

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université M'Hamed Bougara – Boumerdès

Faculté des Sciences-Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en :

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Thème :

**Effet d'inhibiteurs de corrosion sur des lots d'aciers
utilisés dans l'industrie pétrolière**

Présenté par :

Mlle. Ladaouri Asma

Mlle. Tafet Ahllem

Devant le Jury composé de :

Mr ZIATI Mounir	MCA	UMBB	Président
Mr OUAAD Kamel	MCB	UMBB	Examineur
Mr HAMMIDOUCHE Fahim	MCB	UMBB	Examineur
Mr DJELALI Nacer Eddine	Pr	UMBB	Encadreur

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents qui ont toujours été à mes côtés.

À mes chères sœurs et nièces, et en particulier mon fiancé Amir.

À ma binôme et tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Ladaouri Asma

Je dédie ce mémoire

*À mes chers parents ma mère et mon père pour leur patience,
leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

À mes sœurs : Romaïssa et Rítaj,

À mes frères : Housseem et Abdelmoumen,

À ma chère binôme : Ladaouri Asma,

À tous mes amies et mes camarades,

À ma famille et toutes personnes que j'aime.

Ahllem Tafet

Remerciements

*Tout d'abord, nous devons remercier « **ALLAH** » LE TOUT PUISSANT de nous avoir donné tout le courage et la santé pour achever ce travail.*

Nous remercions, également nos chers parents qui nous ont vraiment encouragés tout au long de ce travail.

*Nous remercions notre promoteur Monsieur **N-E. DJELALI**, pour son aide particulière durant notre parcours pour réaliser ce mémoire.*

*Nous remercions monsieur **ZIATI Mounir** qui nous a fait l'honneur de présider et les jurys monsieur **OUAAD Kamel** et monsieur **HAMDOUCHE Fahim**.*

*Nous tenons aussi à remercier le chef de département de Corrosion Monsieur **M-L. GANA**, ainsi que notre encadreur Monsieur **M.KACEM** pour nous avoir suivis durant notre stage à **CRD- SONATRACH- Boumerdès**.*

*Nous tenons également à remercier l'ensemble des professeurs de l'université « **El Chahid M'HAMED BOUGARA** » qui n'ont épargné aucun effort pour nous fournir une formation à la hauteur de nos ambitions.*

Résumé

Notre travail, vise l'étude de la corrosion des aciers au carbone de nuance API X60 et API X70, qui sont utilisées dans l'industrie pétrolière.

La plupart des inhibiteurs se composent essentiellement des molécules actives qui agissent par l'adsorption sur la surface du métal et forment une couche protectrice contre la corrosion.

La tenue à la corrosion et l'effet de l'addition des inhibiteurs sur la corrosion des aciers API X60 et API X70 ont été étudiés en utilisant les techniques électrochimiques, gravimétriques et microscopiques en milieu aqueux.

Abstract

Our work focuses on the corrosion study of API X60 and API X70 carbon steels, which are used in the petroleum industry.

Most inhibitors consist essentially of active molecules that act by adsorption on the surface of the metal and form a protective layer against corrosion.

Corrosion resistance and the effect of addition of inhibitors on the corrosion of API X60 and API X70 steels were studied using electrochemical, gravimetric and microscopic techniques in aqueous media.

ملخص

يركز عملنا على دراسة تآكل فولاذ الكربون الصنف API X60 و API X70، والذي يستخدم في الصناعة البترولية. تتكون معظم المثبطات أساسا من جزيئات نشطة تعمل عن طريق الامتزاز على سطح المعدن وتشكيل طبقة واقية ضد التآكل. تمت دراسة مقاومة التآكل وتأثير إضافة المثبطات على تآكل API X60 و API X70 باستخدام التقنية الكهروكيميائية وتقنية النقص الكتلي والتقنية المجهرية في الوسط المائي.

Mots Clés : Corrosion électrochimique ; API X70 ; API X 60 ; inhibiteur de corrosion.

Key words: Electrochemical corrosion; API X70; API X 60; corrosion inhibitor.

الكلمات المفتاحية: التآكل الكهروكيميائي ; API X60 ; API X70 ; مثبطات التآكل.

Table des Matières

Page :

Liste des symboles

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	3
I.1. Définition de la corrosion.....	4
I.2. Types de corrosion.....	5
I.2.1. Corrosion chimique (sèche).....	5
I.2.2. Corrosion bactérienne.....	5
I.2.3. Corrosion électrochimique.....	5
I.3. Les facteurs de la corrosion.....	6
I.3.1. Effet de la température.....	6
I.3.2. Effet de pH.....	7
I.3.3. Régime hydrodynamique.....	7
I.3.4. La salinité.....	7
I.4. Réactions électrochimiques.....	8
I.5. Mécanismes des réactions électrochimiques.....	8
I.6. Protection contre la corrosion.....	9
I.7. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs.....	11
I.7.1. Définition des inhibiteurs de corrosion.....	11
I.7.2. Conditions d'utilisation des inhibiteurs.....	11
I.7.3. Les classes d'inhibiteurs.....	12
I.7.4. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	18
I.7.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	21
I.8. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion.....	23
I.8.1. Méthode par perte de masse.....	23
I.8.2. Méthodes électrochimiques.....	23
I.8.3. Caractérisation de surface.....	25
Chapitre II : Techniques d'études expérimentales.....	27
II.1. TECHNIQUES D'ETUDE.....	28
II.1.1. Techniques électrochimiques.....	28

II.1.2.	Techniques gravimétriques.....	34
II.1.3.	Techniques de caractérisation de la surface et d'analyse.....	34
Chapitre III : Matériaux et procédures expérimentales.....		36
III.1.	Matériaux, solutions et montage électrochimique.....	37
III.1.1.	Les matériaux.....	37
III.1.2.	Composition du milieu aqueux.....	38
III.1.3.	La composition chimique des inhibiteurs utilisés	39
III.1.4.	Les propriétés et les dangers des inhibiteurs utilisés	40
III.1.5.	Montage expérimental	42
III.2.	Protocoles expérimental.....	46
III.2.1.	Conditions de mesures.....	46
III.2.2.	Mesure du potentiel de corrosion.....	46
III.2.3.	Résistance de polarisation (R_p).....	46
III.2.4.	Courbes de polarisation potentiodynamique.....	46
III.2.5.	Procédé de la mesure de la perte de masse	46
Chapitre IV : Résultats et discussions.....		48
IV.1.	Effet de la concentration de l'inhibiteur sur les mesures électrochimiques	49
IV.1.1.	Mesures du potentiel à circuit ouvert.....	49
IV.1.2.	Mesure de la résistance de polarisation	50
IV.1.3.	Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel).....	54
IV.1.4.	Analyse et discussion des résultats.....	56
IV.2.	Evaluation gravimétrique de l'inhibition de la corrosion.....	60
IV.3.	Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	62
IV.3.1.	En absence d'inhibiteur.....	62
IV.3.2.	Effet de la présence d'inhibiteur.....	63
Conclusion générale.....		67
Références bibliographiques.....		69

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
R	Résistance	Ω
M	Masse	g
T	Temps	s
S	Surface d'échantillon	cm^2
E	Potentiel	mV
I	Courant	A
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Température	$^{\circ}\text{C}$
α, β	Constants de transfert	---
b_a	Constant anodique	---
b_c	Constant cathodique	---
B	Constant de Stern Geary	---
F	Fréquence	s^{-1}
V	Vitesse	$\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$
C	concentration	Ppm

Liste des tableaux

Page :

Tableau (I.1) : Les facteurs de la corrosion.	6
Tableau (I.2) : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.....	22
Tableau (III.1) : Composition chimique de l'acier au carbone API 5L-X60 et X70.....	37
Tableau. (III.2) : Composition chimique de l'eau de la station EDR du champ de Rhourde el Baguel.....	38
Tableau (III.3) : la composition chimique des inhibiteurs utilisés.....	39
Tableau (III.4) : les dangers des inhibiteurs de corrosion utilisés	40
Tableau(III.5) : Les propriétés physiques et chimiques des inhibiteurs utilisées	41
Tableau (III.6) : Conditions de mesure de perte de masse à la température 35°C.....	47
Tableau (IV.1) : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par la résistance de polarisation linéaire pour les deux aciers X70 et X60 à différentes concentration en inhibiteur.....	53
Tableau (IV.2) : Valeurs des paramètres électrocinétiques obtenues par la potentiodynamique sans et en présence de 30 ppm d'inhibiteur pour les aciers API X 60 et API X 70.....	56
Tableau (IV.3) : Valeurs de la vitesse de corrosion obtenues par mesures gravimétriques après 35 jours d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur sur l'acier API X60 et API X70	60

Liste des figures

Page :

Figure(I.1) : Distribution des micros anodes et micros cathodes sur la surface métallique.....	5
Figure(I.2) : Variation de la vitesse de corrosion généralisée des aciers inoxydables martensitiques et austénitiques en fonction de la concentration et de la température de la solution d'acide borique.....	7
Figure (I.3) : Double couche électrique et circuit électrique équivalent.....	9
Figure (I.4) : Les moyens de protections contre la corrosion.....	10
Figure (I.5) : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	14
Figure (I.6) : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	16
Figure (I.7) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	17
Figure (I.8) : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	21
Figure (I.9) : polisseuse STRUERS LABAFORCE 100.....	24
Figure (I.10) : Photographies MEB de la tranche de la surface de l'électrode.....	25
(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	23
Figure (I.11) : structure métallographie de l'acier au carbone.....	26
Figure (II.1) : Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement.....	29
Figure(II.2) : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel.....	30
Figure(II.3) : La courbe $I = f(\eta)$ illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion.....	32
Figure(II.4) : Courbe de polarisation potentiodynamique utilisé pour déterminer la résistance de polarisation.....	33
Figure (II.5) : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.....	32
Figure(II.6) : microscope électronique à balayage MEB-QUANTA 650.....	35
Figure (III.1) : la chaine électrochimique utilisée.....	43
Figure (III.2) : la cellule électrochimique.....	44
Figure (III.3) : l'électrode de travail constitué d'un coupon d'acier API5L X60 et d'acier X70.....	45

Figure (III.4) : l'électrode de référence au calomel saturé en KCl.....	45
Figure (IV.1a) : Suivi de potentiel libre de l'acier API X70 après 2.5 h d'immersion pour l'essai réalisé sans inhibiteur à 35°C.....	49
Figure (IV.1b) : Suivi de potentiel libre de l'acier API X60 après 2.5h d'immersion pour l'essai réaliser sans inhibiteur (blanc) a 35°C.....	50
Figure (IV.2A') : Courbes de la résistance de polarisation obtenues à T = 35°C, pour différentes concentrations d'inhibiteur A'. (a , b, et c représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur A' pour l'acier X60) et (d ; e et f représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur A' pour l'acier X70).....	51
Figure (IV.2B') : Courbes de la résistance de polarisation obtenues à T = 35°C, pour différentes concentrations d'inhibiteur B'. (a, g et h représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur B' pour l'acier X60) et (d ; i et h représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur B' pour l'acier X70).....	52
Figure (IV.3) : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers API X60 et API X70 à 35° C en absence d'inhibiteur.....	54
Figure (IV.3.1) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 à 35° C en présence de 30 ppm d'inhibiteur.....	54
Figure (IV.3.2) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X60 à 35° C en présence de 30 ppm d'inhibiteur.....	55
Figure (IV.4) : Evolution de la résistance de polarisation pour l'acier (a) X70, b) X60) en fonction de la concentration des deux inhibiteur A' et B'.....	57
Figure (IV.5) : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier (a) API X60 ;b) API X70) en fonction de la concentration de chaque inhibiteur.....	58
Figure (IV.6) : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration.....	59
Figure (IV.7) : Variation de la vitesse de corrosion à différent concentration de l'inhibiteur par la technique gravimétrique sur l'acier API X60 et API X70.....	61
Figure (IV.8) : Images MEB des coupons d'acier après 35 jours d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO2 en absence d'inhibiteur à T = 35°C (a)X60, b) X70).....	63
Figure(IV.9) : Images MEB des coupons d'acier APIX60 et API X70 après 35 jours d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO2 en présence d'inhibiteur a la température 35°C(a) X60, b) X70).....	65
Figure (IV.10) : Images MEB des coupons d'acier API X60 et API X70 après 35 jour d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO2 à 30 ppm d'inhibiteur, a la température 35°C : (X60, b) X70).....	65

INTRODUCTION

Générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène naturel qui touche toutes les réalisations de l'ingénieur à savoir : la production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques...etc. Dans les pays industriels ses coûts représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. On estime que, pour ce qui concerne l'acier, **10 à 20 %** de la production mondiale seraient détruits chaque année par la corrosion.

Les problèmes de la corrosion, rencontrés dans l'industrie des hydrocarbures sont multiples et très compliquées. Ils concernent toutes les installations mécaniques qui sont en contact avec l'atmosphère, le sol et les fluides. L'action destructive de la corrosion vis-à-vis des installations pétrolières peut provoquer une chute de production ce qui entraîne des grandes pertes économiques pour la société.

Pour faire face à ce problème, plusieurs méthodes de protection sont adoptées, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est l'une de ces méthodes, elle est simple et efficace pour le contrôle de la corrosion, le choix de l'inhibiteur de corrosion est basé sur le facteur économique et surtout sur son domaine d'application.

Notre projet, vise l'étude de la corrosion sur des aciers au carbone de nuance **API X60** et **X70**, qui sont utilisées dans l'industrie pétrolière par l'emploi des techniques d'études électrochimiques, gravimétrique et microscopique et les traitements anti corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres ; ils se présentent comme suit :

- **Le premier chapitre** : présent une recherche bibliographique sur la corrosion, ses différents types, et les différentes méthodes de protection contre la corrosion.
- **Le deuxième chapitre** : consacré à la partie expérimentale et les techniques d'études de la corrosion et les conditions expérimentales.
- **Le troisième chapitre** : les résultats des essais et leurs discussions.

Le travail est ainsi finalisé par une conclusion générale et les perspectives qui en découlent.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans le but de présenter les différents types de corrosion qui peuvent affecter les aciers, ainsi que les facteurs qui causent ces corrosions. Aussi, les différentes techniques d'étude électrochimiques, gravimétriques et l'analyse de surface sont citées dans ce chapitre.

I.1. Définition de la corrosion

Le mot corrosion est dérivé du latin *corrosio*, du verbe *corrodere*, qui signifie ronger, consumer peu à peu. [nf. Larousse].

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

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). [1].

La définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est dit que la corrosion est une détérioration du matériau, généralement un métal résultant de la réaction de ce dernier avec son environnement. [2].

Autrement dit : La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de celui-ci qui le transforme en ions. Les ions ainsi formes, peuvent se retrouver dans des solides ionique (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux). [3]. Les propriétés physique et chimique de ces produits sont importantes, car elles influencent la vitesse de la corrosion. [4].

On définit la corrosion électrochimique lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathode et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodé, dans la région où se rencontrent les produits élémentaire de corrosion anodique et cathodiques. [5].

I.2. Types de corrosion

Les types de corrosion généralement rencontrés sont :

I.2.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse.



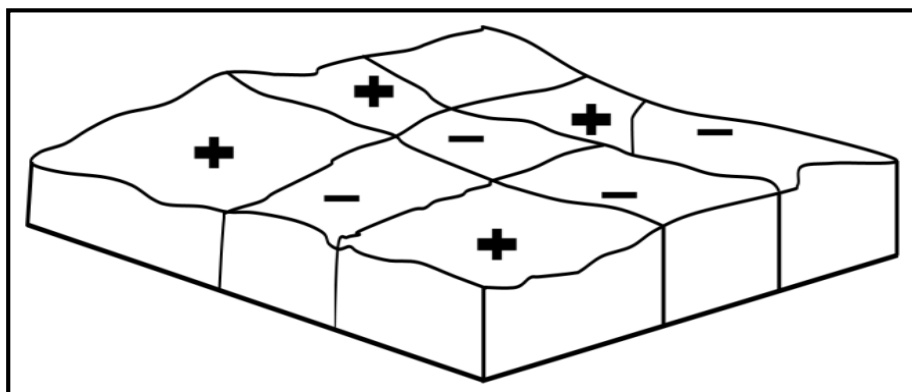
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par une solution, par un sel fondu. [6].

I.2.2. Corrosion bactérienne

Elle résulte de l'action des bactéries et des produits provenant de l'activité bactérienne comme les acides organiques ou des gaz comme le gaz carbonique, dioxyde de soufre. [7].

I.2.3. Corrosion électrochimique

La corrosion est provoquée par la présence d'hétérogénéités sur la surface du métal ou dans le milieu corrosif. Les hétérogénéités du métal sont d'origine chimique ou cristallographique. Les premières sont dues à l'existence de différentes phases, les secondes à la juxtaposition de régions bien cristallisées et de zones écrouies. Dans les deux cas, si le potentiel de corrosion au contact du réactif n'est pas le même en tout point du métal, une pile électrochimique prend naissance avec passage d'un courant électrique. On dit alors qu'il existe dans le métal des piles locales formées de micros anodes et de micros cathodes, voir la figure (I.1) ci-dessous. [8], [2].



Figure(I.1) : Distribution des micros anodes et micros cathodes sur la surface métallique.

Les régions anodiques c'est-à-dire celles dont le potentiel est le plus négatif sont le siège d'une attaque et des ions métalliques passent en solution. L'interprétation de la corrosion électrochimique, quelle qu'en soit son origine, fait intervenir l'existence simultanée d'une

réaction d'oxydation du métal sur les micros anodes et d'une réaction de réduction de protons ou de l'oxygène dissous sur les micros cathodes.

Ainsi dans un milieu aéré la vitesse de la corrosion de l'acier est essentiellement due à la réduction de l'oxygène et en milieu désaéré cette même vitesse est liée à la réduction des protons.

A l'état stationnaire, les densités de courant correspondant à ces deux réactions sont égales et de signes contraires. [2].

I.3. Les facteurs de la corrosion

Il existe un grand nombre de facteurs qui influent ou favorisent la corrosion selon leur action, qu'on peut rassembler en quatre groupes représentés sur le tableau suivant :

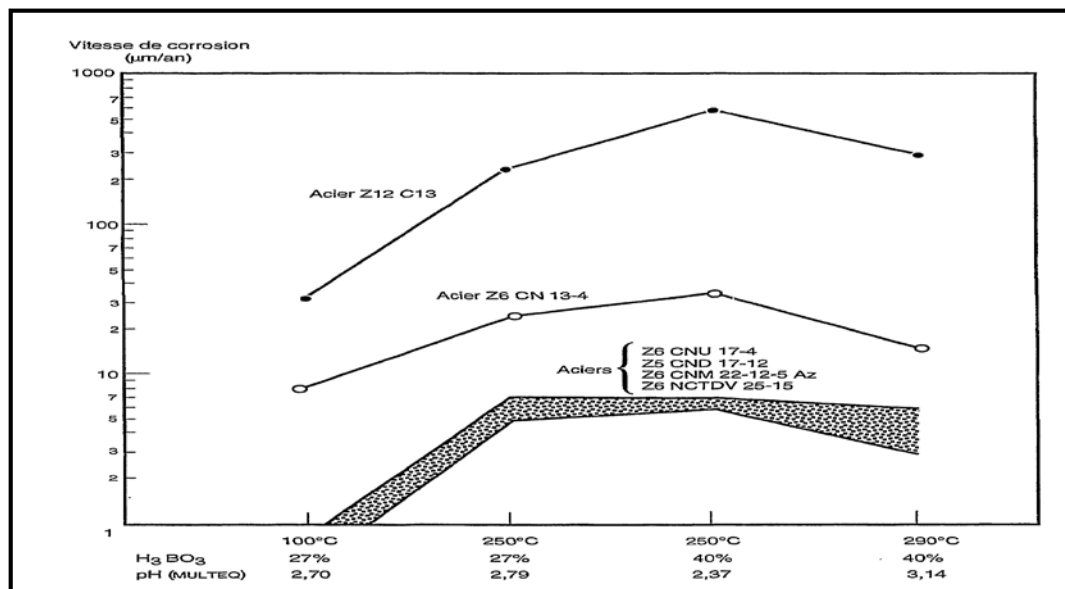
Tableau (I.1) : Les facteurs de la corrosion. [9].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de la corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres : la température et le pH qui ont une influence directe sur la vitesse de la corrosion. [10].

I.3.1. Effet de la température

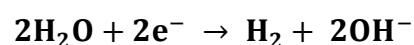
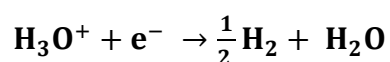
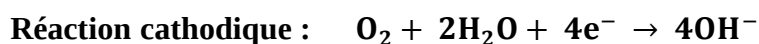
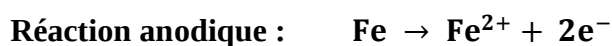
Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau. [11].



Figure(I.2) : Variation de la vitesse de corrosion généralisée des aciers inoxydables martensitiques et austénitiques en fonction de la concentration et de la température de la solution d'acide borique. [12].

I.3.2. Effet de pH

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu. [9].



I.3.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte a modifié la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche de limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance du régime de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire. [10].

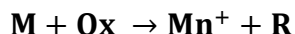
I.3.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration

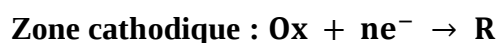
locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [11].

I.4. Réactions électrochimiques

Il s'agit de réaction d'oxydoréduction du type :



Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact d'une solution aqueuse. Cette corrosion est dans la plupart de cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en contact et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution. Elle résulte de l'établissement de courant locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes :



Ce transfert de charge se produit à l'interface entre deux phases de nature différentes ; la cinétique électrochimique relève donc de la cinétique chimique hétérogène.

I.5. Mécanismes des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est généralement une succession d'étapes élémentaires ; qui sont :

❖ Le transfert de masse

C'est le transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (apport de réactif et/ ou départ de produit). On distingue quatre modes de transport de matière en solution :

- **La migration** : transfert des ions sous l'effet du champ électrique. [13].
- **La diffusion** : c'est le déplacement de matière des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. La diffusion s'effectue sous l'action d'un gradient de potentiel chimique. [13].
- **La convection** : le déplacement de matière dû à des phénomènes autres que la migration et la diffusion sont rangées sous le nom de convection. Ils sont dus à un gradient de température, gradient de pression, ou à l'agitation mécanique de la solution. [13].
- **Le transfert de charge** : lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, il se crée une séparation de charges électriques. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs : propriétés électroniques du solide, adsorption des molécules d'eau ou de cations hydratés et chimio-sorption d'anions. La charge de métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. [13].

Le comportement électrique d'une interface métal/ électrolyte peut être décrit par un circuit équivalent composé d'un condensateur de capacité C en parallèle avec une résistance R ; cette dernière est appelée résistance de transfert de charge.

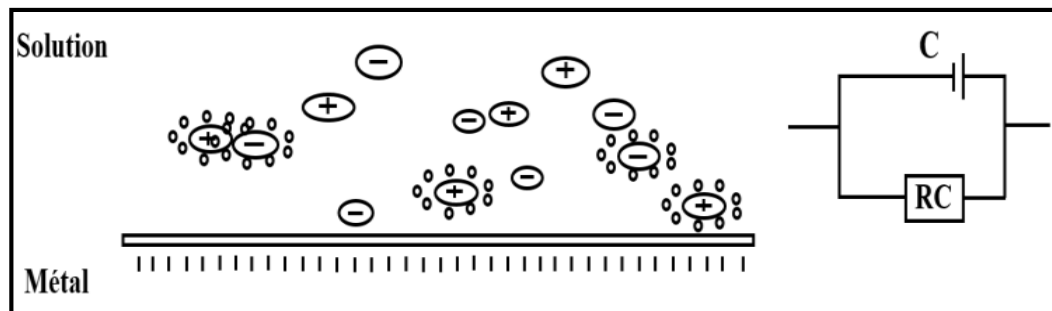


Figure (I.3) : Double couche électrique et circuit électrique équivalent. [13].

❖ Des réactions chimiques

De déshydratation, de complexations d'échanges de protons peuvent intervenir avant ou après le transfert d'électrons. [13].

❖ Des réactions de surface

L'adsorption et désorption ou la croissance de cristaux. Ainsi, des phénomènes de différentes natures peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations :

- **Polarisation de concentration** : lorsque la limitation est due au transfert de masse.
- **Polarisation d'activation** : lorsque l'étape de transfert de charge est limitant.
- **Polarisation de résistance** : liée à la chute ohmique dans l'électrolyte ou à un film de grande résistance électrique sur le métal. [13].

I.6. Protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion peut être réalisée par plusieurs procédés qui sont montrés dans la figure (I.4) : la modification de l'état électrique du système et la protection par revêtements.

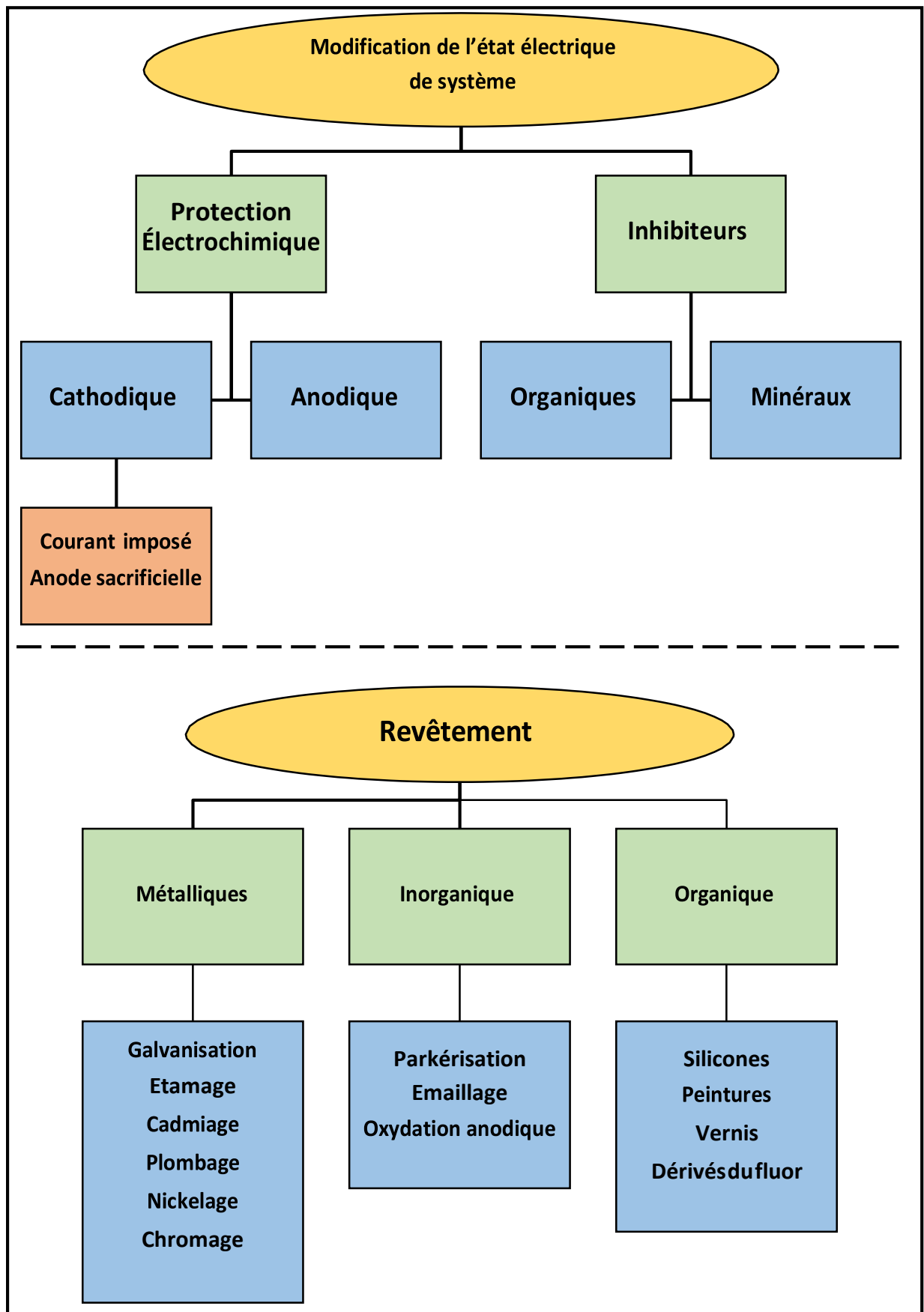


Figure (I.4) : Les moyens de protections contre la corrosion. [14].

I.7. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

I.7.1. Définition des inhibiteurs de corrosion

L'inhibiteur est défini par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) : est « une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ». [10].

L'inhibition retarde les réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus 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. [10].

I.7.2. Conditions d'utilisation des inhibiteurs

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose : [15]

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.7.2.1. Fonctions essentielles

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).

- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

- Être stable aux températures d'utilisation.

- Être efficace à faible concentration.

- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

I.7.2.2. Utilisations industrielles courantes

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

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.[16] .

I.7.3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières. [17].

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

I.7.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

❖ Les inhibiteurs organiques

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

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. [18]. Ces composés possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

❖ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [19,20].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés. [21].

I.7.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure (I.5). L'intervention

de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro-actives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

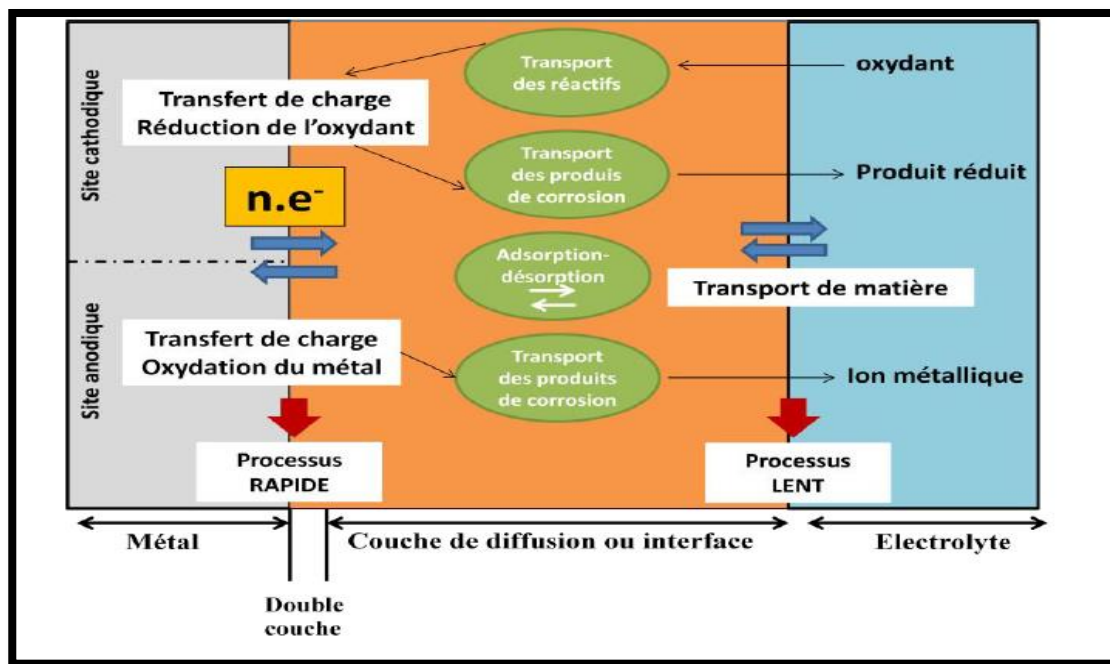
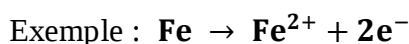


Figure (I.5) : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide. [16].

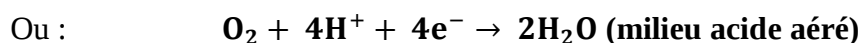
❖ Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :

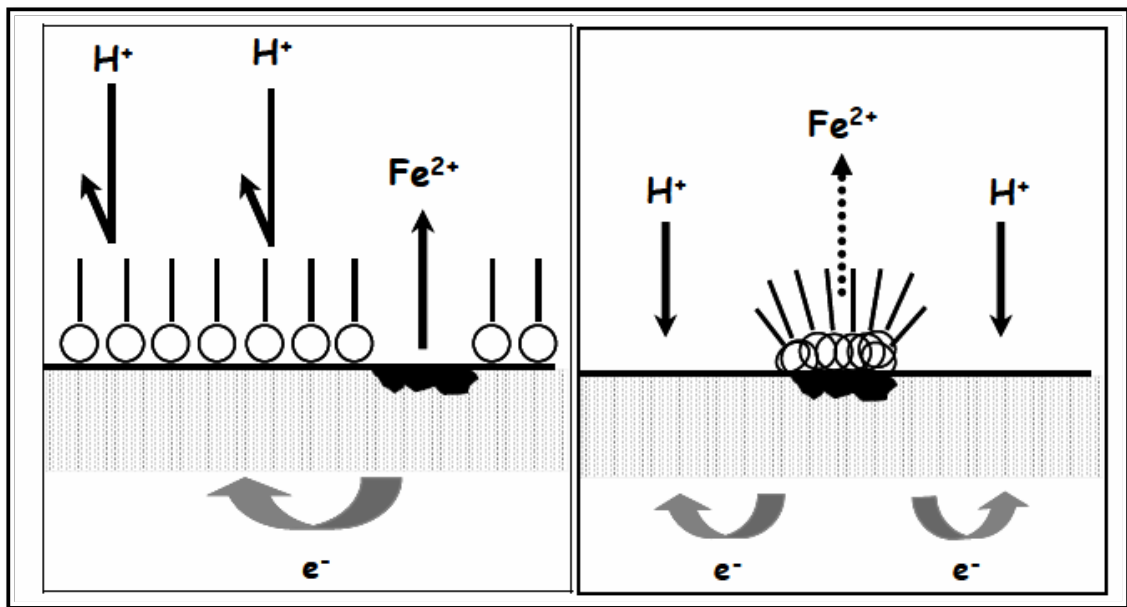


Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.6).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas-là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piquûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piquûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial.
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



a) blocage des sites CATHODIQUES

b) blocage des sites ANODIQUES

Figure (I.6) : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. [22].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

❖ Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

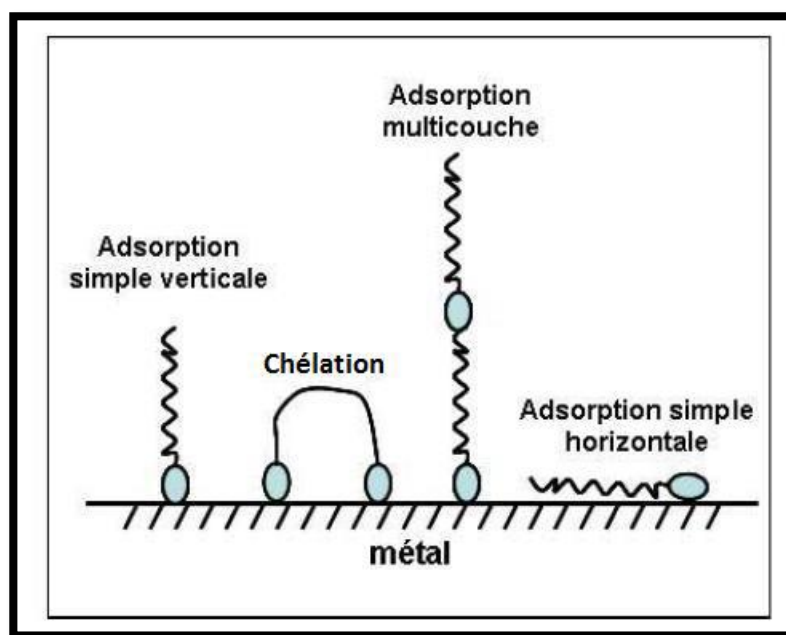


Figure (I.7) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [16].

❖ 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 : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. [23]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure (I.7).

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

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 énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels 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. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.7.3.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

I.7.4. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

I.7.4.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines),

les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

❖ Composés organiques azotés

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C).
- Les arylamines (dérivés de l'aniline).
- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C).
- Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$).
- Les pyridines.
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

-Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif : la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide). [24].

-Action filmante à la surface du métal : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule. [25]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

-Hydrophobisation de la surface du métal : l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique. [26]. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice. [26].

❖ Composés organiques soufrés

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N - CS - NH_2$). Sont également utilisés :

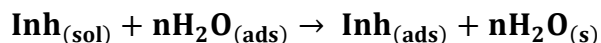
- Les mercaptans (RSR').
- Les composés sulfonium ($RR'R''S$).
- Les sulfoxydes ($RR'SO$).
- Les thiocyanates ($RSCN$).
- Les thiazoles (C_3H_3NS).

❖ Composés organiques oxygénés

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer.

I.7.4.2. Mécanismes d'action

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.8). D'après Bockris. [27]. L'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

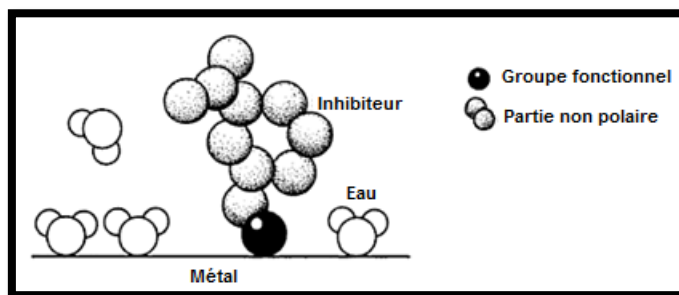


Figure (I.8) : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.[16].

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I.7.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. [28].

. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau (I.2) et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau (I.2) : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[29]
	Diazaoles : imidazole et ses dérivés	[30]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[31,32]
	Dérivés du bipyrazole	[33,34]
	Oxadiazoles	[35,36]
	Dérivés de la quinoléine	37,38]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[39] [40]
	Dérivés de la pyridine	[41,42]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[43,44]
	Thiadiazole et ses dérivés	[45,46]
Oxygénés	Lactones	[47]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...)	[48,49]

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements (de l'ordre de 90 %) en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide. [16].

I.8. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

Toutes ces méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion qui seront citées dans ce paragraphe seront détaillées ultérieurement dans le prochain chapitre (chapitre II).

I.8.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode consiste à calculer la différence de masse des échantillons avant et après son exposition au milieu corrosif pendant un temps bien déterminé, ces calculs se font en plusieurs essais. La variation de vitesse subie est donnée par la relation suivante :

$$m = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot t}$$

A : Surface d'échantillon.

m_1 : Masse de métal avant l'immersion.

m_2 : Masse de métal après l'immersion.

t : Temps d'immersion.

I.8.2. Méthodes électrochimiques

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques qui s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite :

- Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion.
- Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion.
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Néanmoins, il faut noter que leurs principes reposent essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion peuvent être classées en deux grands groupes : le premier groupe s'intéresse aux méthodes dites stationnaires (classiques) et le second groupe aux méthodes non stationnaires dites transitoires.

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe.

C'est le cas en particulier des termes capacitifs de la double couche électrochimique.

D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion. [50].

La spectroscopie d'impédance est une méthode non stationnaire non destructive qui a certains avantages à savoir :

- L'étude des processus électrochimiques complexes.
- La modélisation « analogique » par des circuits électriques équivalents.
- Information sur :
 - Les réactions électrochimiques.
 - Les propriétés diélectriques des interfaces.
 - Les processus de transport.

❖ Polissage

✚ Le polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les Imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces. [51].



Figure (I.9) : polisseuse STRUERS LABAFORCE 100.

I.8.3. Caractérisation de surface

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à certaines méthodes, fournissant une information au niveau microscopique : microscopie électronique à balayage et la microscopie optique.

I.8.3.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou Scanning Electronic Microscopy– SEM)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image n'endure pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL 840 A LGS couplé à un détecteur Princeton Gamma Tech.

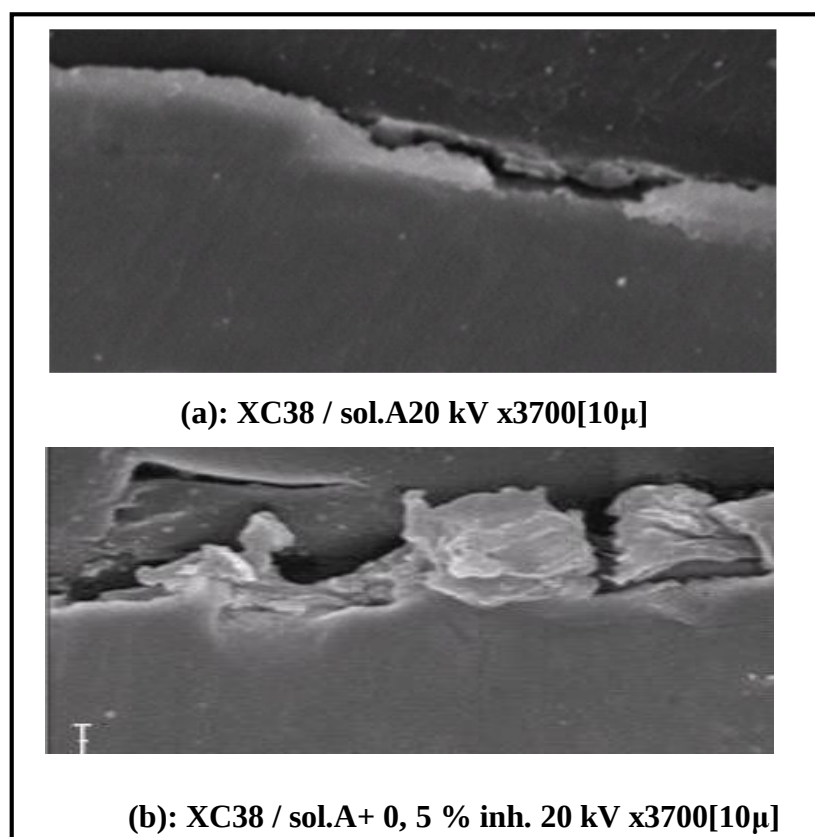


Figure (I.10) : Photographies MEB de la tranche de la surface de l'électrode

(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur. [52].

I.8.3.2. Microscope optique

Le microscope optique est un système optique à lentilles dans le but d'obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer.

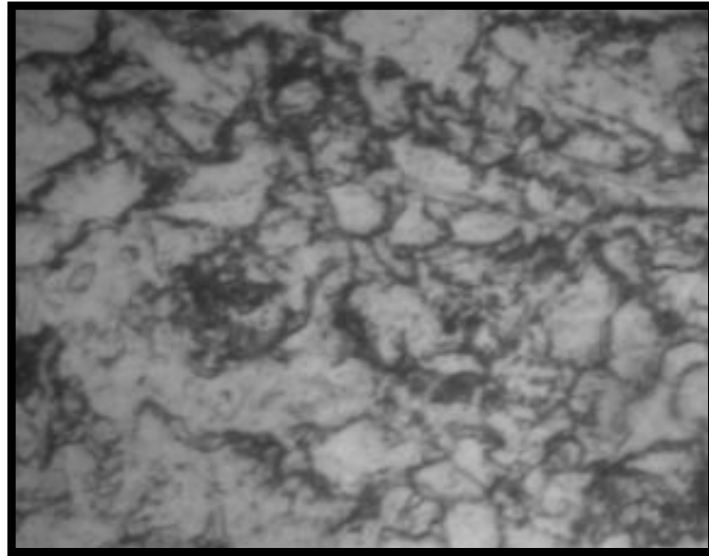


Figure (I.11) : structure métallographie de l'acier au carbone.

Chapitre II :

Techniques d'études expérimentales

Chapitre II : Techniques d'études expérimentales

Ce chapitre présente les techniques d'études expérimentales utilisées. Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celle de la corrosion : méthode directe (la gravimétrie) et indirectes (méthodes électrochimiques). En complément, des observations de la surface au microscope électronique à balayage (MEB) permettent de caractériser l'état de la surface de l'électrode (corrosion ou formation d'une couche protectrice).

II.1. TECHNIQUE D'ETUDE

II.1.1. Techniques électrochimiques

L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur ont été réalisées par des méthodes électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, polarisation potentiodynamiques et résistance de polarisation).

a) Evolution du potentiel libre

Le suivi temporaire du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une idée sur le comportement de la surface métallique en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive, ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Il est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel à circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié. Les différents types de courbes qui peuvent être rencontrées habituellement sont présentés sur la **Figure (II.1)**. [53,54].

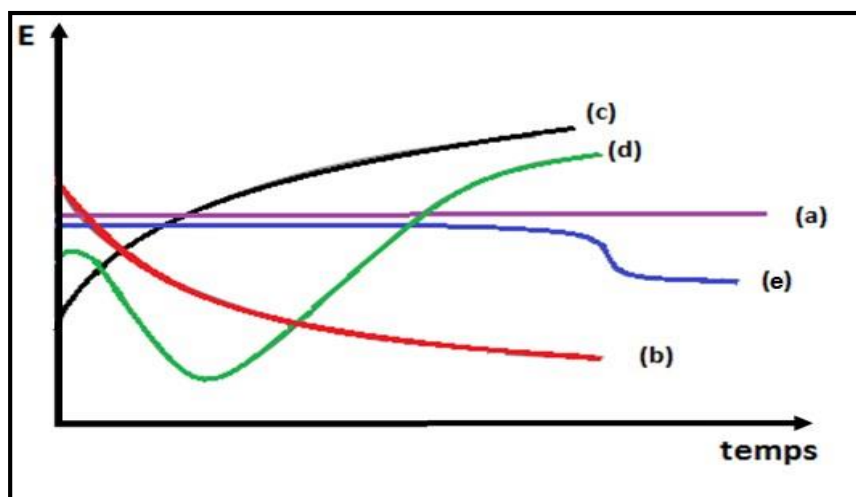


Figure (II.1) : Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert rencontrées habituellement. [53].

- (a) : Le potentiel est constant ; l'interface ne se modifie pas au cours de temps.
- (b) : Le potentiel ne fait que décroître ; le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.
- (c) : Le potentiel croît ; le matériau se passive, il s'anoblit. Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.
- (d) : La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- (e) : L'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

Pour toutes les expériences de cette étude, les mesures du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion ont été effectuées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) afin de déterminer le temps nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable [55] pour les tracés des courbes de polarisation.

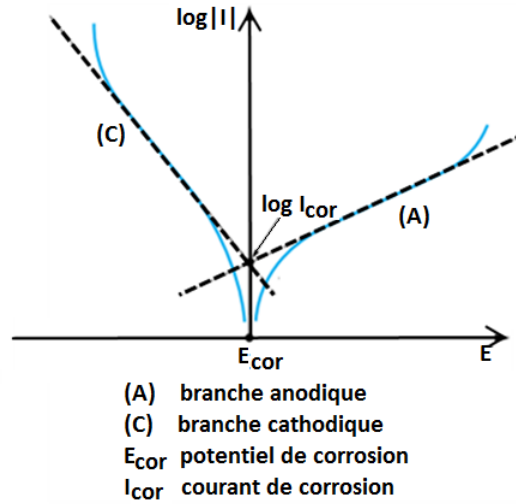
b) Polarisation potentiodynamique (méthode des droites de Tafel)

Cette méthode permet la détermination rapide de la vitesse de corrosion et d'arrêter la formation de films inhibiteurs. Mais reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles ayant des cinétiques différentes. Le principe repose sur une cinétique d'activation des réactions d'oxydation et de réduction

impliquées dans le processus de corrosion. Dans ce cas, la relation courant-tension de Butler-Volmer est appliquée [56,57] :

$$I_{\text{réaction}} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} - e^{\frac{-\beta n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} \right) \quad (\text{II.1})$$

La courbe de polarisation $I = f(E)$ présente pour des potentiels éloignés du potentiel de corrosion domaine anodique ou domaine cathodique ; ($|\eta| \gg 100\text{mV}$), une portion linéaire dite droite de Tafel dont les pentes sont proportionnelles aux coefficients de transfert α et β . [56]. L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la **figure (II.2)**.



Figure(II.2) : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel. [58].

- **Polarisation anodique**

Pour $E \gg E_{\text{corr}}$, on peut négliger le terme cathodique de l'équation Butler-Vollmer qui se simplifie et devient :

$$I = I_a = I_{\text{corr}} e^{\frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} \quad (\text{II.2})$$

Soit en terme logarithmique :

$$\text{Log } I = \text{log } I_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F (E - E_{\text{corr}})}{RT} \quad (\text{II.3})$$

D'où $E - E_{\text{corr}} = a + b_a \log I \quad (\text{II.4})$

Avec, b_a constante anodique de Tafel tel que : $b_a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.5})$

- **Polarisation cathodique**

Pour $E \ll E_{\text{corr}}$, la réaction anodique est négligeable, l'équation de Butler -Vollmer s'écrit :

$$I = I_c = -I_{\text{corr}} e^{-\frac{\beta n F (E - E_{\text{corr}})}{RT}} \quad (\text{II.6})$$

Qui deviendra en terme logarithmique :

$$E - E_{\text{corr}} = b + b_c \log |I| \quad (\text{II.7})$$

Avec, b_c constante cathodique de Tafel tel que :
$$b_c = \frac{-2.3RT}{\beta n F} \quad (\text{II.8})$$

L'extrapolation de ces droite à E_{corr} , ou elles se coupent, permet d'atteindre l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) comme le montre la **figure (II.2)**. A ce point on a :

$$I = I_a + I_c = 0 \Rightarrow I_a = |I_c| = I_{\text{corr}} \quad (\text{II.9})$$

Dans la plupart des cas, la réaction cathodique de corrosion ne modifie pas substantiellement la surface de l'électrode de travail (production de l'hydrogène actif). Par contre, la réaction anodique comprend souvent une étape de dissolution de l'électrode et de dépôt d'oxyde qui modifie la surface de travail métal-solution.

Pour minimiser les erreurs, les courbes potentiocinétique sont tracé dans le sens cathodique –anodique afin de considérer la surface de travail comme constante pendant toute la durée de l'expérience et d'accéder à la mesure du courant de corrosion.

- **Domaines d'application et limite de la méthode**

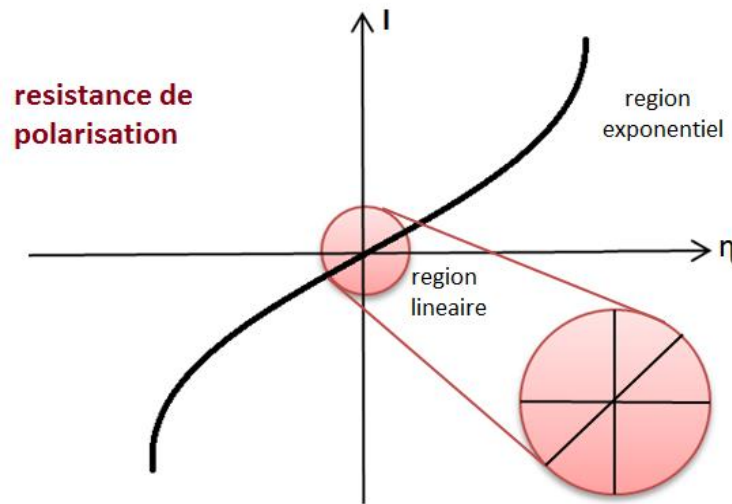
- les réactions anodiques et cathodiques sont intégralement sous contrôle de transfert de charge.
- Les lois de Tafel sont vérifiées sur une large gamme de potentiels ($\pm 250\text{mV}$)/ E_{corr} . [57].
- Cette méthode est pertinente dans la zone d'activation mais lorsque la passivation du métal a lieu, la loi de Tafel ne s'applique pas. [58].
- L'écart d'erreurs du courant de corrosion et du potentiel de corrosion provient de plusieurs phénomènes. [59]. tel que : la contribution de la chute ohmique, le transfert de matière, la complexité des réactions, l'activité de la surface, la formation du film superficiels. Ces effets réduisent les régions rectilignes et rendent l'extrapolation difficile.

c) Résistance de polarisation

La méthode de polarisation linéaire est supposée être en mesure de s'affranchir de ces obstacles car elle ne considère qu'un domaine limité, au voisinage immédiat du potentiel de corrosion E_{corr} . [60].

En 1938, Wagner et Traud ont été les premiers qui ont développés la théorie du potentiel mixte pour les réactions électrochimiques et indiquent qu'en limitant la polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion $\pm 20\text{mV}$ [59], il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ à une droite

Figure (II.3). [60,61].



Figure(II.3) : La courbe $I = f(\eta)$ illustre le domaine linéaire de la résistance de polarisation autour du potentiel de corrosion. [61].

En 1957 Stern et Geary ont établi leur relation en appliquant un développement limité au premier ordre de l'expression de Butler-Vollmer, au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} :

$$\text{On a : } e^{\frac{2.3\eta}{b_a}} = 1 + \frac{2.3\eta}{b_a} \quad \text{et} \quad e^{-\frac{2.3\eta}{b_c}} = 1 - \frac{2.3\eta}{b_c}$$

D'où la formule de Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{I}{\eta} \quad (\text{II.10})$$

En pratique, on préfère utiliser le rapport $\frac{I}{\eta}$ que Stern a appelé « résistance de polarisation » :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E_{\text{corr}}} \quad (\text{II.11})$$

Le courant de corrosion relié à la résistance de polarisation, est donné par la relation Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (\text{II.12})$$

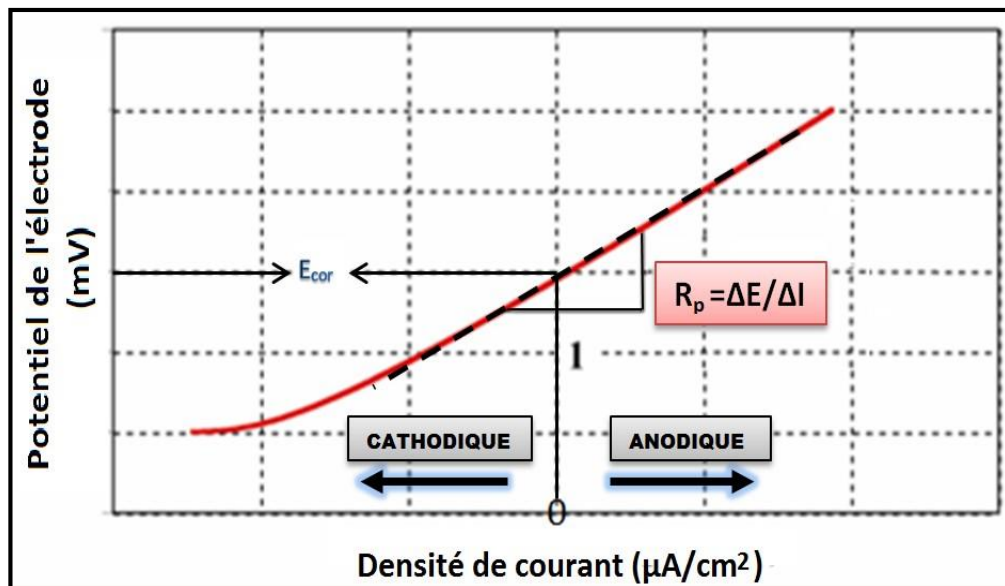
Ou,

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.13})$$

Où $B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$: est la constante de Stern Geary et peut être déterminé en utilisant les coefficients de Tafel anodique (b_a) et cathodique (b_c). [62,59].

Elle permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré. [63].

L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion E_{corr} et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre [64] **Figure(II.4)**.



Figure(II.4) : Courbe de polarisation potentiodynamique utilisé pour déterminer la résistance de polarisation. [65].

- **Domaine de validité de la méthode**

L'équation de Stern et Geary n'est valable que dans les cas de corrosion généralisée sous contrôle d'activation ; elle ne constitue pas un moyen sûr pour évaluer des vitesses de corrosion localisée (piqures, corrosion sous contraintes,...). [66].

Bandy et Jone, en étudiant la corrosion du fer dans une solution acide, ont montré que l'écart entre les valeurs de b_a et b_c augmente l'erreur dans l'estimation des vitesses de corrosion. [67].

Oldham et Mansfeld ont montré que les courbes de polarisation ont une courbure au niveau du potentiel de corrosion qui n'est non nulle que dans le cas où b_a et b_c sont égaux. [68].

Certains auteurs [69] ont montré que les courbes de polarisation ne sont linéaires que dans un domaine de potentiels de $\pm 10\text{mV}$, et présentent une erreur de 1.8%. [59].

Le fait d'extrapoler un domaine étroit de potentiels au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} n'élimine pas les complications dues au changement de la structure chimique de l'interface mais une approximation meilleure du courant de corrosion. [68].

[70] met en garde contre la négligence de l'effet de la chute ohmique dans la détermination de la résistance de polarisation. Dans son étude, il montre, qu'en fait le courant de corrosion I_{corr} s'exprime comme suit :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p + R_\Omega} \quad (\text{II.14})$$

Avec R_Ω : la résistance de l'électrolyte.

II.1.2. Techniques gravimétriques

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. [71]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surfaces S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta P}{\Delta t \cdot S} \quad (\text{II.15})$$

V peut être exprimé en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

II.1.3. Techniques de caractérisation de la surface et d'analyse

II.1.3.1. Microscope électronique à balayage

a) Principe

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière **Figure(II.5)**. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface. [72].

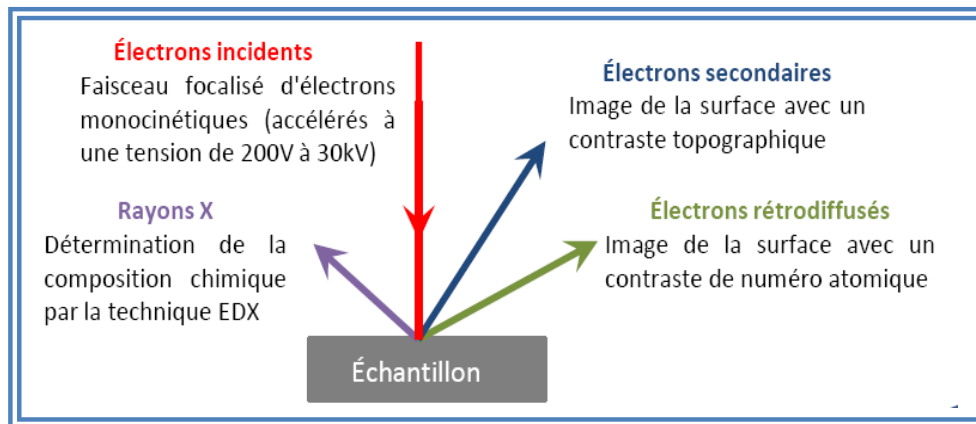


Figure (II.5) : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage. [72].



Figure(II.6) : microscope électronique à balayage MEB-QUANTA 650.

Chapitre III :

Matériaux et

procédures

expérimentales

Chapitre III : Matériaux et procédures expérimentales

Ce chapitre présente les conditions expérimentales mises en œuvre et la composition du matériau et du milieu d'étude utilisés, et aussi la composition chimique des inhibiteurs utilisés ainsi que leurs propriétés, et leurs dangers. Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celle de la corrosion : mesure du potentiel de corrosion, résistance de polarisation, courbes de polarisation potentiodynamique, la gravimétrie.

III.1. Matériaux, solutions et montage électrochimique

III.1.1. Les matériaux

Les matériaux utilisés comme électrodes de travail est un acier au carbone normalisé **API 5L grade X60** et un autre **X70** dont l'analyse de la composition chimique est effectuée par spectrophotomètre de fluorescence X est donnée dans le **tableau (III.1)**.

Tableau (III.1) : Composition chimique de l'acier au carbone API 5L-X60 et X70.

Élément Chimique	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	S	P	Mo	Nb
Pourcentage massique % X70	98,153	0,1205	0,042	0,046	1,260	0,274	0,055	0,001	0,003	0,001	0,010	0,035
Pourcentage massique % X60	98,038	0,0985	0,046	0,044	1,401	0,238	0,077	---	0,006	0,017	0,009	0,025

Cet acier est produit dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères. La norme de référence est le standard **API 5L** (American- Petroleum - Institute).

Il permet de satisfaire à des exigences particulières, comme la résistance à la fissuration par l'hydrogène (HIC) ou une haute ductilité à basse température.

De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenues grâce à une composition chimique adaptée (faible teneur en carbone).

Compte tenu des analyses chimiques utilisées, les aciers pour tubes ne présentent aucun risque de fissuration à froid du cordon de soudure et la simple application des règles usuelles de soudage suffit à l'obtention d'une bonne qualité de soudure.

III.1.2. Composition du milieu aqueux

- a) L'analyse physico-chimique de l'eau (milieu environnement), a été réalisée sur un échantillon d'eau prélevé de la station EDR du champ EL BAGUEL selon la procédure d'échantillonnage décrite par la norme API. Les résultats d'analyse effectués par le service de traitement des eaux de CRD - Boumerdes, sont consignés dans le **tableau (III.2)**.

Tableau. (III.2) : Composition chimique de l'eau de la station EDR du champ de Rhourde el Baguel.

pH a 20 C°	4.0
Cations	mg/l
Ca⁺⁺	154.708
Mg⁺⁺	447.480
Na⁺	359.550
K⁺	136.830
Sr⁺⁺	349.300
Ba⁺⁺	75.000
Fe⁺⁺	323.930
Total	
Anions	mg/l
Cl⁻	101.230
SO₄⁻	0.000
Extrait sec mg/L	165.442

La solution agressive est une solution reconstituée de chlorure de sodium (100 mg/L = 10% en poids) préparée avec de l'eau distillée.

III.1.3. La composition chimique des inhibiteurs utilisés*Tableau (III.3) : la composition chimique des inhibiteurs utilisés.*

Les inhibiteurs	La composition chimique
A' (chimec 1133)	• Méthanol • Diéthylamine.
B' (CRW 85 411)	• 2- (2-butoxyéthoxy)Éthanol • Éthandiol • Sel d'amine éthoxyle • Propane-2-ol • Sels d'ammonium quaternaire

III.1.4. Les propriétés et les dangers des inhibiteurs utilisés

a) Dangers des inhibiteurs utilisés

Tableau (III.4) : les dangers des inhibiteurs de corrosion utilisés.

Produit A'	Produit B'
• Ce produit est inflammable. • Le produit est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau : éviter tout contact avec la peau. et inhalation de vapeur peut causer des dommages irréversibles aux yeux. • La solution concentrée provoque de sérieux dommages au contact la peau et les yeux. En cas d'ingestion, il peut provoquer des brûlures internes et buccales.	• Hautement inflammable. • Nocif en cas d'ingestion. • Provoque des brûlures. • Irritant pour les yeux. • Irritant pour les yeux et la peau. • Très toxique pour les organismes aquatiques. • Les vapeurs pourraient entraîner somnolence et étourdissement.

b) Les propriétés physiques et chimiques des inhibiteurs utilisées

Tableau(III.5) : Les propriétés physiques et chimiques des inhibiteurs utilisées.

Produit/propriétés	Propriétés physiques	Propriétés chimiques
Produit A'	• Apparence : Liquide (à 20 ° C). • Couleur : ambre les variations de couleur du produit n'affectent pas ses performances. • Odeur : caractéristique. • Changement d'état physique - 760 mm Hg : Point d'ébullition (° C) : n.d. Point d'écoulement (ASTM D97) (° C) : <-10 • Densité à 20 ° C (gr / cm3) : 0,90 ± 0,02 • Viscosité à 20 ° C : <200	• Stabilité : stable si utilisé dans des conditions normales. • Solubilité : Soluble dans l'eau (% en poids) ; Soluble dans hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, solvants organiques. • valeur du pH (produit concentré) : 11,0 - 13,0 • Point d'éclair (° C) : <+10 heures Coupe fermée.
Produit B'	• Apparence : Liquide • Couleur : un foncé. • Odeur : Légère odeur • Changement d'état physique - 760 mm Hg : Point d'ébullition (° C) : env 100 760 mm Hg Point de fusion (°C) : env -10 • Densité relative : env 1,06 (à 20 ° C). • Viscosité : 50 - 200 cps (à 20 ° C).	• Stabilité : aucun problème de stabilité particulier. • Solubilité : Soluble dans l'eau • pH-valeur, (produit concentré) : environ 7 • Point d'éclair (°C) : > 63 heures Coupe fermée.

III.1.5. Montage expérimental

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage de mesure électrochimique du laboratoire de corrosion (CRD – Boumerdès).

a) Chaîne de mesure électrochimique

Une photographie de la chaîne est donnée en **Figure (III.1)** et comprend les composants suivants :

- **Potentiostat / galvanostat** de Type **EGG** model **273A**. Il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- **Electromètre** de Type **EGG**, model **273A**. C'est l'élément qui canalise les différents branchements provenant de la cellule vers le potentiostat / galvanostat.
- **Analyseur** de fonction de transfert **SOLARTON**, modèle **SI 1255**. Il est nécessaire pour les mesures d'impédance électrochimique. Il permet d'imposer une excitation à l'aide d'un courant alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquence.
- **Bouteille d'azote (N₂)** munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique (pour désaérer).
- **Bouteille de dioxyde de carbone (CO₂)** munie d'un manodétendeur à pression d'entrée 300 bars et à pression de sortie réglable entre 1 et 12 bars, utilisée pour le traitement du milieu électrolytique (pour acidifier).
- **Equipement informatique** comprenant un micro-ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement de données, permettant d'introduire les conditions opératoire, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques à l'aide de :
 - i) logiciel **352 Softcorr III**, pour les méthodes voltampérométriques.

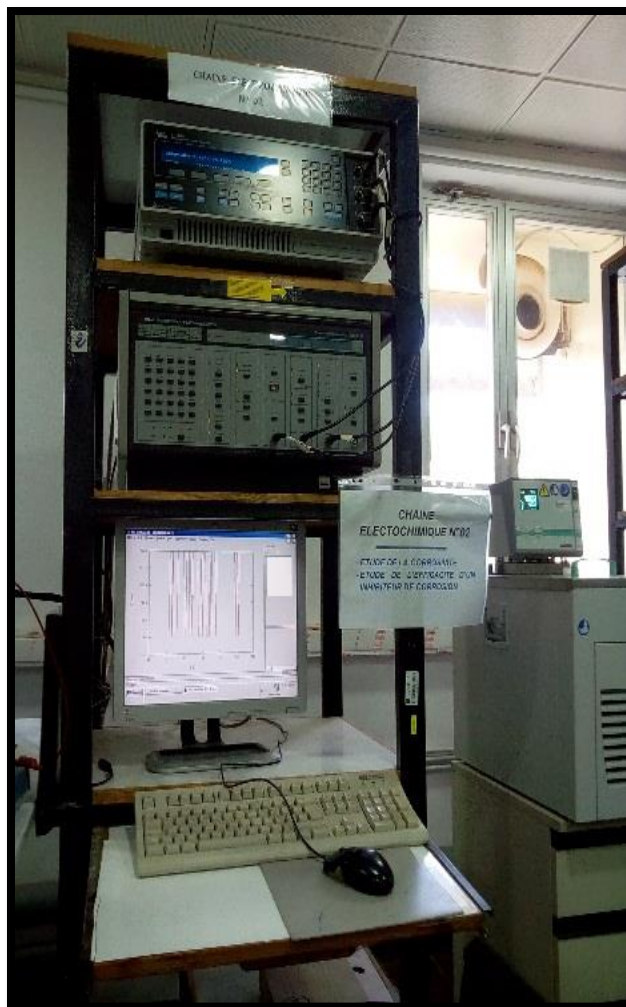


Figure (III.1) : la chaîne électrochimique utilisée.

b) Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de **1000 mL** munie de cinq orifices **Figure (III.2)** :

- L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail en acier.
- Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central, qui sont destinées aux passages des électrodes auxiliaires en graphite.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence au calomel saturé en KCl/ECS.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur de gaz (N_2 et /ou CO_2).

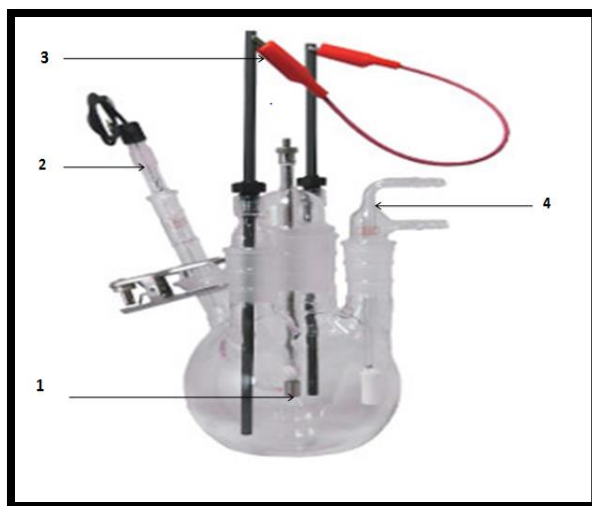


Figure (III.2) : la cellule électrochimique.

- 1- Electrode de travail (acier)
- 2- Electrode de référence (ECS)
- 3- Contres électrodes (graphite)
- 4- Tube concentrique pour barbotage de N_2 et /ou CO_2 .

- Electrode de travail

L'électrode est découpée mécaniquement à partir d'une plaque d'acier, puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable, constitué d'Araldite et de 1/6 de durcisseur, telle qu'une seule face soit exposée au milieu agressif **Figure (III.3)**.

Avant chaque manipulation, l'échantillon est soigneusement poli mécaniquement avec des papiers abrasif de granulométrie décroissante (400, 600, 800, 1000, 1200) sous écoulement d'eau puis rincés à l'acétone et à l'eau distillée. Cette étape est délicate, vu l'importance de l'état de surface dans les phénomènes de corrosion.

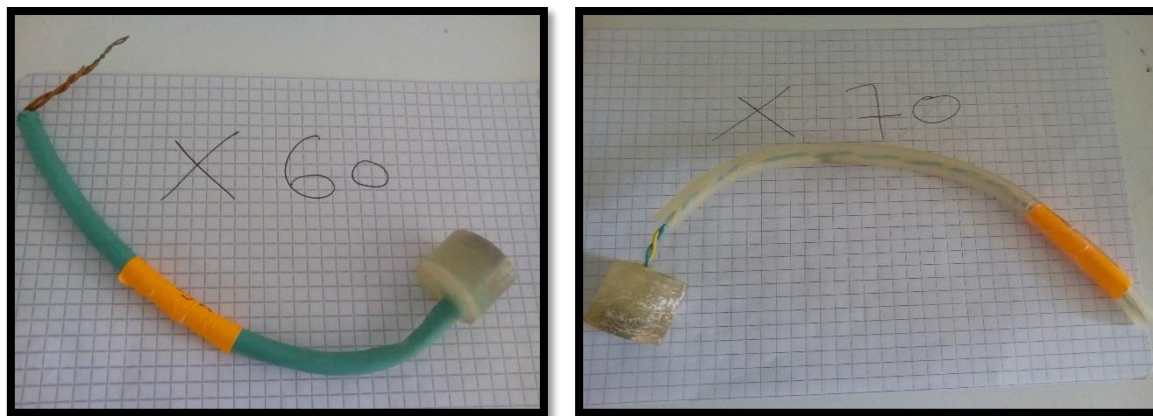


Figure (III.3) : l'électrode de travail constitué d'un coupon d'acier API5L X60 et d'acier X70.

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique, provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence associée, et cela par une meilleure conception de la cellule et de l'appareillage. **Figure (III.4)**



Figure (III.4) : l'électrode de référence au calomel saturé en KCl.

- **Electrode auxiliaire (contre électrode)**

Les contres électrodes utilisées sont des électrodes inattaquables en graphite. Elles permettent la mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule et elles sont placées parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

III.2. Protocole expérimental

III.2.1. Conditions de mesures

Avant chaque mesure électrochimique, le protocole suivant a été utilisé pour les différentes concentrations d'inhibiteur injecté (0 (blanc), 10 et 30 ppm).

- Agitation pendant 20 min afin de bien mélanger les deux phases aqueuses et organiques et de permettre à l'inhibiteur de passer vers la phase aqueuse qui engendre la corrosion et d'adhérer à la surface de métal.
- Barbotage en continue de l'azote (N_2) et du dioxyde de carbone gazeux (CO_2) de haute pureté afin de désaérer et acidifier la solution.

III.2.2. Mesure du potentiel de corrosion

Afin d'assurer la stabilité du système électrochimique et de ne pas affecter les valeurs prises par R_p , le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été suivi pour chacune des conditions précédemment citées. Toutes les valeurs de (E_{corr}) sont référencées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

III.2.3. Résistance de polarisation (R_p)

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentration en inhibiteur et à la température 35°C, avec une vitesse de balayage de 0.166 mV/s dans une gamme de potentiel de 30 mV autour de E_{corr} et un temps d'immersion de 1h.

III.2.4. Courbes de polarisation potentiodynamique

Une fois l'efficacité optimale de l'inhibiteur est choisis les courbes de Tafel ont été tracées à cette concentration en inhibiteur à la température 35°C, avec une vitesse de balayage de 0.166 mV/s dans une gamme de potentiel de 250 mV autour de E_{corr} et après un temps d'immersion de 2.5 h.

III.2.5. Procédé de la mesure de la perte de masse

- Dans des bouteilles fermées de 250 ml on introduit 200 ml de l'échantillon d'eau qui est notre milieu étudié (eau de la station EDR /Rhourde El Baguel).
- On immerge des coupons d'acier dans chaque échantillon après avoir subié un bon polissage et une détermination de masse et de surface pour les deux nuances.

- Les échantillons sont soumis aux conditions de température et de concentrations d'inhibiteur comme décrit au **tableau (III.6)** :

Tableau (III.6) : Conditions de mesure de perte de masse à la température 35°C.

Aciers/Concentration (ppm)	Produit (inhibiteurs)	Blanc	10	30
X60	A'	A1	A2	A3
	B'	B1	B2	B3
X70	A'	C1	C2	C3
	B'	D1	D2	D3

Après 35 jours, on mesure la masse des coupons et on constate la variation de masse en fonction des différents paramètres étudiés.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus par les techniques électrochimiques gravimétriques et microscopiques lors de l'étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion sur acier API X60 et API X70 en milieu aqueux en fonction de différents paramètres.

IV.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur les mesures électrochimiques

Dans cette section nous allons présenter les résultats de l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur les mesures électrochimiques obtenues par les différentes techniques (R_p et Tafel) et aussi l'exploitation des résultats obtenus et leur discussion.

On rappelle que : (A') Désigne un inhibiteur à base d'alcools et des amines et (B') : Désigne un inhibiteur à base d'amine quaternaire et des alcools.

IV.1.1. Mesures du potentiel à circuit ouvert

Les figures (IV.1.a), (IV.1.b) représentent l'évolution du potentiel libre durant deux heures et demi d'immersion à 35°C dans les eaux de Rhourde el Baguel pour les deux aciers étudiés X70 et X60. Les courbes obtenues durant l'essai sont des courbes à blanc (sans inhibiteur). L'évolution du potentiel libre pour l'essai réalisé sans inhibiteur, caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation d'un film de produits de corrosion.

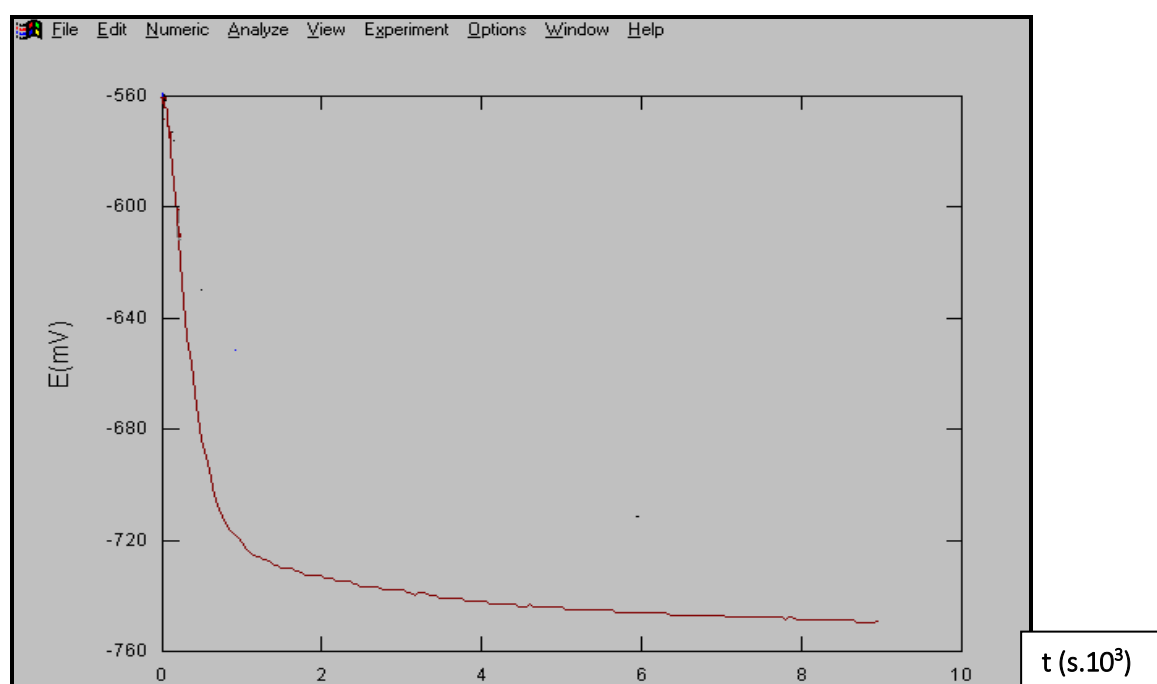


Figure (IV.1a) : Suivi de potentiel libre de l'acier API X70 après 2.5 h d'immersion pour l'essai réalisé sans inhibiteur à 35°C.

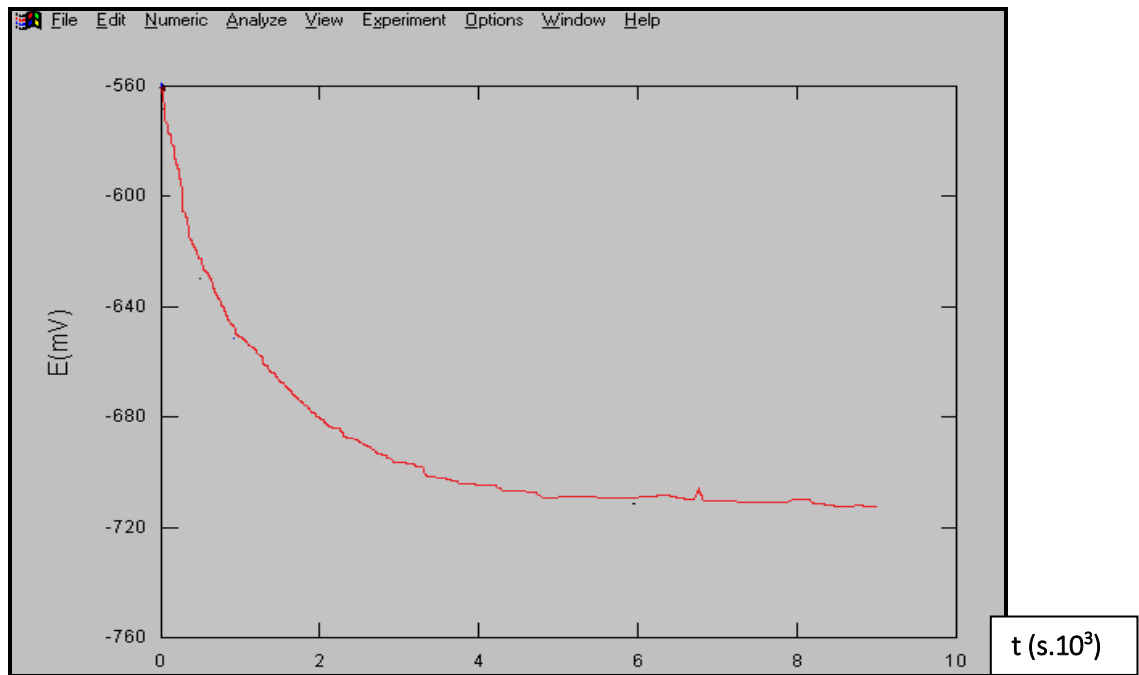


Figure (IV.1b) : Suivi de potentiel libre de l'acier API X60 après 2.5h d'immersion pour l'essai réaliser sans inhibiteur (blanc) à 35°C.

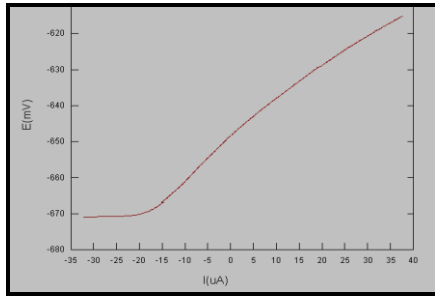
La stabilisation du potentiel libre est atteinte après (3000 secondes) 50 minutes d'immersion pour l'acier X70 pour une valeur de -748 mV et (4000 secondes) 66 minutes d'immersion pour l'acier X60 pour une valeur de -724 mV en absence d'inhibiteur. Un désanoblissement du potentiel est observé pour l'essai réaliser pour les deux nuances d'acier qui caractérise la dissolution du métal. Après stabilisation, l'évolution du potentiel libre dans ce cas traduit la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier API X60 et API X70 plus marqué pour ce dernier.

Les petites fluctuations sont inévitables et sont probablement causées par le barbotage de gaz (N_2 / CO_2).

IV.1.2. Mesure de la résistance de polarisation

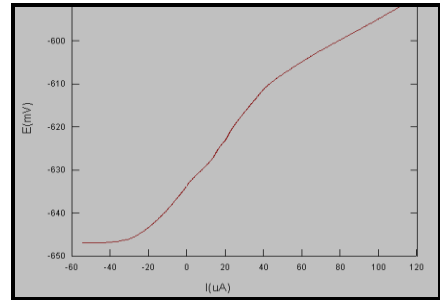
Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p), sont obtenues par la méthode de la résistance de polarisation linéaire. Les graphes de la **figure (IV.2A')** et de la **figure (IV.2B')** montrent les résultats obtenues par la résistance de polarisation linéaire à $T = 35^\circ C$ en absence et en présence d'inhibiteur, en milieu étudié.

Pour le produit A'



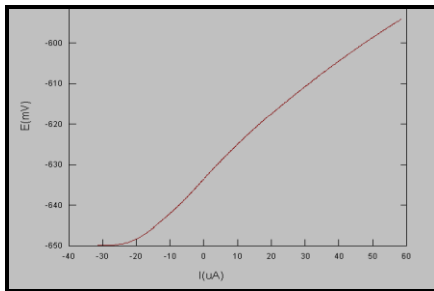
(a)

Le blanc(X60)



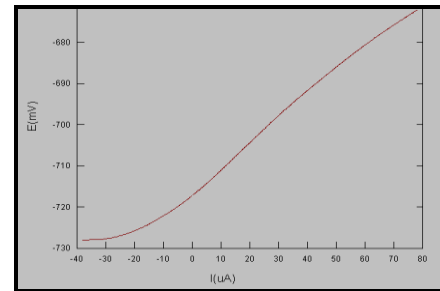
(d)

Le blanc(X70)



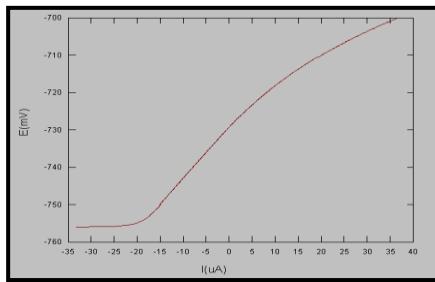
(b)

10ppm(X60)



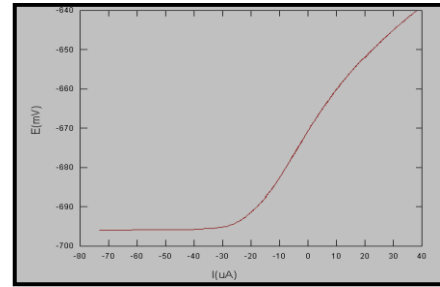
(e)

10ppm(X70)



(c)

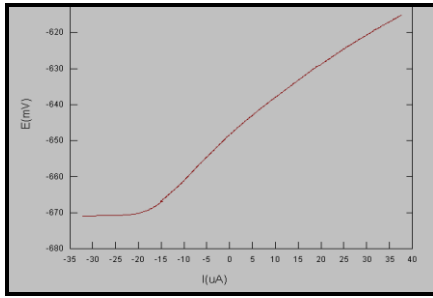
30ppm(X60)



(f)

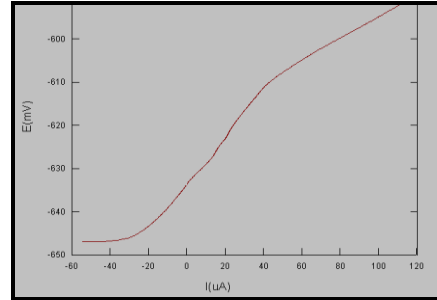
30ppm(X70)

Figure (IV.2A') : Courbes de la résistance de polarisation obtenues à $T = 35^{\circ}\text{C}$, pour différentes concentrations d'inhibiteur A'. (a, b, et c représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur A' pour l'acier X60) et (d ; e et f représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur A' pour l'acier X70).

Pour le produit B'

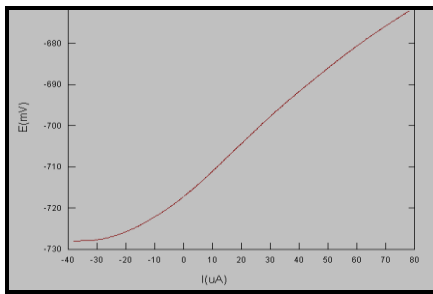
(a)

Le blanc(X60)



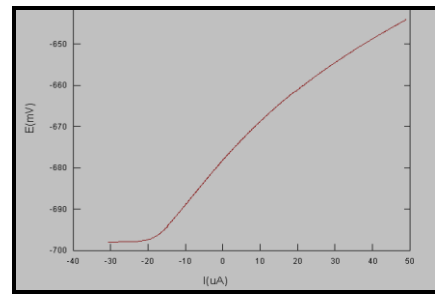
(d)

Le blanc(X70)



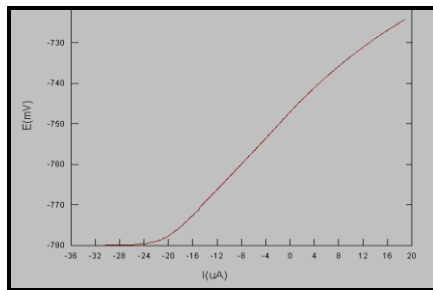
(g)

10ppm(X60)



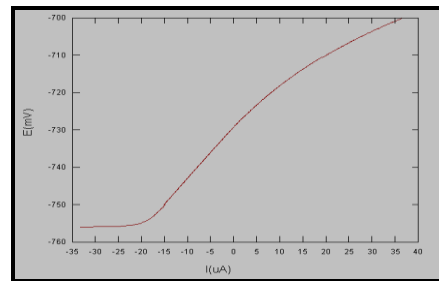
(i)

10ppm(X70)



(h)

30ppm(X60)



(j)

30ppm(X70)

Figure (IV.2B') : Courbes de la résistance de polarisation obtenues à $T = 35^{\circ}\text{C}$, pour différentes concentrations d'inhibiteur B'. (a, g et h représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur B' pour l'acier X60) et (d ; i et h représentent respectivement le blanc, 10 et 30ppm de l'inhibiteur B' pour l'acier X70).

Les résultats de R_p ont été regroupés dans le **tableau (IV.1)** pour les différentes concentrations 10 et 30 ppm pour les deux inhibiteurs de corrosion A' et B' sur les deux aciers X70 et X60.

Tableau (IV.1) : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par la résistance de polarisation linéaire pour les deux aciers X70 et X60 à différentes concentration en inhibiteur.

Produit/Acier	Concentration (ppm)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV/ECS)	V_{corr} (mm/an)	Efficacité (%)
(A')/X60	Blanc	575	37,74	-724	0,820	--
	10	1771	12,26	-723	0,266	67,53
	30	11240	1,932	-693	0,041	94,88
(A')/X70	Blanc	321,6	81,08	-748	0,792	--
	10	473,64	55,01	-679,9	0,537	32,10
	30	773,16	33,71	-672,3	0,329	58,40
(B')/X60	Blanc	575	37,74	-693	0,820	--
	10	857,4	25,4	-637,1	0,253	32,94
	30	1004	21	-624,3	0,058	42,73
(B')/X70	Blanc	321,6	81,08	-748	0,792	--
	10	908,4	23,9	-765,7	0,233	64,60
	30	2127	10,21	-725,5	0,099	84,88

D'après ces résultats, les valeurs de la résistance de polarisation augmentent avec la concentration en inhibiteur. Cela est dû à l'augmentation du nombre de molécules adsorbées qui protègent le métal avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

La valeur du potentiel d'équilibre tend vers les valeurs positives avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur utilisé traduisant un anoblissement de la surface de chaque métal, probablement dû à la formation d'un film protecteur.

IV.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel)

L'influence de l'addition des inhibiteurs de corrosion sur la corrosion des aciers API X60 et API X70 dans le milieu d'étude a été suivie en absence et en présence d'inhibiteur et 35°C. Les courbes de polarisation obtenues sont illustrées ci-dessous :

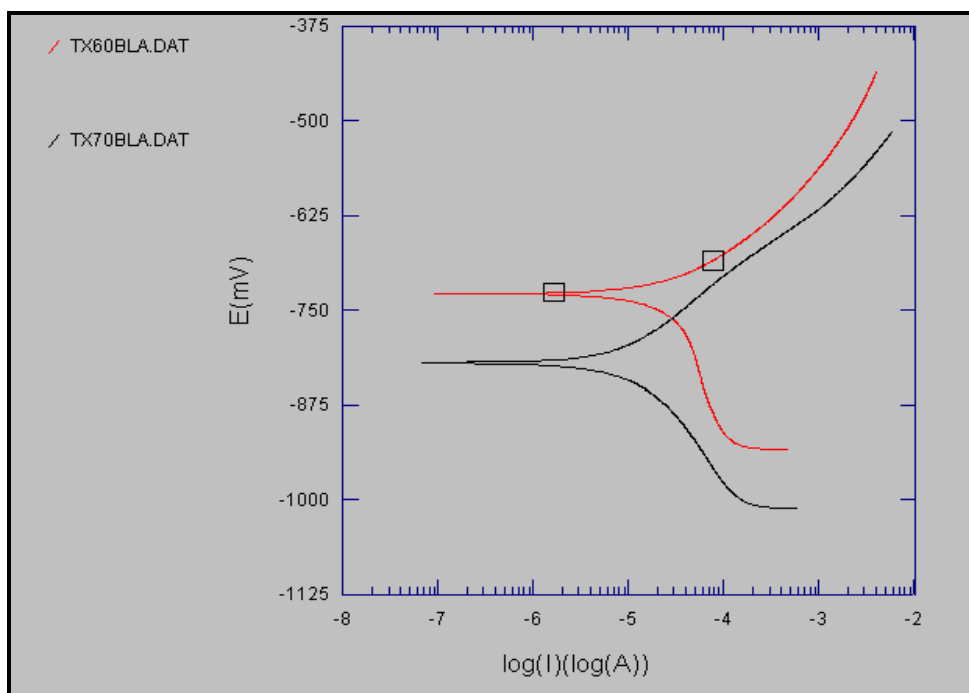


Figure (IV.3) : Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers API X60 et API X70 à 35° C en absence d'inhibiteur.

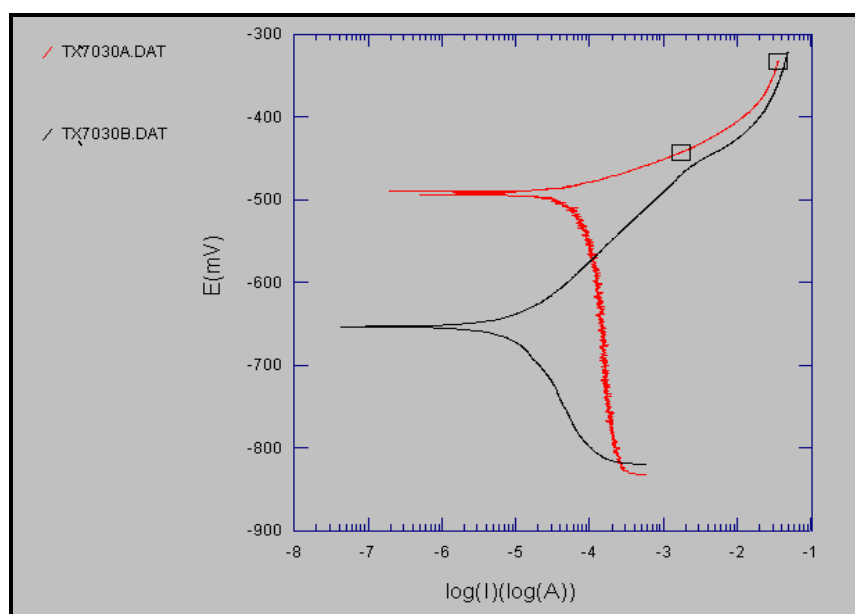


Figure (IV.3.1) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 à 35° C en présence de 30 ppm d'inhibiteur.

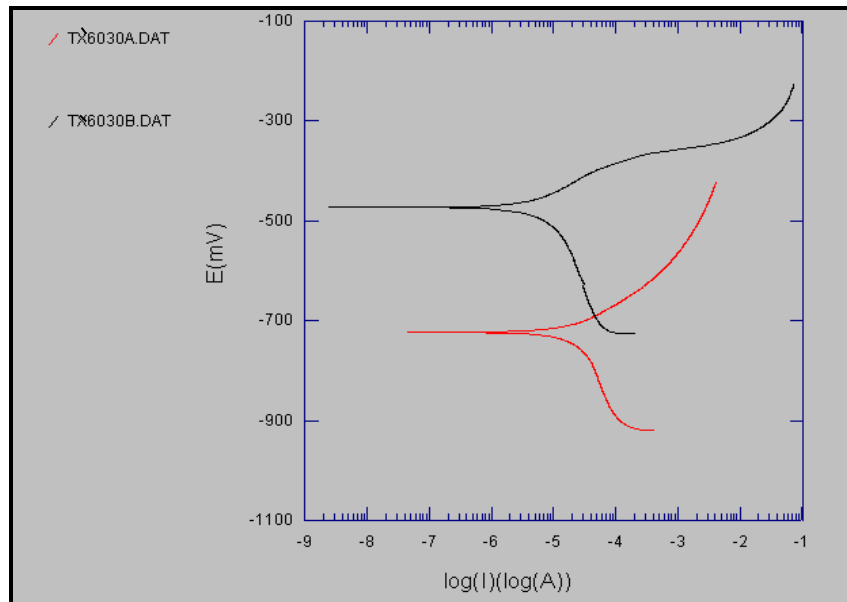


Figure (IV.3.2) : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X60 à 35° C en présence de 30 ppm d'inhibiteur.

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues avec l'introduction d'inhibiteur **Figure (IV.3.1a et (IV.3.2)**, présentent une modification qualitative et quantitative des branches anodiques et cathodiques. La courbe anodique ne présente qu'un état actif, alors que la branche cathodique met en évidence un palier de diffusion plus ou moins défini, avec les valeurs des droites de Tafel très élevées, comparées aux valeurs théoriques d'un transfert de charge pur (-120 mV/dec), indiquant que la réaction de réduction du proton se fait selon un mécanisme mixte transfert de charge-diffusion.

Par ailleurs, l'élévation de la concentration de l'inhibiteur a pour effet d'augmenter l'adsorption des molécules inhibitrices, d'où la diminution des courants anodiques et cathodique et déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positif lorsque la comparaison est faite par rapport au blanc (en absence d'inhibiteur).

Le tableau (IV.2) regroupe les paramètres électrocinétiques des aciers API X 60 et API X 70 à blanc à 30 ppm d'inhibiteur, à savoir, le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes cathodique et anodique de Tafel (B_a, B_c), la vitesse de corrosion (V_{corr}) et la densité courant de corrosion (I_{corr}) obtenue par extrapolation des lignes de Tafel.

Tableau (IV.2) : Valeurs des paramètres électrocinétiques obtenues par la potentiodynamique sans et en présence de 30 ppm d'inhibiteur pour les aciers API X 60 et API X 70.

Acier	Concentration (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	B_a (mV/dec)	B_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)
X60	Blanc	-745,0	76,61	295,53	37,88	0,444
	30A'	-714	71,59	249,51	28,08	0,329
	30B'	-684,02	90,11	213,63	22,28	0,297
X70	Blanc	-795,8	64,92	178,53	42,97	0,504
	30A'	-641,8	52,92	152,33	17,29	0,202
	30B'	-669,8	74,55	142,33	19,04	0,223

IV.1.4. Analyse et discussion des résultats

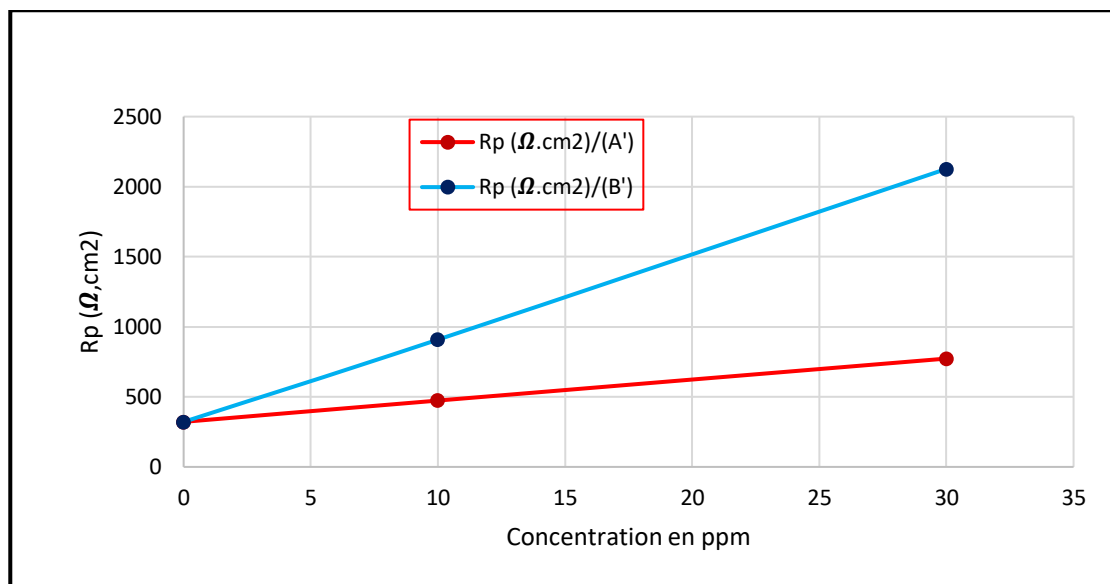
a) L'évolution des paramètres de Tafel

On note que le potentiel de corrosion à 35°C est déplacé pour les deux aciers X60 et X70 vers des valeurs plus positives avec l'ajout de l'inhibiteur, ce qui indique que les deux inhibiteurs utilisés sont de type anodiques.

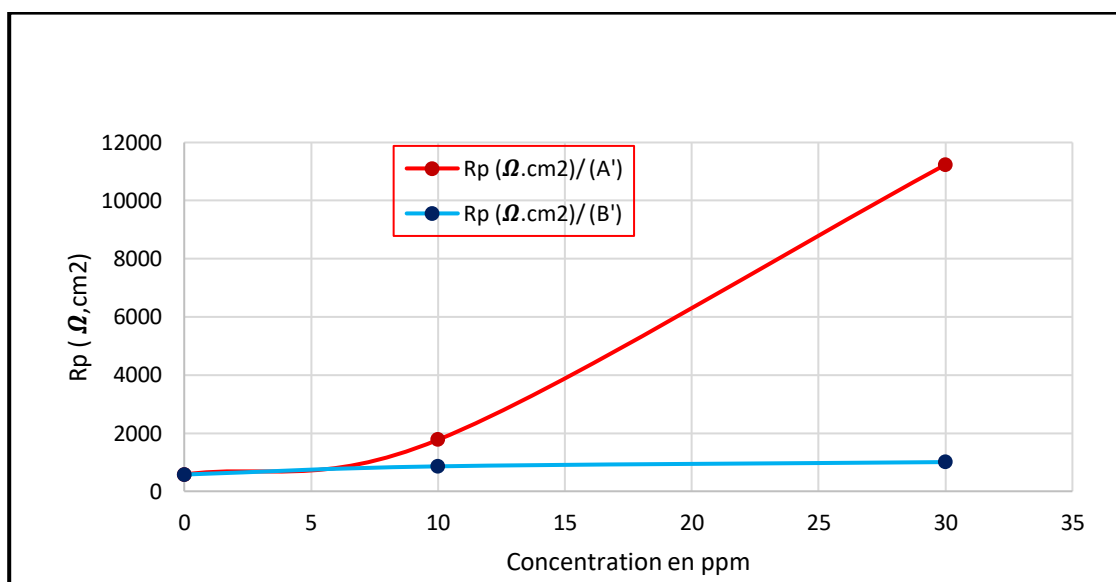
Aussi, le courant de corrosion diminue avec l'ajout de l'inhibiteur. La mesure du courant de corrosion s'obtient par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion [73]. Ce résultat suggère que l'addition de l'inhibiteurs de corrosion étudié, ralentie la réaction d'oxydation anodique du fer. Cette dernière s'effectue selon un même mécanisme, du moment que les valeurs des pentes anodiques de Tafel sont voisines. En revanche les valeurs des pentes de Tafel cathodique diminuent légèrement avec l'ajout de l'inhibiteur et avec l'augmentation de la température. Ce qui nous permet de déduire que l'inhibiteur adsorbé ralentit le transfert de charge sans changer le mécanisme. Ces résultats sont accords avec ceux de Bouklah et coll [74].

b) L'évolution de la résistance de polarisation

L'inspection du graphe présenté en **Figure (IV.4)**, nous permet de constater une tendance linéairement croissante de la résistance de l'acier en fonction de la concentration de l'inhibiteur ce qui correspond à une baisse du processus de corrosion. L'évolution de ces pentes permet de conclure bien que l'inhibiteur accroît la résistance de polarisation, la cinétique de diffusion de l'inhibiteur de corrosion est modifiée par l'état de surface de chaque acier.



a) X70



(b) X60

Figure (IV.4) : Evolution de la résistance de polarisation pour l'acier (a) X70, b) X60) en fonction de la concentration des deux inhibiteur A' et B'.

c) L'évolution de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu donné, est très importante pour son application. En général, l'effet sur la réaction d'inhibition de la corrosion est très complexe car de nombreux changements peuvent se produire sur la surface du métal tel que la gravure rapide, la désorption de l'inhibiteur et sa décomposition, l'oxydation et/ou le réarrangement de l'inhibiteur. [75].

Ainsi, l'élévation de température peut avoir une incidence importante sur la formation et la stabilité de la couche inhibitrice. Par conséquent l'étude de l'effet de la température donne des

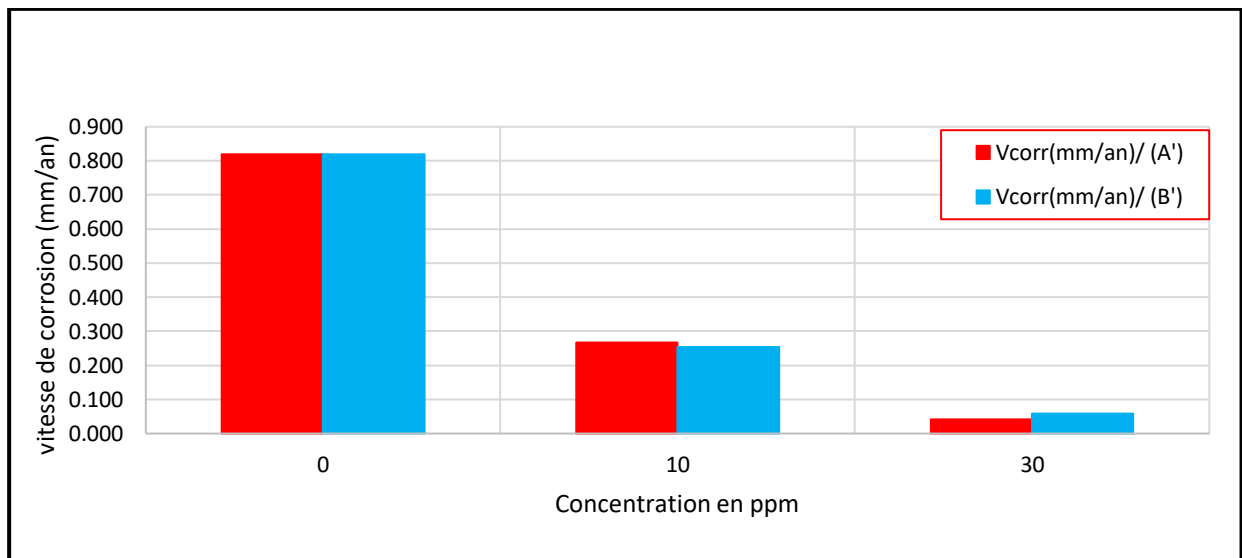
indications sur le mode d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption). [76].

L'efficacité d'inhibiteur est calculée à partir des résultats obtenus par la technique de polarisation, selon l'équation :

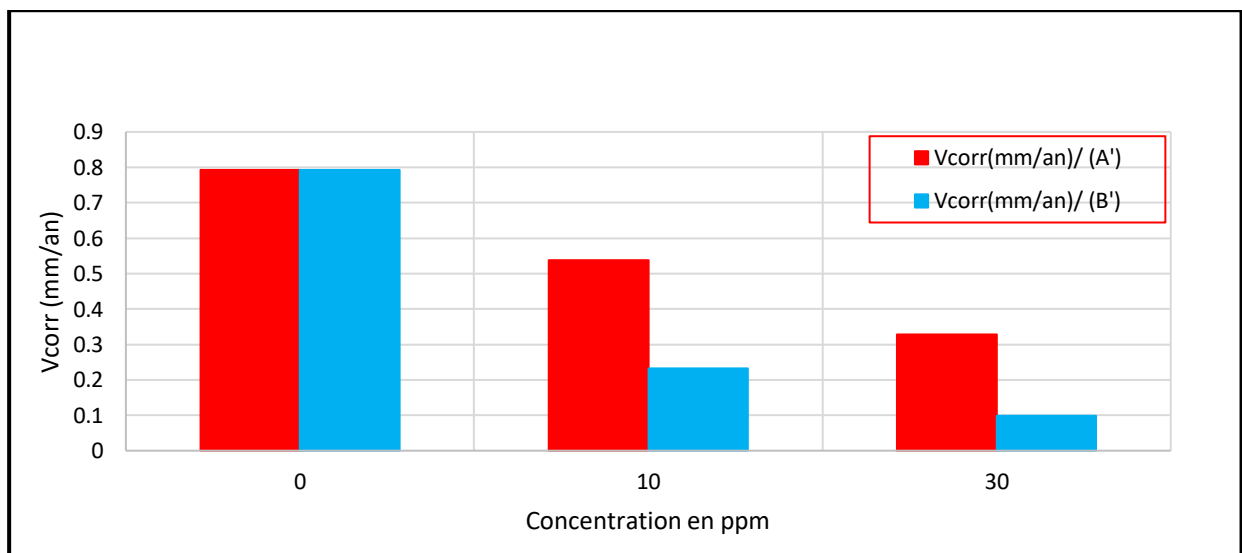
$$(\%) \text{ Efficacité} = 100. \frac{(R_{\text{Pai}} - R_{\text{Psi}})}{R_{\text{Pai}}}$$

Avec : R_{Psi} ; R_{Pai} : résistance de polarisation sans et avec inhibiteur.

L'évolution des valeurs est présentée en Figure (IV.6)

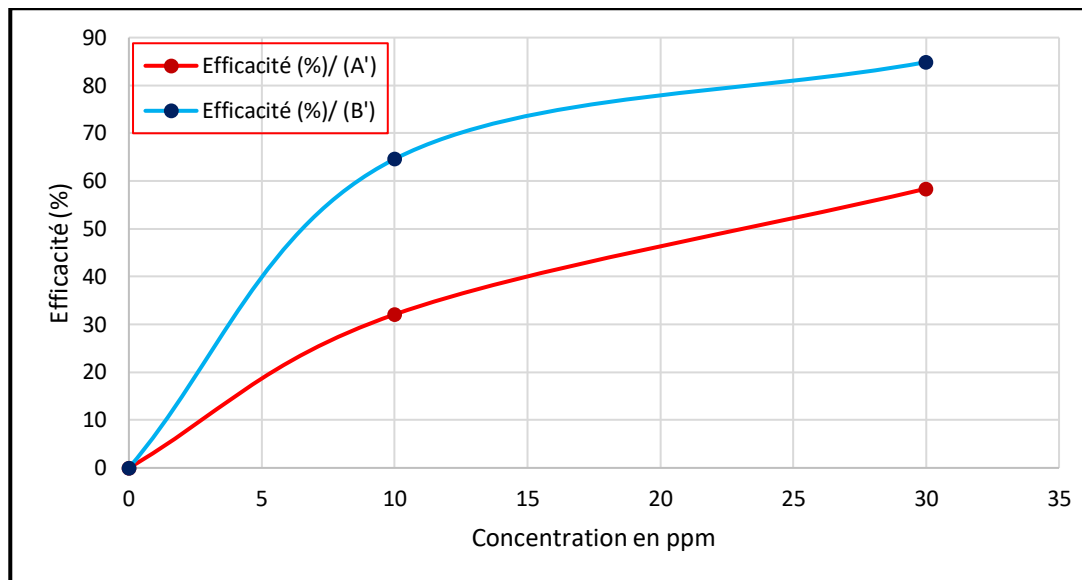


a) X60

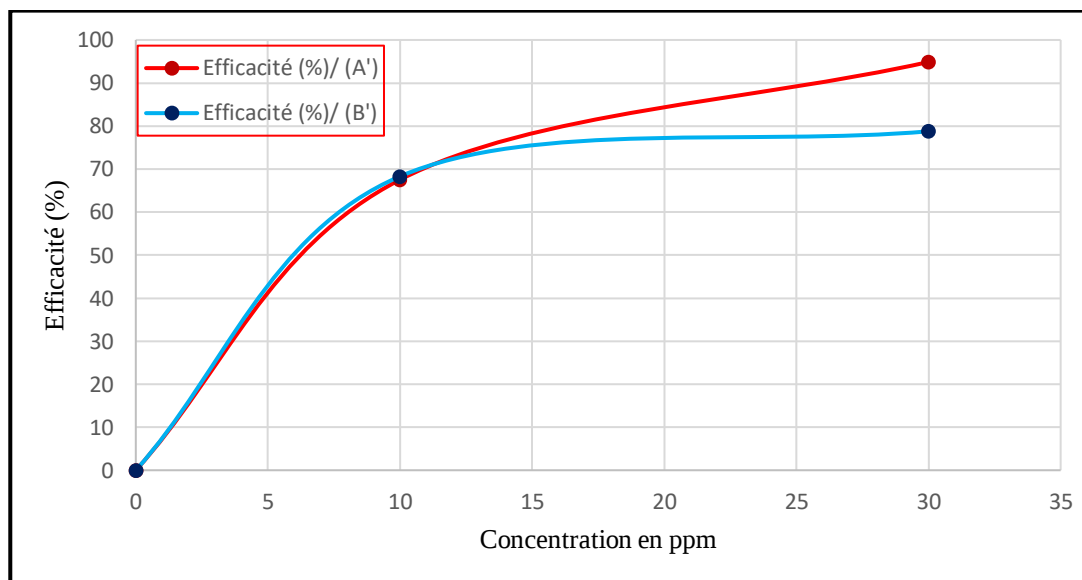


b) X70

Figure (IV.5) : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier (a) API X60 ;b) API X70) en fonction de la concentration de chaque inhibiteur.



Evolution de l'efficacité de A' et B' sur l'acier au carbone X70



Evolution de l'efficacité de A' et B' sur l'acier au carbone X60

Figure (IV.6) : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration.

L'examen des données obtenues en **Figure (IV.5.a)** montre bien que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue en fonction de la concentration de l'inhibiteur. [77]. Cette diminution de V_{corr} confirme l'arrêt de la dissolution métallique avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur administré. Toutefois, en présence des molécules inhibitrices, l'augmentation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) est bien plus faible que celle observée dans le cas du témoin (blanc) et devient négligeable à fortes concentrations.

En effet, l'efficacité inhibitrice atteint son maximum rapidement et se stabilise pour des valeurs supérieures à 30 ppm. Nous concluons que la concentration a un effet sur le pouvoir protecteur de l'inhibiteur de corrosion étudié.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice, attribuée à la diminution du taux de dissolution de l'acier, est liée à l'adsorption partielle de l'inhibiteur à la surface métallique. [78].

En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice été expliquée par Ammar et coll. [79]. Elle est le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente.

IV.2. Evaluation gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

L'étude de l'action inhibitrice sur la corrosion de l'acier API X60 et API X70 par gravimétrie est effectuée à 35°C pour une durée d'immersion de 35 jours. Le **tableau (IV.3)** regroupe les valeurs des vitesses de corrosion calculée par mesure des pertes de masse pour différentes concentrations en inhibiteur A' et B'.

Tableau (IV.3) : Valeurs de la vitesse de corrosion obtenues par mesures gravimétriques après 35 jours d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur sur l'acier API X60 et API X70.

a) Essais sur API X60

Acier	Produit (inhibiteur)	Les coupons d'acier	Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion (mm/an)
X60	A'	A1	Blanc	0,04030
		A2	10	0,00626
		A3	30	0,00473
	B'	B1	Blanc	0,04030
		B2	10	0,00673
		B3	30	0,00301

b) Essais sur API X70

Acier	Produit (inhibiteur)	Les coupons d'acier	Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion (mm/an)
X70	A'	C1	Blanc	0,01995
		C2	10	0,01153
		C3	30	0,01007
	B'	D1	Blanc	0,01995
		D2	10	0,01572
		D3	30	0,01448

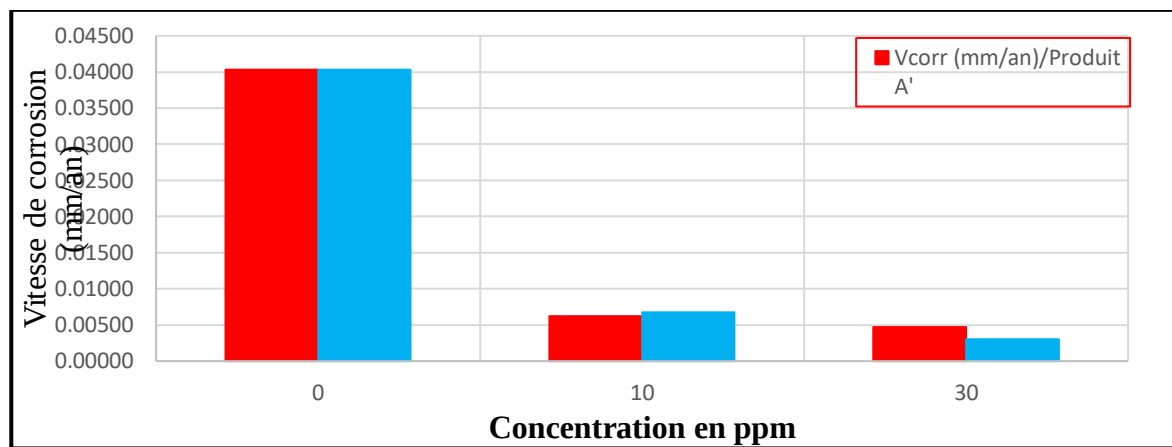
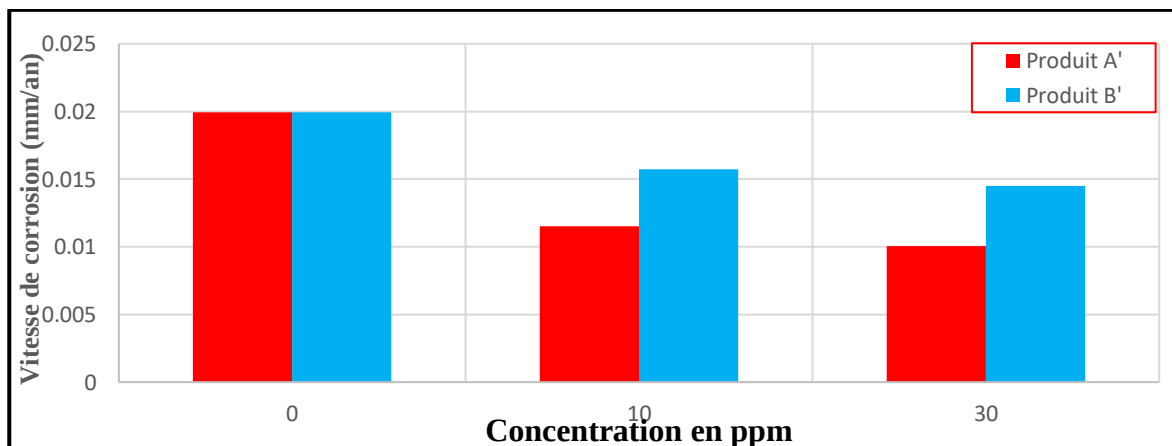
**a) sur l'acier X60****b) sur l'acier X70**

Figure (IV.7) : Variation de la vitesse de corrosion à différent concentration de l'inhibiteur par la technique gravimétrique sur l'acier API X60 et API X70.

L'analyse effectuée par la technique gravimétrique montre une concordance de ces résultats avec ceux donnés par l'étude électrochimique. En absence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion est élevée ce qui correspond à une perte de poids élevée. Par contre, en présence d'inhibiteur le taux de corrosion est réduit.

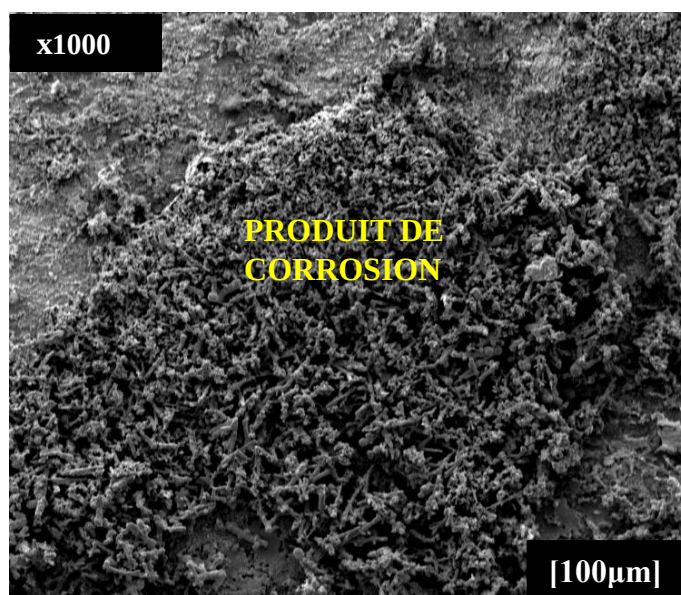
IV.3. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB illustrent les différents types de corrosion par CO_2 et l'effet de la température sur la désorption du film inhibiteur.

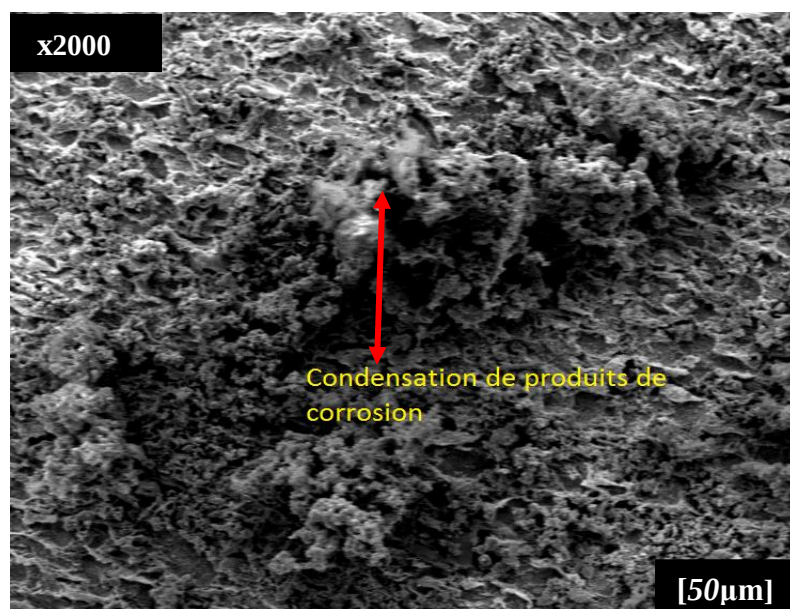
Remarque : Des petites rayures apparaissent sur les images suite au polissage effectué avec du papier abrasif de grade 1200 par manque de disponibilité de grade plus supérieur.

IV.3.1. En absence d'inhibiteur

La **figure (IV.8)** présente les images obtenues après 35 jours d'immersion dans un milieu eau- fermé et saturé en CO_2 en absence d'inhibiteur à $T = 35^\circ\text{C}$.



a)

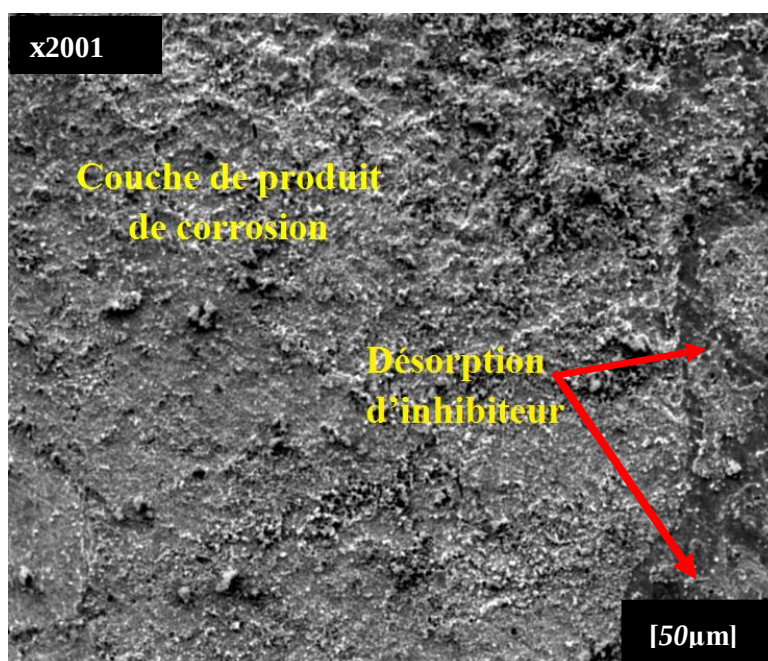


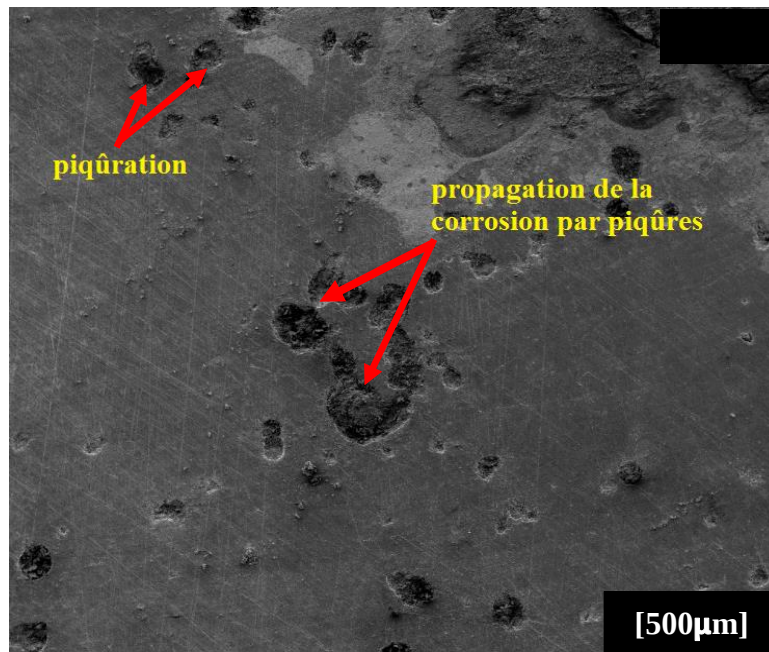
b)

Figure (IV.8) : Images MEB des coupons d'acier après 35 jours d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO_2 en absence d'inhibiteur à $T = 35^\circ\text{C}$ (a)X60, b) X70).

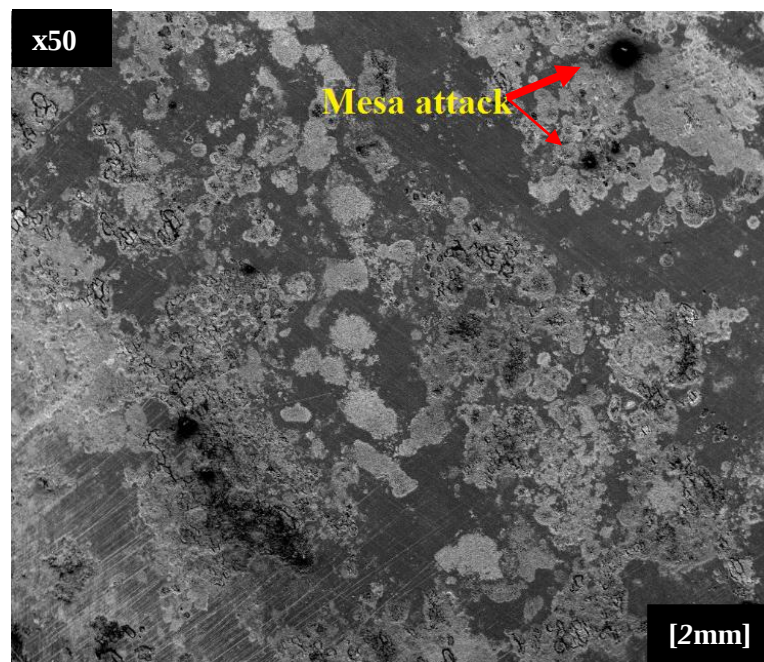
IV.3.2. Effet de la présence d'inhibiteur

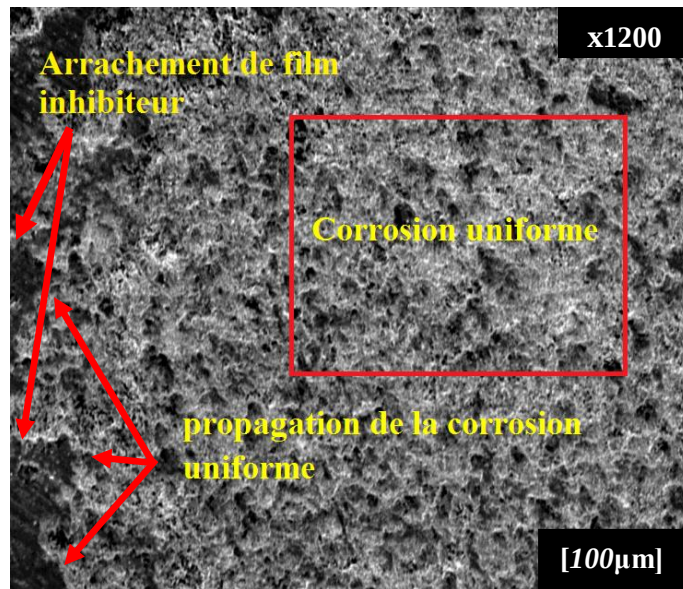
La **figure (IV.9)** présente les images MEB obtenues après 35 jours d'immersion des coupons d'acier APX60 et X70 dans un milieu eau- saturé en CO_2 en présence d'inhibiteur 30 ppm et à la température : 35°C .





a)





b)

Figure(IV.9) : Images MEB des coupons d'acier APIX60 et API X70 après 35 jours d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO_2 en présence d'inhibiteur a la température $35^\circ C$ (a) X60, b) X70).

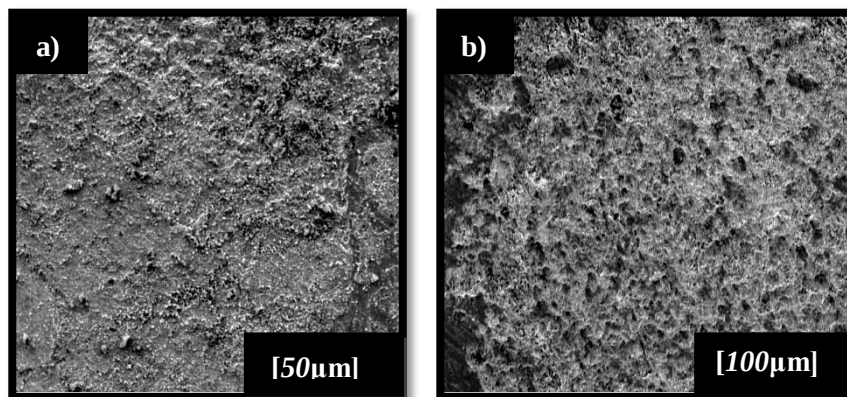


Figure (IV.10) : Images MEB des coupons d'acier API X60 et API X70 après 35 jour d'immersion dans un milieu eau- saturé en CO_2 à 30 ppm d'inhibiteur, a la température $35^\circ C$: (X60,b) X70).

La **figure (IV.10)** présente les images MEB des coupons d'acier API X60 et X70 immergés dans un milieu eau-condensat pendant 35 jours.

- On remarque sur ces images qu'à $35^\circ C$ les produits de corrosion commence à former sur la surface de l'acier.

- L'image a) montre la propagation de la corrosion généralisée ce qui peut être expliqué par l'uniformité de la cinétique électrochimique sur tout point de la surface du métal suite à l'arrachement du film inhibiteur.
- L'image b) montre que le produit de corrosion est très condensés ce qui illustre l'effet de la température. La propagation de la piqure est remarquable ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse électrostatique des ions chlorures avec la température qui renforce l'attaque chimique.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conformément à l'étude faite sur les aciers au carbone API X60 et API X70 par l'emploi des techniques électrochimiques, gravimétrique et microscopique et l'utilisation de deux inhibiteurs de corrosion (A 'et B'), on peut mettre en évidence les conclusions suivantes :

- les courbes potentiel/ temps ont permis d'avoir une première idée sur le comportement de la surface des deux aciers API X60 et API X70 en milieu corrosif et de déterminer le temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.
- Les courbes de la résistance de polarisation / concentration des inhibiteurs, nous ont permis d'énoncer que l'inhibiteur accroît la résistance de polarisation, ce qui augmente l'efficacité inhibitrice.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique (tracé de courbe de Tafel), nous ont permis de mesurer la vitesse de corrosion de chaque échantillon traité et de confirmer qu'en présence des molécules inhibitrices la vitesse de corrosion diminue jusqu'à l'arrêt de la dissolution métallique, c'est le pouvoir protecteur de l'inhibiteur.
- L'analyse effectuée par la technique gravimétrique montre une concordance de ces résultats avec ceux donnés par l'étude électrochimique.
- L'observation par le microscope électronique à balayage (MEB) illustre les différents types de corrosion par CO₂ et l'effet de la température sur la désorption du film inhibiteur.
- Concernant la protection contre la corrosion nous suggérons des solutions comme :
 - La modification de l'état électrique de système par protection électrochimique et par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.
 - Revêtements métallique, organique et inorganique.

Références bibliographiques

- [1] Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5.
- [2] NACE, corrosion engineer's reference book, third edition (2002).
- [3] P.F.Thomas, J.L.Azan, Précis de physique-chimie, Bréal, Rosny, p.78, 2006.
- [4] J.C.Scully, Corrosion. Protection : principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.
- [5] J. Benard, A. Mchel, J. Philibert, Métallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.
- [6] S. Bensaada, Corrosion, page 6-7.
- [7] J.J.Lamoureux, Précis de corrosion, Edition Masson, Québec.1994
- [8] M.NEVEUX, travaux de la commission française CEFRACOR, édition EYROLLES 1968.
- [9] Pr. T. Lanez, Cours de corrosion, Université Kasdi Merbah – Ouargla.
- [10] F.KHOUKHI, Mémoire de magister, UMBB, 2008.
- [11] P.BOUMERSBACH, C. DUMONT, J. P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [12] Prioux B. (EDF), Résultats EMA non publiés.
- [13] L.L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butter worth, 3rd Edition, 1994.
- [14] Y.KHENIOUI, A.ROUIBAH, Mémoire d'ingénieur, Université de Jijel, 2005.
- [15] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater corros. 60 (2009) 22.
- [16] Milcard FAUSTIN: *Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées*· thèse de doctorat· Université des Antilles et de la Guyane Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane École doctorale pluridisciplinaire: Santé· Environnement et Sociétés dans les Amériques· Soutenue le 18 Janvier 2013 à Cayenne· (N: [2013AGUY0578])· pages :11,12,13]
- [17] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [18] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [19] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [20] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [21] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [22] H.HAMANI. Thèse de doctorat en science. Université FERHAT ABBAS – SETIF-1.
- [23] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [24] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem Soc. 112 (1965) 886.

- [25] P. Dupin, A. Savignac, A. Lattes, hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure. *Informations Chimie*, 169 (1982) 228.
- [26] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion*, 38 (1984) 384.
- [27] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.
- [28] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°:02ISAL0103 (2002) 164.
- [29] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74.
- [30] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836.
- [31] H. H. Hassan, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1722.
- [32] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6359.
- [33] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Mat. Chem. Phys.*, 105 (2007) 373.
- [34] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 326.
- [35] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1670.
- [36] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 528.
- [37] G. Achary, H.P. Sachin, Y. Arthoba Naik, T. V. Venkatesha, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44.
- [38] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corros. Sci.* 50 (2008) 55.
- [39] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater Chem Phys* 105 (2007) 1.
- [40] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84.
- [41] A.B. da Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [42] N. Soltani, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, H. Naeimi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1351.
- [43] E. E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60(1999) 79.
- [44] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347.
- [45] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373.
- [46] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865.
- [47] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260.
- [48] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588.
- [49] G. Avci, *Colloids Surf., A* 317 (2008) 730.
- [50] Lionel JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon-France (2004).
- [51] *Techniques de l'Ingénieur*, M 1 426 -1, 2008.
- [52] [LAN-93] LANDOLT D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, 553 p. ISBN 2-88074-245-5.]

-
- [53] J. Scully, Corrosion protection ; principes fondamentaux, Masson, (1995).
- [54] B. Korichi, Etude de comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al6061 dans le milieu NaCl, en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion (Tartrate de potassium-sodium), mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger, Houari Boumediene, Département de Probabilités et Statistiques, 2012.
- [55] L. Larunto-Rojas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007).
- [56] P. B. Janssen et M. Peins, Théorie de La Corrosion ; Progress in Organic Coatings, 7 (1979) 113-139
- [57] J.C. Catonné, Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée, Techniques de l'ingénieur, 12/06/1991.
- [58] D. Devilliers, Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques ; techniques de l'ingénieur (01/06/1995).
- [59] C. Gabrielli ; Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires, (10/06/2010).
- [60] C. Wagner, W. Z. Traud ; Electrochemi., 44 (1938)391-402.
- [61] M.E. Mitzithra, F. Deby, J.P. Balayssac, J. Salin, Proposal for an alternative operative method for determination of polarization resistance for the quantitative evaluation of corrosion of reinforcing steel in concrete cooling towers, Nuclear Engineering and Design, 288 (2015) 42–55.
- [62] A. Poursaei; Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete; Cement and Concrete Research, 40 (2010) 1451–1458.
- [63] M. Meziane, comportement électrochimique des aciers au carbone en milieu aqueux saturé en CO₂ ; influence des inhibiteurs de corrosion, Thèse de Magister de l'Université USTHB (1989).
- [64] G.C. Whitaker, Corrosion ET protection, Dunod, Paris (1970).
- [65] Florian Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel [region of polarization curves, Corrosion Science, 47 (2005) 3178–3186.
- [66] P.J. Moreland ; J.C. Rowlands ; Matériaux et Techniques, (1983) p79-84.
- [67] R. Bandy; D. A. Jones; corrosion, 32, 4p (1976) p 126-134.
- [68] K.B. Oldham; F. Mansfeld; Corrosion, 2 (1971) 434-435.
- [69] S. Barnartt. Corrosion Science, 9 (1969) p145-156.
- [70] F. Mansfeld; Corrosion, 32 (1957) 143-146.
- [71] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corros. Sci., 47 (2005) 485–505.
-

- [72] N. Joseline ; Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de Docteur Université des Antilles et de la Guyane à Cayenne, le 08 mars 2013.
- [73] P. Dupin, A. De Savignac, A. Lattes ; Influence des concentrations critiques d'agrégation”
Sur le comportement inhibiteur de corrosion d'imidazoles et d'imidazolines substituées.
Matériels chemistry 6 (1981) 443-454.
- [74] M. Bouklah, , N. Benchat, , A. Aouniti, , B. Hammouti, , M. Benkaddour, , M. Lagrenée,
H. Vezin, F. Bentiss, Effect of the substitution of an oxygen atom by sulphur
In a pyridazinic molecule towards inhibition of corrosion of steel in 0.5 M
 H_2SO_4 medium. Progress in organic coatings, 51 (2), (2004) 118-124
- [75] S. Andreani, Thèse de Doctorat de l'Université de Corse-Pascal Paoli chimie organique et analytique (09-12-2014).
- [76] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous
L'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques
Électrochimiques. Doctoral dissertation, Villeurbanne, INSA, (2005).
- [77] O. Benali, O. Mokhtar; Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments Arabian journal chemistry, 4 (2011) 443-448.
- [78] Schorr, J. Yahalom. The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids. Corrosion Science, 12 (1972) 867-868.
- [79] I. Ammar, A. F. M El Khorafi. Adsorbability of thiourea on iron cathodes. Materials and Corrosion, 24, 8, (1973) p 702-707.