a un moyen de vérifier cette dernière par le titrage par $KMnO_4$

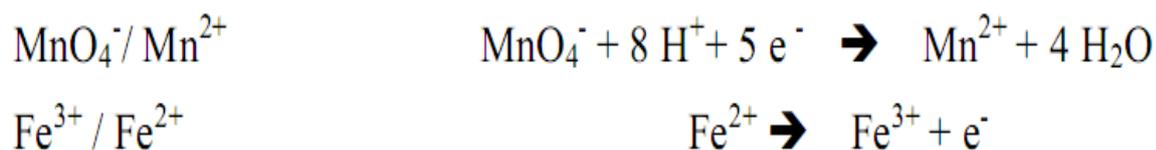
III.4.1. La relation entre la masse perdue de fer et le volume de permanganate de potassium :

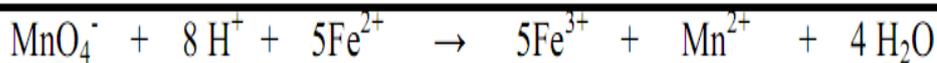
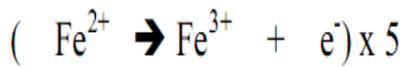
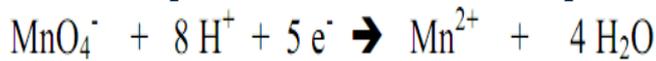
Les ions permanganate MnO_4^- , violet, et les ions ferreux Fe^{2+} non colorés réagissent ensemble pour donner des ions manganèse Mn^{2+} , incolores, et des ions ferreux Fe^{3+} , jaune pâle presque incolores.

Tant qu'il reste des ions ferreux Fe^{2+} dans le mélange réactionnel, les ions permanganate versés deviennent des ions manganèse incolores et le mélange réactionnel reste incolore.

Au moment où tous les ions ferreux Fe^{2+} ont réagi, la première goutte versée contenant des ions permanganate ne se décolorent plus ou moins les ions permanganate ne réagissent plus ou moins et donne une teinte rose au mélange réactionnel, c'est l'équivalence.

III.4. 2. Couples en présence et demi-équations de couple :



III.4. 3. Demi-équations de réaction et équation de réaction :**III.4. 4. Bilan des grandeurs et quantités de matière accessibles :**

- De quelles grandeurs disposons-nous ?
 - De la concentration en ions MnO_4^- [MnO_4^-] ;
 - Du volume de la solution contenant les ions fer II dans le bécher V ;
 - Du volume versé $V_{\text{éq}}$, à l'équivalence, de la solution contenant les ions MnO_4^- .
- Nous recherchons la concentration en ions fer [Fe^{2+}].
- Quantité de matière initiale d'ions fer II dans le bécher.

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}] \times V$$

- Quantité de matière d'ions permanganate versée à l'équivalence

$$n_v(\text{MnO}_4^-) = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}}$$

- Relation entre les quantités de matière à l'équivalence

Les ions fer II ont réagi avec la totalité des ions permanganate versés. Leurs quantités à l'équivalence sont nulles, $X_{\text{éq}}$ représente l'avancement à l'équivalence lorsque les conditions sont stœchiométriques.

$$N_{\text{éq}}(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5 X_{\text{éq}} = 0 \quad \rightarrow \quad X_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5$$

$$n_{\text{éq}}(\text{MnO}_4^-) = n_v(\text{MnO}_4^-) - X_{\text{éq}} = 0 \quad \rightarrow \quad X_{\text{éq}} = n_v(\text{MnO}_4^-)$$

Vous en déduisez la relation suivante : $X_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n_v(\text{MnO}_4^-)$

Qui peut s'écrire encore :

$$[\text{Fe}^{2+}] \times V / 5 = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}}$$

Il reste à exprimer la concentration en ion fer II :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}} / V$$

Toutes les grandeurs sont connues (concentration en ions permanganate, volume équivalent, volume de la solution contenant les ions fer II), la concentration en ions fer II est donc déterminable.

A autre coté :

$$[\text{Fe}] = n(\text{Fe})/V_b = (m_p(\text{Fe})/M(\text{Fe}))/V_b \implies m_p(\text{Fe}) = [\text{Fe}^{2+}] \times M(\text{Fe}) \times V_b$$

V_b : volume de solution dans un bécher avant le prélève.

Remplacée la valeur de concentration de fer à l'équation (1) dans l'équation (2)

$$m_p(\text{Fe}) = (5 \times [\text{MnO}_4^-] \times M(\text{Fe}) / V) \times V_{\text{éq}} \times V_b$$

V_b : volume de solution avant prélève $V_b = V_0 - N \times V_p$

$$m_p(\text{Fe}) = (0.558 - N \times 0.01674) \times V_{\text{éq}}$$

III.4. 5.Préparation de la solution de KMnO_4 :

La solution de permanganate de potassium KMnO_4 (0.01 M).

Pour préparer la solution on procède de la sorte :

- 1- Mélanger environ 1.58 g de permanganate de potassium à 1 L d'eau distillée
- 2- Chauffer la solution jusqu'à ébullition et laissez le tout refroidir
- 3- Laissez reposer à la noirceur pendant au mois une journée dans une bouteille avec bouchon de verre
- 4- Filtrez sur un entonnoir à fond poreux pour enlever le MnO_2 qui s'est formé.

Etalonnage de la solution de KMnO_4 :

- 1- Préparez 250 ml d'une solution diluée d'acide Hcl 5% v/v pour chaque titrage.
- 2- Pesez exactement environ 0.3 g d'oxalate de sodium (qui a été séché à l'étuve à 130°C au préalable). Transférez quantitativement dans une fiole conique de 500 ml. Ajoutez l'acide dilué à l'oxalate et agitez jusqu'à dissolution.
- 3- Ajoutez à l'aide de la burette. 40 ml de permanganate à raison de 30 ml par minute en agitant lentement. (la solution étant très foncée les volumes sont lus avec le haut du ménisque)
- 4- Laissez reposer jusqu'à la disparition de la couleur (1minute environ).
- 5- Chauffez jusqu'à environ 60°C et complétez le titrage pendant que la solution est chaude (manipulez avec un papier brun si nécessaire) en

ajoutant du permanganate jusqu'à persistance d'une très faible coloration rose pour au moins 30 secondes.

6- Répétez au moins deux autres fois (assurez-vous que vos résultats sont reproductibles).

Le matériel de titrage est le suivant :

- une burette graduée contenant le réactif titrant ;
- un agitateur magnétique (boîtier et aimant)
- un bécher de garde ;
- pipette
- un bécher contenant la solution à titrer (prélevée par une pipette jaugée) ;

Il faut également une pissette d'eau distillée pour rincer le bécher entre les deux prélèvements.

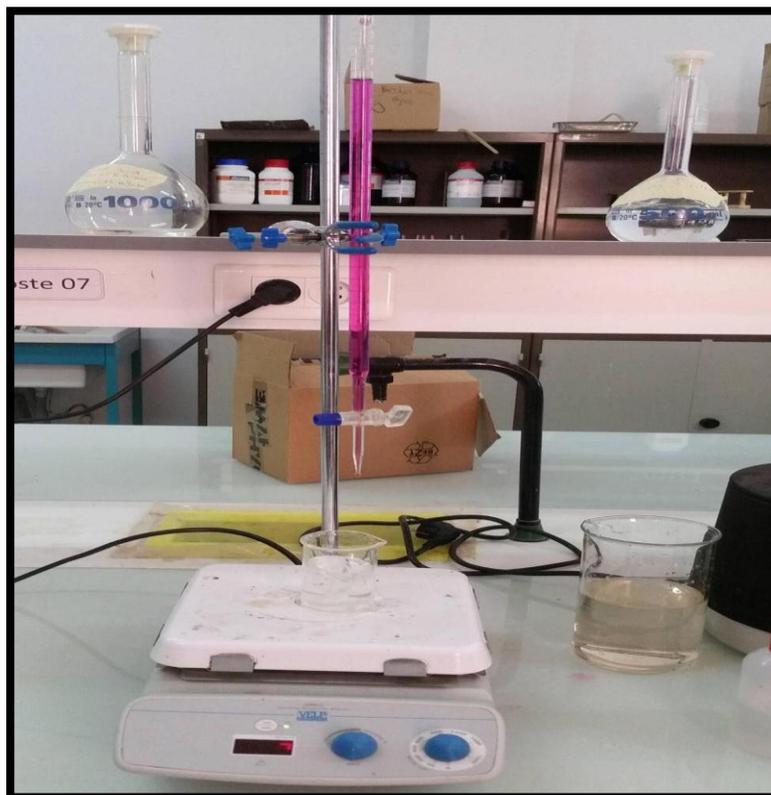


Figure II.4 : Montage d'expérience (dosage).

La vitesse de corrosion de l'acier immergé dans les solutions sont déterminés par techniques de dosage volumétrique (Fe_2^+ par MnO_4^-). Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisés avec l'addition d'un inhibiteur de corrosion (**Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide**), dans un but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du métal considéré.

C (ppm)	V1 (ml)	V2 KMNO4 (ml)	La masse perdue Δm (mg)
1	50	5	29,5
8	50	5,1	29,9
10	50	5	28
15	50	5	24,9
20	50	4,6	21,8
25	50	4,5	18,9
30	50	4,4	18,85
40	50	5,5	15,9
50	50	5,6	13,9
60	50	5,3	10,9
80	50	4,8	15,97
100	30	4,9	15,99

Tableau III .4 : les valeurs expérimentales de la masse perdue par le dosage en $KMNO_4$ de l'acier (XC60).

Conclusion

D'après les essais et les résultats on peut conclure que notre inhibiteur

Methoxycarbonyl triphenyl phosphonium Bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) peut jouer le rôle d'un inhibiteur à la concentration de 60 ppm pour un rendement de 63,55%.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail j'ai suivi l'action inhibitrice de l'inhibiteur de corrosion Methoxycarbonyl Triphenyl Phosphonium Bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) sur la corrosion de l'acier au carbone de nuance X60.

L'étude a été réalisée dans un milieu corrosif de Hcl dosé à 1 mol/litre, les mesures ont été réalisées par la méthode dite la perte de masse dans le laboratoire de l'université de Ghardaïa et dans de bonnes conditions.

Les résultats m'ont permis de déduire que la vitesse de corrosion en présence du sel Methoxycarbonyl Triphenyl Phosphonium Bromide ($C_{20}H_{18}BrO_2P$) est nettement plus faible que la vitesse de corrosion en absence de ce sel et donc il peut jouer le rôle d'un inhibiteur pour une concentration optimale de 60 ppm et le rendement correspondant est de l'ordre de 63,55%.

Références bibliographiques

- [1] : DIETER Landolt ,corrosion et chimie de surfaces des métaux , presses polytechniques et universitaires romandes 1993
- [2] : Comité des techniciens , chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Corrosion et inhibition des puits et collectes , éditions technip 1981.
- [3] : K.E.Heusler, D.LANDOLT,S.TRASATTI, Pure and Appl.Chem.61,19(1989).
- [4] : F.MOHELLEBI ,Corrosion et techniques de protection 2000 ENP
- [7] : [M.G FONTANA, Corrosion Engineering .MC Gaw-HillBook Company,N.Y.1986.
- [6] : BRALIS G .MEADER, Précis de Métallurgie Nathar, 1990
- [5]. Michaelis, A. ; Kaehne, R. ; Jujubes., 31, 1048(1898).
- [8] : E, McCAFFERTY,Corrosion Control by Caatings, H.Leidheiser editor,Science Press, Princeton, N.J ,1979, p279
- [9] : Techniques de la protection cathodique M.HADDADI 2000 ENP
- [10]: G. TrabANELLI, V. Carassiti ; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York (1970).
- [11]: S. Bradford; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [12] D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne (1997)
- [13] NACE Glossary of corrosion Terms; Materials Protection. 4, 79 (1965).
- [14] E .L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, pp.85-122, 1986.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris, 1983
- [16] F.Dabosi,G.Béranger ,B.Baroux ,Corrosion localisée, Les Editions de Physique, 1994.
- [17] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie du Minerai au Matériau, Cinquième Partie: La Corrosion, Ed. Masson, Paris, 1998
- [18] D. Mohammedi, Thèse de Doctorat, Etude des Mécanismes d’Inhibition de la Corrosion de l’Acier au Carbone en Milieu Aqueux par des Molécules Vertes. Cas de l’HEDP, SiO₃ et les Terres Rares, Effet de Synergie, Université de Annaba, 2005
- [19] S. Hong, L. Tai-Chin, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development, Rapport technique 31, Solartron, 1996
- [20] H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, 2004
- [21] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti, Surface Technology, 4, 237, 1976
- [22] P. Agarwal, M. E. Orazem L. H. Garcia-Rubio, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1917

Références bibliographiques

- ✚ Mémoire de magistère de BENARIOUA MOKHTAR inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates à l'université de Batna 2012/2013.
- ✚ Mémoire de magistère de MANSORI KHALED L'inhibition De La Corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés à l'université de Ourgla 2009.
- ✚ Mémoire de master de GHETTAS BELKHIR Contribution á l'étude qualitative et quantitative des phénomènes de corrosion et d'entartrage causés par les eaux géothermales dans les conduites d'AEP à l'université de Ourgla 2011/2012.
- ✚ Mémoire de magistère YEKHLEF RADHIA synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité, affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion université ferhat abbas-setif .
- ✚ A. Zegloul ; Mécanismes D'endommagement des Structures, Unité de Formation et de Recherche, Université-Mez.