



N° d'ordre :  
N° de série :

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique  
Université de Ghardaïa  
Faculté des Sciences et Technologies  
Département du génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : génie chimique

Par :

ABISMAIL Mustapha

BESSEKHOUD Zekri

## Thème

**L'étude de l'effet d'un mélange de deux sels phosphonium  
sur la corrosion de l'acier X70 dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M)**

Soutenu publiquement le : 22/06/2019

Devant le jury :

<b>BOUKHARI Ahmed</b>	<b>M.A.B</b>	<b>Ghardaia</b>	<b>Président</b>
<b>KHANE Yasmina</b>	<b>M.A.B</b>	<b>Ghardaia</b>	<b>Examineur 1</b>
<b>RAACHE Imane</b>	<b>M.A.B</b>	<b>Ghardaia</b>	<b>Examineur 2</b>
<b>MANSOURI Khaled</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Ghardaia</b>	<b>Encadreur</b>

Année universitaire 2018/2019

## **Dédicaces**

*Je rends grâce à dieu et dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi*

*Ma sœur et mon frère, pour leurs encouragements*

*A tout mes amis (es) sans exception*

*Mon binôme ABISMAIL Mustapha*

*Tous ces intervenants, je présente mon respect et ma gratitude.*

***BESSEKHOUAD Zekri***

## **Dédicaces**

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés,  
Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour  
nous conférer une meilleure vie*

*Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège »*

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours été derrière moi*

*A mes très chères frères*

*A ma très chère sœur*

*A mes très chères amis*

*A mes Professeurs d'université*

*toutes l'équipe du labo génie chimique universités de Ghardaïa*

*A mon binôme BESSEKHOUAD Zekri*

*Pour tous ceux qui m'ont aidé à atteindre ce niveau*

*A toute la promotion de MASTER II Génie chimique Promotion 2019.*

**ABISMAIL Mustapha**

## **Remerciement**

*Nous tenons tout d'abord à remercier dieu puissant et miséricordieux, que nous à donné la force et la patience d'accomplir ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à notre encadreur*

*Mr : Dr. MANSOURI Khaled pour l'aide compétente qu'il nous à apportée, pour ça patience et son encouragement.*

*On remercie respectueusement Mr BOUKHARI Ahmed, qui nous à fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membre de jury composé de maitre assistante M<sup>elle</sup> KHANE Yasmina et maitre assistante M<sup>elle</sup> RAACHE Imane pour l'intérêt qu'ils ont porté a Nôtre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leur remarques et propositions.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Liste des figures

Figure 1: la différence entre la corrosion localisée et généralisée .....	5
Figure 2: morphologie de la corrosion.....	6
Figure 3 : corrosion galvanique .....	6
Figure 4 : Attaque progressive par corrosion érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a)érosion du film/ (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu/ (c) formation d'une figure d'attaque. ....	7
Figure 5: corrosion caverneuse. ....	7
Figure 6 : corrosion par piquêre. ....	8
Figure 7 : corrosion par frottement. ....	8
Figure 8: corrosion par intercristalle. ....	9
Figure 9: corrosion sélective .....	9
Figure 10 : corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux .....	10
Figure 11: corrosion fatigue .....	10
Figure 12 : présentation déférant domaine de corrosion (Pour baix du fer) .....	12
Figure 13: protection par anode galvanique .....	20
Figure 14: protection par un courant imposé .....	21
Figure 15: mécanisme d'action électrochimique. ....	25
Figure 16: la composition d'un graphe Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	28
Figure 17: droit de Tafel .....	30
Figure 18: formule de l'acide sulfurique .....	34
Figure 19: la forme de l'acier X70.....	35
Figure 20 : l'inhibiteur P1. ....	36
Figure 21: l'inhibiteur P2. ....	36
Figure 22: acide sulfurique.....	37
Figure 23: Appréciation sur des échantillons au cours de l'opération.....	39
Figure 24: la vitesse de la corrosion des aciers en fonction de la concentration .....	40
Figure 25: la vitesse de la corrosion des aciers fois K en fonction de la concentration .....	40
Figure 26: Rendement en fonction de la concentration .....	40

## Liste des tableaux

Tableau 1: les facteurs de la corrosion .....	13
Tableau 2: Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier X70 .....	33
Tableau 3: Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L .....	33
Tableau 4: Caractéristiques de l'acide sulfurique .....	34
Tableau 5: Vitesse de corrosion de l'acier immergé dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5mol/litre.....	39

## Les des abréviations explicitées

Abréviation	
<b>Red</b>	Réducteur
<b>Ox</b>	Oxydant
<b>NACE</b>	Nomenclature statistique des Activités économique dans la Communauté Européenne.
<b>PH</b>	potentiel d'hydrogène
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide Sulfurique
<b>HLE</b>	haute limite d'élasticité
<b>PEIS</b>	Potentiostatic Electrochemical Impédance Spectroscopy
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>P<sub>1</sub></b>	produit chimique : (Methoxy methyl) Triphenyl Phosphonium chloride
<b>P<sub>2</sub></b>	produit chimique : (propyl triphenyl phosphonium bromide)
<b>Re (MPa)</b>	La limite d'élasticité
<b>Rm</b>	La résistance à la traction
<b>A%</b>	Le pourcentage d'allongement après rupture

# Sommaire

Introduction général.....	1
Chapitre I : Etat d'art.....	3
I.1. Introduction :.....	3
I.2. Définition :.....	3
I.3. Classification de la corrosion :.....	3
I.3.1. Corrosion chimique (sèche) .....	3
I.3.2. Corrosion électrochimique (humide) :.....	4
I.3.3. Corrosion biochimique :.....	4
I.4. Morphologie de la corrosion :.....	4
I.4.1. La corrosion uniforme « généralisée » : .....	5
I.4.2. La corrosion localisée :.....	5
I.4.2.1. Macroscopique :.....	6
I.4.2.2. Microscopique :.....	9
I.5. Mécanisme de la corrosion : .....	11
I.6. Cause de la corrosion : .....	12
I.7. Facteurs de la corrosion : .....	13
I.8. L'important de la corrosion :.....	14
I.9. Conclusion : .....	15
Chapitre II : Prévention contre la corrosion.....	16
II.1. Introduction :.....	16
II.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux .....	16
II .3. Prévention par une forme adaptée des pièces : .....	17
II .4. Protection par revêtements : .....	17
II .4.1. Revêtement métallique :.....	17
II .4.1.1. Protection cathodique :.....	18
II .4.1.2. Protection anodique : .....	18
II .4.2. Les revêtements organiques .....	18
II .4.3. La protection électrochimique :.....	20
II .4.3.1. La protection cathodique : .....	20
II .4.3.2. La protection anodique : .....	21
II .5. Elimination des zones humides .....	21
II .6. La protection par des inhibiteurs de corrosion : .....	21
II .7. Conclusion :.....	21
Chapitre III : les méthodes de l'évaluation et l'inhibition de corrosion .....	22

III .1. Introduction :	22
III .2. Origine historique de l'inhibiteur :	22
III .3. Définition de l'inhibiteur :	22
III .4. Propriété :	23
III.5. Classification des inhibiteurs	23
III.5.1. Selon la nature :	24
III .5.1.1. Inhibiteurs organique :	24
III.5.1.2. Inhibiteurs minéraux :	24
III.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :	25
III.5.2.1. Inhibiteurs cathodiques :	25
III.5.2.2. Inhibiteurs anodiques :	25
III.5.2.3. Inhibiteurs mixtes :	26
III.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale :	26
III.5.3.1. Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal :	26
III.5.3.2. La formation agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface :	26
III. 6. Choix d'un inhibiteur	26
III.7. Domaine d'application	26
III.8. Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion	27
III.8.1. Mesure de potentiel de corrosion au cours de temps (chronopotentiométrie)	27
III.8.2. Mesure de La résistance de polarisation	27
III .8.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	28
III .8.3.1. Principe :	28
III.8.4. La gravimétrie :	29
III.8.5. Tracé des courbes de polarisation	29
III.9. Conclusion	31
Chapitre IV : Partie Expérimentale	32
IV.1.Introduction	32
IV.2. L'acier au carbone utilisé :	32
IV.2.1. Avantage des aciers HLE	33
IV. 3. La Préparation de milieu agressif H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	33
IV.4. Préparation des échantillons et polissage :	34
IV.4.1. Préparation des échantillons (découpage):	34
IV.4.2. Préparation des surfaces (dégrossage) :	34
IV.5.3. Préparation des surfaces (polissage) :	35
IV.5. Matériels utilisés:	35

IV.6.Mode opératoire:.....	35
IV.6.1. Méthode de préparation du milieu corrosif (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) :.....	37
IV.6.2. Méthode de préparation des solutions avec l'inhibiteur : .....	37
IV.7. Résultats et discussion :.....	39
IV.7.1. Analyse des graphes :.....	41
IV.7.2. Interprétation des graphes: .....	41
IV.7.4. Résultat :.....	41
IV.8. Conclusion : .....	42
Conclusion générales.....	43
Référence :.....	44

## **Résumé :**

Le travail que nous avons réalisé présente une expérience dans le domaine de corrosion, pour le but d'étudier l'effet d'un mélange de deux sels phosphonium  $P_1$  et  $P_2$  sur la corrosion de l'acier X70 dans le milieu  $H_2SO_4$ .

Nous avons utilisé la méthode de la perte de masse pour calculer la vitesse et le rendement de la corrosion et d'après les résultats obtenus on a trouvé que :

- Dans l'intervalle [0 ppm ; 40 ppm] le mélange joue le rôle d'un catalyseur puisque il a augmenté la vitesse de la corrosion, par contre dans l'intervalle [50 ppm ; 100 ppm] la vitesse de la corrosion diminue cela montre que le mélange joue le rôle d'un inhibiteur.
- l'efficacité inhibitrice de ce mélange est insuffisante car le rendement au maximum est de (36%).

## **Abstract:**

The work that we carried out presents an experiment in the field of corrosion, in order to study the effect of a mixture of two phosphonium salts  $P_1$  and  $P_2$  on the corrosion of X70 in the  $H_2SO_4$  medium.

We used the mass loss method to calculate the rate and yield of corrosion and from the results obtained we find that:

- In the interval [0 ppm; 40 ppm] the mixture acts as a catalyst since it increases the rate of corrosion; in contrast in the interval [50 ppm; 100 ppm] the rate of corrosion decreases that shows that the mixture plays the role of an inhibitor.
- The inhibitory efficiency of this mixture is insufficient because the maximum yield is (36%).

## Introduction général

La corrosion dans les milieux industriels constitue un des principaux facteurs limitant la durée de vie des matériaux, ce qui occasionne toujours un grand nombre de dommages et provoque nombreux frais de remplacement ainsi que des pertes de productivité. Pour une sélection judicieuse des matériaux dans les milieux particulièrement agressifs, on doit souvent recourir à des essais normalisés réalisés au sein de laboratoire et/ou en usine dont la validité et la fiabilité n'ont pas toujours été clairement prouvées.

La majorité des installations et équipements industriels peuvent subir à la corrosion et doivent conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles ; Différents processus de traitements sont couramment utilisés à des installations existantes. Cependant, l'emploi des métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection. [1]

Les inhibiteurs constituent un moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, pour de nombreuses études ont été consacrées à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme inhibiteurs de corrosion.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives mondiales car écologiquement inacceptables. [2]

Nous présentons dans ce travail une expérience pour diminuer la corrosion de l'acier XC70 dans un milieu agressif (acide sulfurique)  $H_2SO_4$  0.5M avec l'utilisation d'un mélange de deux

sels phosphonium (P1 + P2), cette étude à été faite par la méthode de perte de masse au niveau de laboratoire de chimie de la faculté de sciences et technologie de l'université de Ghardaïa.

Le premier chapitre présente une approche bibliographique sur le phénomène de corrosion est y compris, différentes définitions, types et formes de la corrosion, et encore le mécanisme et les facteurs de la corrosion.

Le deuxième chapitre est consacré à la prévention de la corrosion où on à citer tout les méthodes de prévention et de protection pour diminuer les dégâts de la corrosion Ce qui cause un manque de rendement et conduit à la destruction des matériaux.

Le troisième chapitre est le dernier dans la partie théorique présente les méthodes de l'évaluation de la corrosion et l'inhibition montre les propriétés et la classification des inhibiteurs.

Le quatrième chapitre traite une technique expérimentale (technique de la masse perdue), ainsi que les dispositifs expérimentaux, utilisés pour la réalisation de cette étude.

En fin nous avons terminé le travail par une conclusion générale.

### Chapitre I : Etat d'art

#### I.1. Introduction :

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. [3, 4]

#### I.2. Définition :

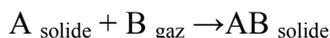
Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.). [3]

La corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement. [4]

#### I.3. Classification de la corrosion :

##### I.3.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans  $\text{CCl}_4$ ) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température. [5]

### **I.3.2. Corrosion électrochimique (humide) :**

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

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. [6]

### **I.3.3. Corrosion biochimique :**

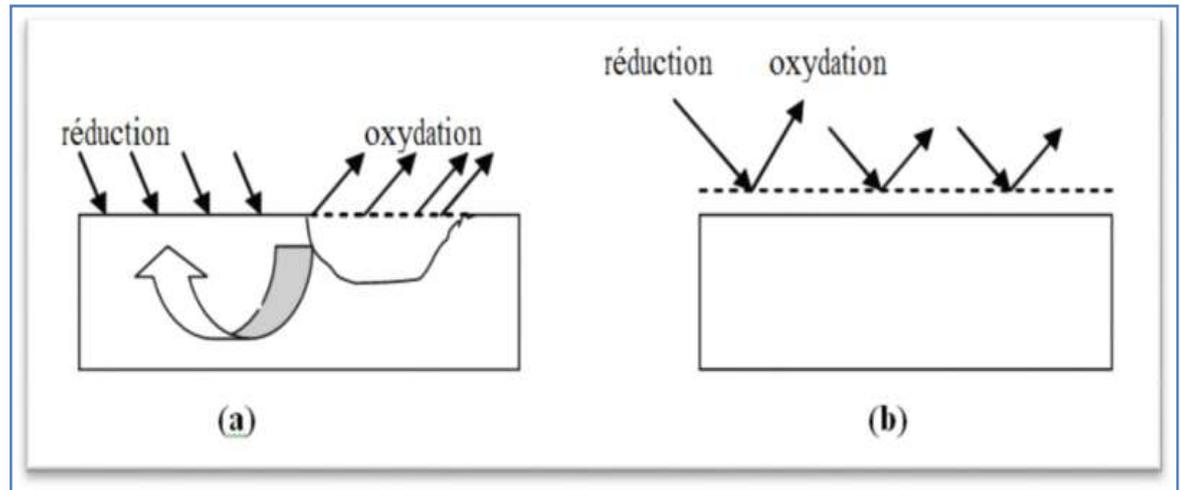
C'est la forme qui correspond de la majorité de la corrosion dans les industries pétrolière et les dégâts causés dans les pipelines et les conduits souterrains [7], car elle accélère la détérioration d'un matériau due à la présence d'un biofilm à sa surface [8], ces bactéries se développent en forme de colonies par des microorganismes qui peuvent former un biofilm, ce biofilm possède une capacité d'adaptation exceptionnelle ce qui limite l'efficacité des moyens de lutte contre la corrosion. [9]

### **I.4. Morphologie de la corrosion :**

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif : la morphologie de la surface de ce métal peut prendre des formes diverses, qui résultent de la répartition des zones anodiques et cathodiques à l'interface métal- électrolyte et éventuellement de l'interaction d'autres phénomènes (biologique, mécanique).

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité.

Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [9].



(a) Corrosion localisée

(b) corrosion généralisée

Figure 1 : la différence entre la corrosion localisée et généralisée [A]

### I.4.1. La corrosion uniforme « généralisée » :

Dans le cas où la corrosion concerne toute la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif c'est la corrosion généralisée sans distinction de site anodique et cathodique, et on l'appelle corrosion uniforme. [10]

### I.4.2. La corrosion localisée :

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. [11]

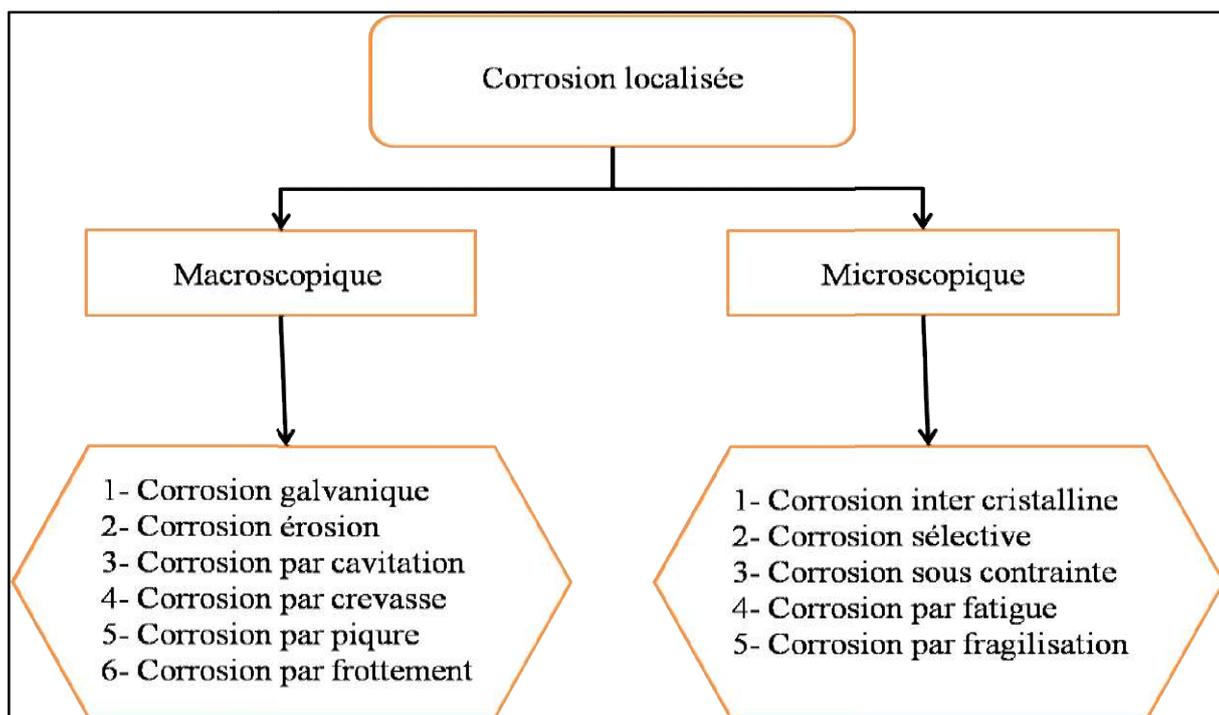


Figure 2: morphologie de la corrosion

### I.4.2.1. Macroscopique :

#### I.4.2.1.1. Corrosions galvaniques :

C'est le cas de deux métaux différents immergés dans la même solution, dans laquelle une des électrodes (l'anode) le moins noble se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intact. [12][13]

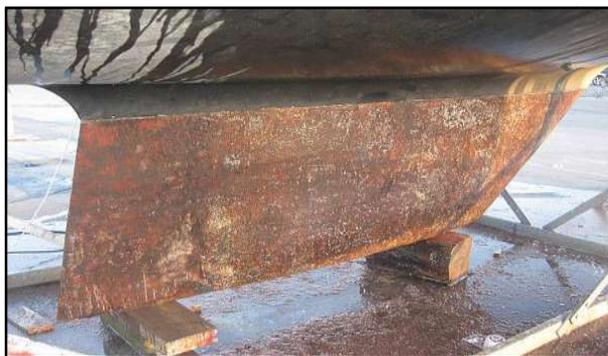
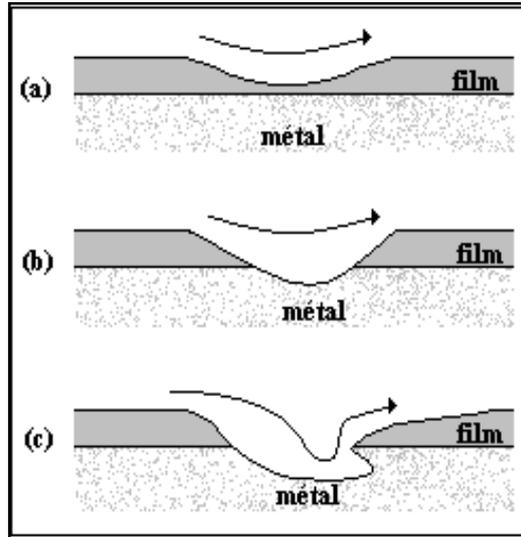


Figure 3 : corrosion galvanique [B]

#### I.4.2.1.2. Corrosion par érosion et par cavitation :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide. Et la corrosion par cavitation est une forme spéciale de la corrosion érosion, elle se

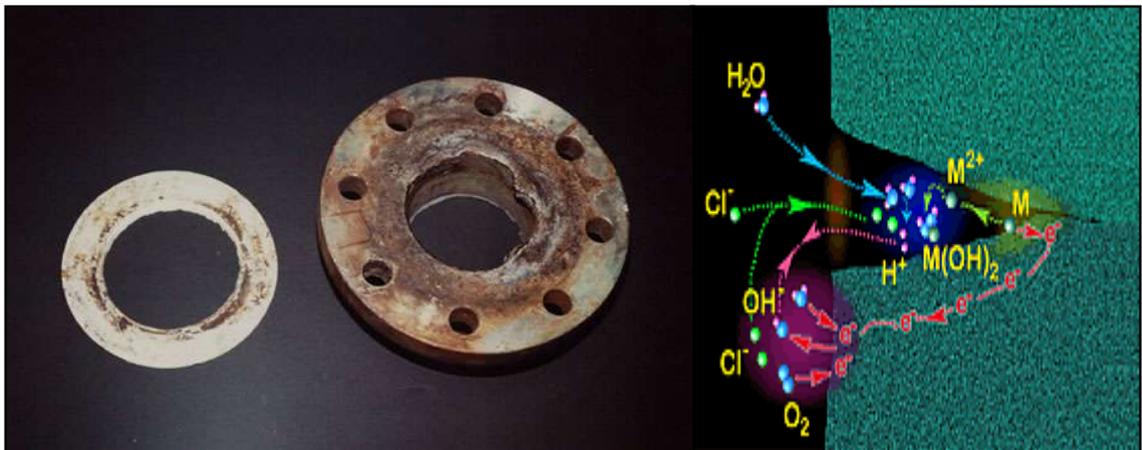
produit à cause de la formation et l'explosion de bulles de vapeur dans un liquide en contact de la surface du métal.[14]



**Figure 4 :** Attaque progressive par corrosion érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a)érosion du film/ (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu/ (c) formation d'une figure d'attaque. [C]

### I.5.2.1.3. Corrosions par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse Cette forme s'effectue sur certain site particuliers de la surface, elle est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, peut se produire a cause des modifications locales du milieu. Il y a une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. [11]



**Figure 5: Corrosion cavernuse.** [D]

### I.4.2.1.4. Corrosions par piquête :

La corrosion par piquêtes implique une dissolution locale suivie de la formation de cavités sur surfaces métalliques recouvertes d'un film passif, lorsqu'elles sont exposées à une solution aqueuse contenant des anions agressifs, tels que le chlorure et le sulfate. La piquête est l'un des plus formes de corrosion destructives, car elles peuvent provoquer une défaillance des métaux et des alliages en raison de: perforation / pénétration. La corrosion par piquête peut être assez petite en surface et très grand sur le sous-sol. [15]

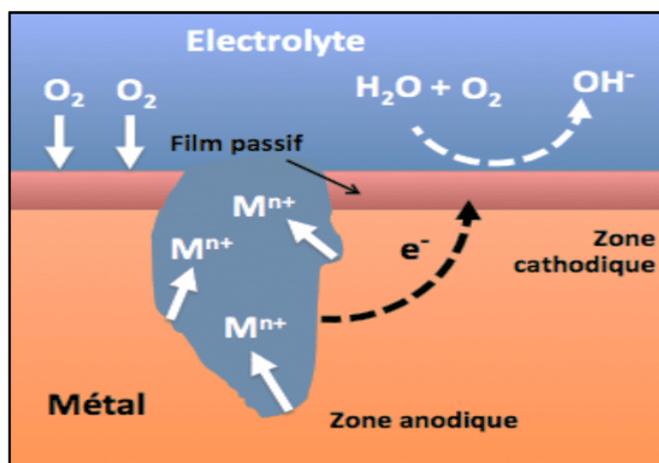


Figure 6 : corrosion par piquête. [E]

### I.4.2.1.5. Corrosions par frottement :

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre.

Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

Ce mouvement relatif peut être très faible (petits débattements de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion. [16]



Figure 7 : corrosion par frottement. [f]

### I.4.2.2. Microscopique :

#### I.4.2.2.1. Corrosions inter cristalline :

La corrosion intergranulaire correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs. Les milieux susceptibles d'entraîner l'attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides... Les phénomènes observés ont plusieurs origines. Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains peut entraîner, suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en un élément constituant la matrice. [17]

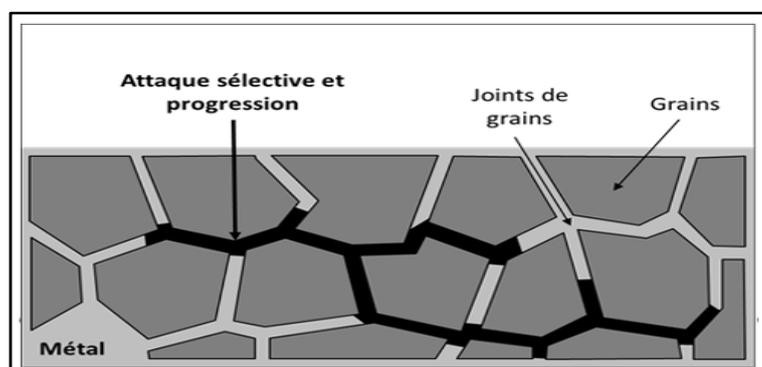


Figure 8: corrosion par intercristalle. [G]

#### I.4.2.2.2. Corrosion sélective :

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut se subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduire à des perforations ou répartie uniformément et aboutir à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas, les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : dézincification des laitons : Corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). Le laiton prend la teinte rouge du cuivre.[18]



Figure 9: corrosion sélective [H]

### I. 4.2.2.3. Corrosion sous contrainte :

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

Les contraintes ont diverses origines: thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section [15].



Figure 10 : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux [I]

### I.4.2.2.4. Corrosion fatigue

La fatigue par corrosion est par définition une fatigue dans un environnement corrosif, La fatigue par corrosion ne doit pas être confondue avec la corrosion sous contrainte, qui est l'initiation de fissures et la croissance sous une charge continue ou une contrainte résiduelle, la fatigue par corrosion est encore dans de nombreux cas un phénomène de croissance de fissure transgranulaire. [16]



Figure 11:corrosion fatigue [J]

### I.4.2.2.5. Fragilisation par hydrogène :

La compréhension des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et de fissuration assistée par l'hydrogène est de première importance pour assurer la sécurité et la rentabilité des structures et produits industriels susceptibles d'être en contact avec l'hydrogène au cours de leur cycle de vie.[21]

### I.5. Mécanisme de la corrosion :

Le mécanisme de la corrosion d'un métal dans différentes formes de la corrosion, en généralement la même origine qui est de nature électrochimique, Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)



L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [20.21]. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont :

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

L'utilisation de diagramme E-pH peut être définie les trois domaines de la corrosion humide :

- Domaine de la corrosion : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique, Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

- Domaine d'immunité : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire.

- Domaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une

attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal. [11]

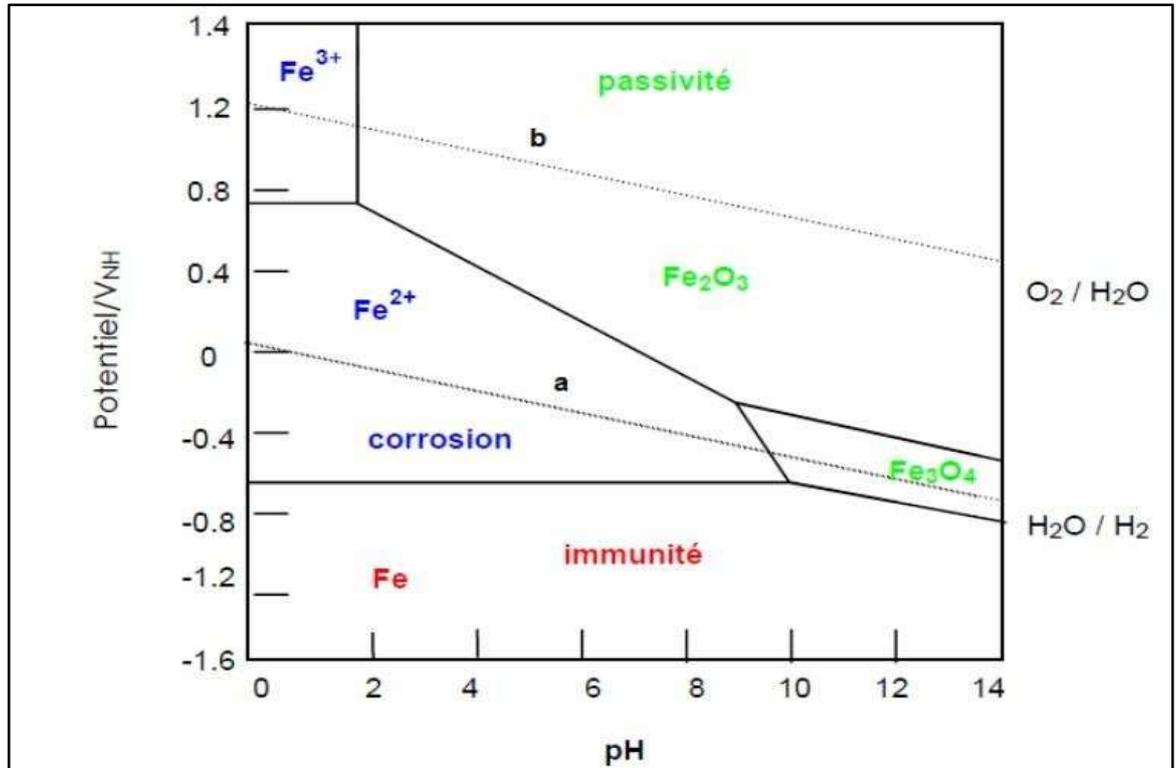


Figure 12 : présentation déférant domaine de corrosion (Pour baix du fer) [K]

### I.6. Cause de la corrosion :

Les métaux existent dans la nature sous forme de leur minéraux ou minerais, dans l'écurie combiné formes que les oxydes, chlorures, silicates, carbonate, sulfures etc.

#### *Les principales causes de la corrosion :*

1/ La présence d'oxygène « non évacué » favorise la formation d'oxydes qui corrodent les parois métalliques des conduites, échangeurs, robinetterie ...

2/ De l'oxygène peut être libéré « depuis » les gaz dissous (air) dans l'eau suite à des changements de température et de pression.

3/ Vitesse d'eau trop faible

4/ Installations « non conformes aux règles de l'art »

- mélange de matériaux
- surdimensionnement des canalisations
- pas de mise à la terre des canalisations

5/ Utilisation d'inhibiteurs de corrosion pas toujours appropriés

6/ Pas d'inhibiteur de corrosion derrière un adoucisseur [47]

**I.7. Facteurs de la corrosion :**

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque
- facteurs métallurgiques
- facteurs définissant les conditions d'emploi
- facteurs dépendant du temps.

**Tableau 1: les facteurs de la corrosion**

<b>Facteurs définissant les modes d'attaque</b>	<b>Facteurs métallurgique</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteur dépendant du temps</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>concentration du réactif</b></li> <li>- <b>teneur en oxygène</b></li> <li>- <b>PH de milieu</b></li> <li>- <b>addition inhibiteur</b></li> <li>- <b>température</b></li> <li>- <b>pression</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- composition de l'alliage</li> <li>- procédé d'élaboration</li> <li>- impuretés</li> <li>- traitement thermique</li> <li>- traitement mécanique</li> <li>- addition protectrices</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- état de surface</li> <li>- forme de pièce</li> <li>- sollicitation mécanique</li> <li>- emploi d'inhibiteur</li> <li>- procédé d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-vieillesissement</li> <li>-tension mécanique</li> <li>- modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations. [18]

### **I.8. L'important de la corrosion :**

Il existe une forte relation entre la corrosion et l'aspect économique de l'entreprise, pour cela plusieurs études ont été mises en place pour déterminer les causes de ce phénomène, les pertes directes dues à la corrosion sont estimées à plus de 3.5% du PNB (Produit national brut) du payées développées malgré les recherches scientifique et le développement technologique, l'élimination totale de la corrosion reste un défi inabordable pour les industriels et les chercheurs. Les effets directs et indirects de la corrosion peuvent être Résumés dans les points suivants:

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc. La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés. [23]

### **I.9. Conclusion :**

- La corrosion est un phénomène qui détruit les matériaux par trois manières : chimique (sèche)/ électrochimique (humide)/ biochimique.
- Ce phénomène se divise en deux types: uniforme (généralisée) et localisée, où on trouve ce dernier sous plusieurs formes.

## Chapitre II : Prévention contre la corrosion

### II.1. Introduction :

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. Pour éviter des nombreux problèmes il faut prendre des mesures préventives au bon moment lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée à un objet. Notamment pour des industries où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Les moyens de préventions contre la corrosion sont les suivant :

- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique. [24]

### II.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix des matériaux doit principalement tenir en compte des conditions et de l'influence défavorable de fonctionnement. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non seulement du métal ou la résistance absolue à la corrosion n'existe pas. On prend par exemple quelque matériau :

#### - Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

#### - Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

#### - Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse, etc.) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de

mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion.

### - Les alliages de titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur ( $\text{TiO}_2$ ). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme HF,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène.

Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au dessus de  $250^\circ\text{C}$  (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal.

Pour éviter le risque de la corrosion galvanique (attaque du métal le moins noble) il nous faut un choix adapté des matériaux en contact ou bien une séparation des différent métaux par des isolant électrique [25]

## II .3. Prévention par une forme adaptée des pièces :

### - Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Pour cela, il est recommandé de suivre les instructions suivantes :

- Dans le cas des pièces en contact avec un liquide (eau, etc.) il faut prévoir un bon drainage pour éviter le problème d'accumulation (toitures métalliques, récipients métalliques, etc.)

- Faciliter l'écoulement des fluides dans les conduites pour éviter le risque de corrosion érosion et corrosion par cavitation, [26]

## II .4. Protection par revêtements :

On les emploie couramment pour protéger les matériaux, notamment contre la corrosion atmosphérique ou pour isoler le matériau de l'électrolyte, ils peuvent être métalliques, inorganiques non métalliques ou organiques.

### II .4.1. Revêtement métallique :

La métallisation est un terme souvent utilisé pour décrire les revêtements métalliques appliqués par projection thermique. Pour la protection des éléments en acier contre la corrosion, cela désigne la pulvérisation de zinc ou d'aluminium en fusion sur les surfaces en acier. Dans ce procédé, le métal est amené sous forme de fil ou de poudre vers un pistolet d'application où il est fondu et projeté sur la surface à protéger. Au contact avec la surface, les dépôts de zinc

refroidissent instantanément, ce qui crée une barrière protectrice solide qui isole le substrat en acier de l'environnement. [27]

La composition de revêtement de métal de base doit satisfaire à une exigence supplémentaire de combinaison obligatoire de propriétés de revêtement spéciales de haut niveau avec une marge suffisante de résistance, de fiabilité et de durabilité du substrat. Le système de revêtement en métal de base doit être considéré comme une entité structurelle. Par conséquent, cette composition nécessite des recherches approfondies utilisant des méthodes modernes d'évaluation des coûts de construction. La résistance, comme la résistance à la fissuration et les essais de fatigue, ainsi que tests statiques et dynamiques. [28]

On distingue deux types de revêtement métallique qui sont le revêtement métallique anodique et le revêtement métallique cathodique, suivant la place relative qu'occupe dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger.

Ainsi dans le cas de l'acier (fer) les revêtements à base de zinc, d'aluminium sont des revêtements métalliques anodiques et ceux à base de plomb, de cuivre, d'étain, de nickel, d'or constituent des revêtements métalliques cathodiques. Pour la réalisation de cette protection il existe plusieurs procédés dont :

- Immersion dans un bain fondu : le métal à protéger est immergé dans un bain chaud du métal protecteur.

- Métallisation au pistolet : le métal fondu est projeté en fine gouttelette sur la structure à protéger. [29]

### **II .4.1.1. Protection cathodique :**

L'efficacité de la métallisation résulte aussi d'une réaction électrochimique entre l'acier et le zinc, qui conduit ces revêtements à base de zinc à se « sacrifier » pour protéger l'acier contre tout dommage. Cette protection sacrificielle est comparable à la protection que procurent les apprêts riches en zinc ou la galvanisation. [30]

### **II .4.1.2. Protection anodique :**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. [31]

### **II .4.2. Les revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

### **Les peintures et vernis**

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200  $\mu\text{m}$  comprenant :

- Une couche primaire adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40  $\mu\text{m}$ ). On distingue les peintures primaires réactives PPR (wash primer) et les peintures primaires d'atelier (shopsprimer). Les premières sont des solutions phosphatantes ou chromatantes qui, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, favorisent l'accrochage des couches ultérieures. Les secondes, plus épaisses, ont un rôle protecteur plus marqué. D'autres peintures primaires ont un rôle protecteur contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par effet galvanique (peinture au zinc).
- Des couches intermédiaires qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de finition pour l'étanchéité et l'esthétique.

### **Les bitumes**

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

### **Les revêtements polymériques**

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...) [27]

Revêtement inorganique

On distingue deux types de revêtement inorganique non métallique :

Les couches de conversion : Elles sont distinguées selon leur procédés de fabrication, à savoir :

- L'anodisation
- La phosphatation
- La chromatisation

Les couches étrangères aux substrats : Ce type de couche incluse le revêtement inorganique non métallique suivant :

- Les émaux
- Le ciment
- La céramique réfractaire. [32]

### II .4.3. La protection électrochimique :

Le principe de cette méthode consiste à contrôler les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors de phénomène de corrosion :

#### II .4.3.1. La protection cathodique :

La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger en le mettant en contact électrique avec le pôle négatif d'un générateur de courant, lui-même relié au milieu corrosif ou avec métal moins noble formant anode, plongé dans le milieu.

En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates- formes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduits enterrés. Il existe deux manières de réaliser la protection cathodique:

- a-protection cathodique par courant imposé.
- b- protection cathodique par anode sacrificielle. [33]

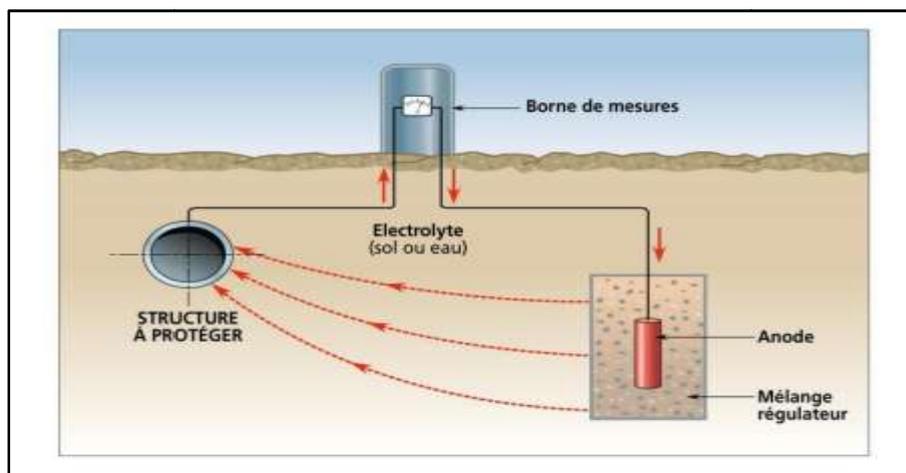


Figure 13: protection par anode galvanique [Y]

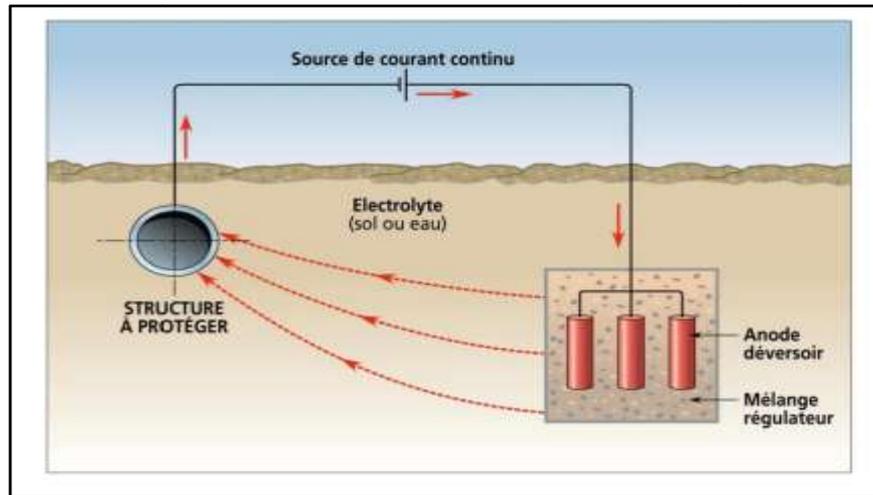


Figure 14: protection par un courant imposé [Y]

### II .4.3.2. La protection anodique :

La protection anodique consiste à élever artificiellement le potentiel du métal pour l'amener dans la zone de passivation.

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

La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif  $i_p$ , qui est normalement très faible. [24]

### II .5. Elimination des zones humides

De façon générale, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion. [26]

### II .6. La protection par des inhibiteurs de corrosion :

Il s'agit d'ajouter des substances chimiques en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger où il faut une stabilité et compatibilité avec le milieu et Il doit être non toxique.

### II .7. Conclusion :

Pour éviter les effets direct et indirect de la corrosion il faut crée une stratégie préventif dès la phase de conception d'une installation et prendre en considération tout les facteurs causant ce phénomène.

Le choix de la méthode de prévention appropriée est donné du côté économique et du côté pratique (la méthode la moins chère et la plus efficace).

## Chapitre III : les méthodes de l'évaluation et l'inhibition de corrosion

### III .1. Introduction :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif.

### III .2. Origine historique de l'inhibiteur :

Tout comme bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme un mécanisme à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant sur la matière de celles-ci, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs ». Le mot **inhibition** a été employé en chimie et en science de la corrosion depuis 1907 ; En 1945 on dénombrait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. De nombreux articles ont été ensuite rédigés ; traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des raffineries de pétrole... Ces articles publiés dans la période 1945-1954 témoignent du grand développement technologique en matière de procédés d'inhibition. Depuis un nombre croissant d'ouvrages ou d'articles traitant de ce domaine de la science des matériaux a été recensé ; en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés. [34,35]

Il existe plusieurs manières d'utilisation de l'inhibiteur selon le besoin, soit:

- comme unique moyen de protection.
- comme protection permanente pour permettre d'utiliser les matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion, pour cela une surveillance de l'installation s'impose.
- 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 sera a priori plus simple. [36]

### III .3. Définition de l'inhibiteur :

- Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur est "une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible

concentration". Cette définition exclut les autres méthodes de protection contre la corrosion dont l'influence n'est pas négligeable sur la concentration de l'oxygène, des chlorures. [48]

- Selon la norme ISO 8044 (1999) « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [49]

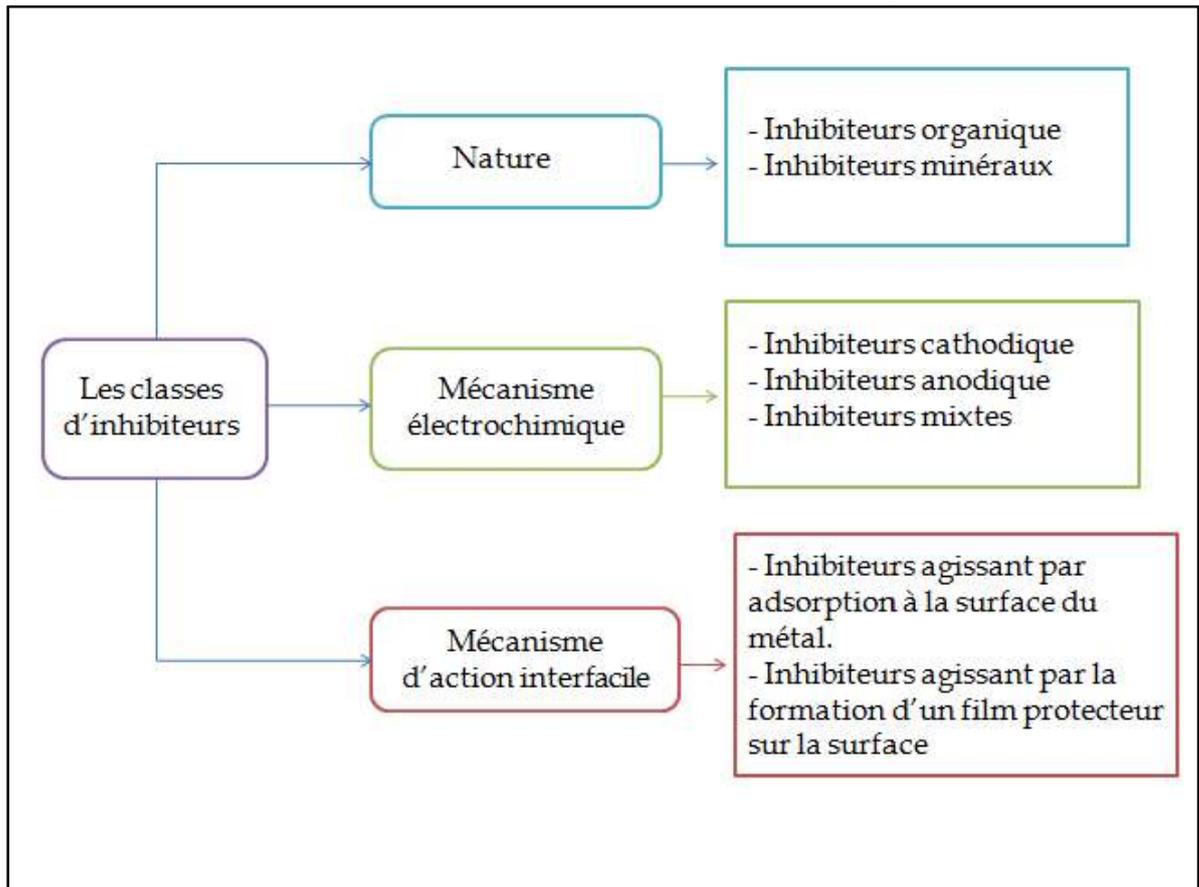
### **III .4. Propriété :**

Un inhibiteur de corrosion introduit dans le milieu corrosif, présent à une interface métal solution corrosive, doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques.

Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu sans influencer sur la stabilité de toutes ces espèces présentes dans ce même milieu. Un inhibiteur se doit également d'être stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Les dernières caractéristiques essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont une compatibilité avec les normes de non toxicité. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou bien alors agir comme protection temporaire lorsque la pièce métallique est soumise à des risques de corrosion comme le stockage, l'usinage ou le décapage. [50]

### **III.5. Classification des inhibiteurs :**

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement. [41]



Organigramme 2: les classifications d'inhibiteur

### III.5.1. Selon la nature :

#### III .5.1.1. Inhibiteurs organique :

Ce genre d'inhibiteur prend plus en plus d'ampleur dans l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone, Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, comme l'oxygène, l'azote, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines (-NH<sub>2</sub>), des hydroxyles (-OH), des thiols (-SH) ou des carboxyles (- COOH). L'efficacité d'un inhibiteur organique est liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif. [38]

#### III.5.1.2. 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 leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs son les oxo-anions de type XOn<sup>-4</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui

forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . 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. [39]

### III.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs suivant un mécanisme d'action qui sera fonction de système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs cathodique, anodique et mixte

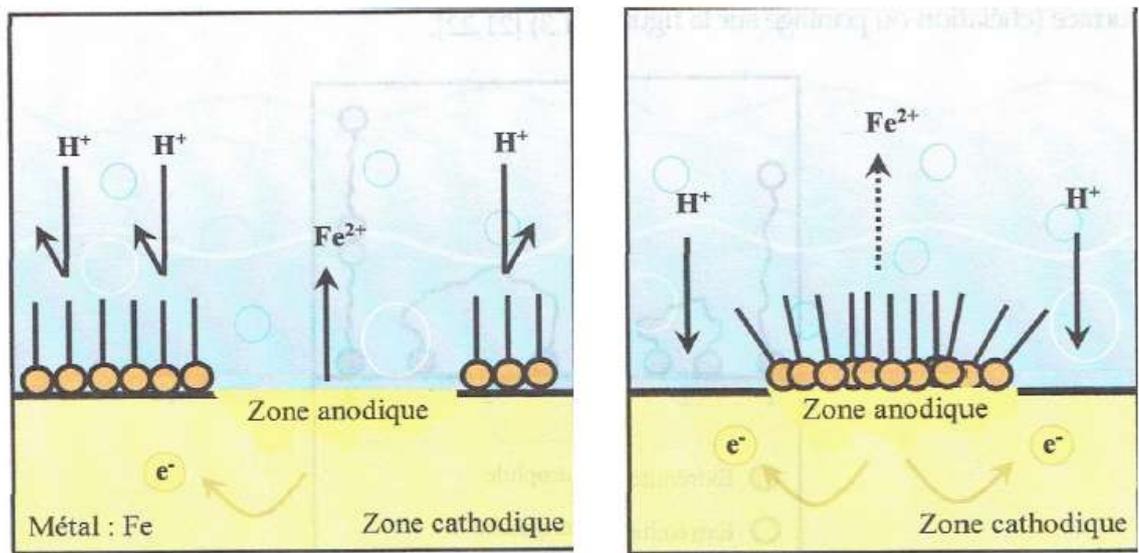


Figure 15: mécanisme d'action électrochimique. [L]

#### III.5.2.1. Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques agissent en augmentant la surtension au niveau de la cathode et ainsi réduisent le courant de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques ne stoppent jamais le processus de corrosion, mais ils n'ont pas le désavantage des inhibiteurs anodiques, à savoir la corrosion localisée.

#### III.5.2.2. Inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques qui agissent en diminuant le courant sur la partie anodique de la surface du métal. Cependant, il y a un risque uniquement si son action n'est pas totale sur l'élément, cela peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant et ainsi conduire à un processus localement plus intense de corrosion qu'en l'absence d'inhibiteurs de corrosion. [40]

### **III.5.2.3. Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes sont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient légèrement le potentiel de corrosion. [41]

### **III.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale :**

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

#### **III.5.3.1. Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité.[42]

#### **III.5.3.2. La formation agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface :**

Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur. Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité. [43]

### **III. 6. Choix d'un inhibiteur**

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils.

Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates ... etc. [27]

### **III.7. Domaine d'application**

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications selon le milieu :

- Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence).
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

### III.8. Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion

#### III.8.1. Mesure de potentiel de corrosion au cours de temps (chronopotentiométrie)

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel avec le temps à un courant nul. Le potentiel mesuré est appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) ou potentiel d'abandon dans le cas d'une électrode métallique oxydable. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier le processus qui se déroule à la surface : corrosion, passivation ou immunité. Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique se déplace vers des valeurs plus positives. Si l'inhibiteur a un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel. [44]

#### III.8.2. Mesure de La résistance de polarisation

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes «intensité-potentiel» au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné, la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une  $R_p$ , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de +20 mV ou +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0.2 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultant. [45]

### III .8.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle d'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.[41]

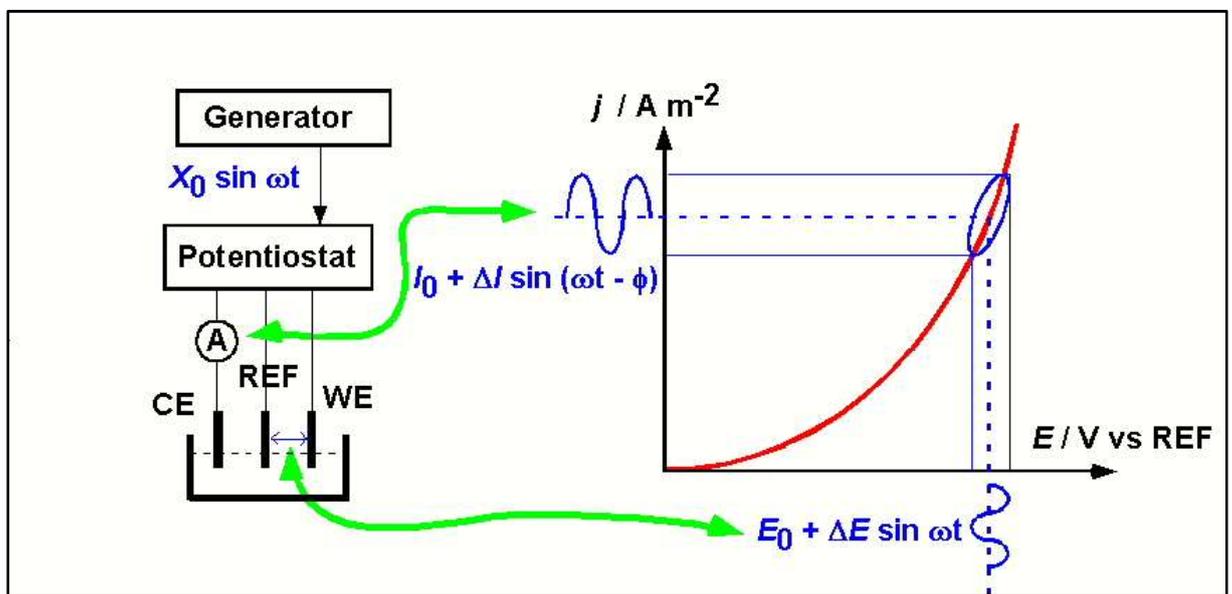


Figure 16: la composition d'un graphe Spectroscopie d'impédance électrochimique [M]

#### III .8.3.1. Principe :

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire (système à l'équilibre). [41]

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel (Potentiostatic Electrochemical Impédance Spectroscopy (PEIS) de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système exprimé par la relation

$$\text{Signal d'entrée : } E_{we} = E + V_a \sin(\omega t)$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant, et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système comme l'illustre la relation :

$$\text{Signal de sortie : } I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi)$$

Où :

$I_a$  et  $V_a$  : valeurs de crête du courant et de la tension respectivement

$\omega$  : pulsation ( $\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$ ), avec  $\nu$  la fréquence et  $T$  la période

$\Phi$  : phase du courant par rapport à la tension

### III.8.4. La gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta P$  subie par échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [46]

### III.8.5. Tracé des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I=f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes, est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- cinétique d'activation (ou transfert de charge) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré  $E = b \log I + a$  (loi de Tafel). l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion. la densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.

-Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaitre un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . la vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

-Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$l/I = l/(I^*) = l/IL$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte,  $I^*$  le courant corrigé de la diffusion et  $IL$  le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type **Tafel** et  $I_{corr}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure. [47]

**Droit de Tafel :**

La droite de Tafel sert à déterminer les courant et potentiel de corrosion d'un métal seul. Dans la théorie donc, il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne courant et potentiel de corrosion.

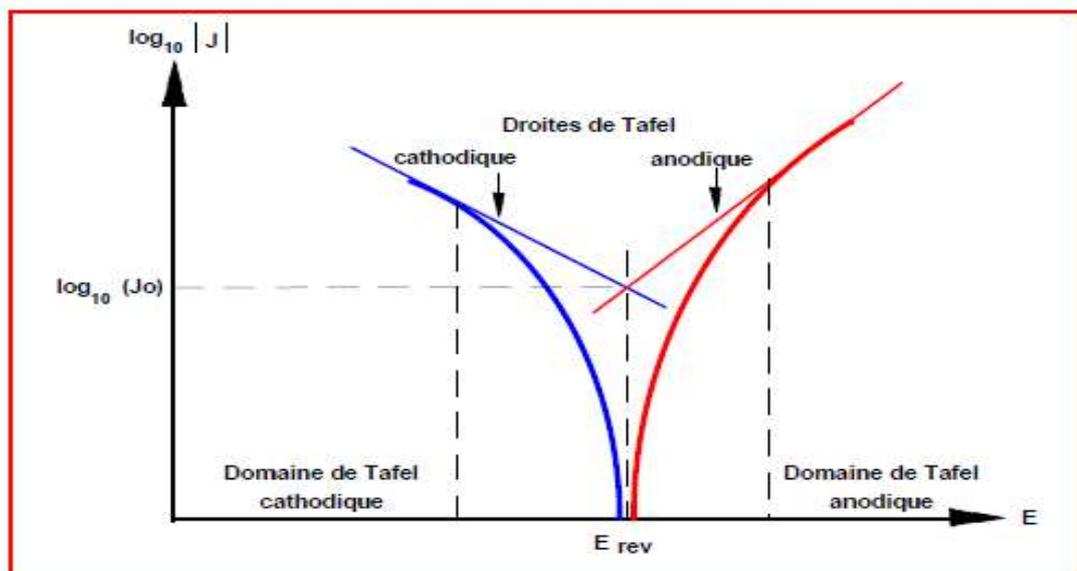


Figure 17: droit de Tafel [N]

### **III.9. Conclusion**

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral...), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film).

### Chapitre IV : Partie Expérimentale

Dans le présent de notre travail nous avons utilisé la technique de perte de masse afin de tester l'effet de mélange deux inhibiteurs sur la diminution de la corrosion de l'acier XC70 dans le milieu  $H_2SO_4$  « 0.5M ».

#### IV.1.Introduction

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

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans un milieu agressif. Ce dernier Il contient 0.5M de  $H_2SO_4$ . L'étude de l'effet du (Methoxy methyl) Triphenyl Phosphonium chloride (P1) et propyl triphenyl phosphonium bromide (P2) sur une pièce d'acier au carbone (XC70) en contact avec la solution cité dessus. (L'étude de l'efficacité inhibitrice).

#### IV.2. L'acier au carbone utilisé :

**XC70** : Les tubes soudés en acier à haute limite d'élasticité laminés à chaud trouvent leurs applications dans de nombreux domaines : gros tubes pour transport du gaz liquéfié et d'hydrocarbures, est le moyen de transport de l'eau pour l'agriculture et l'eau potable à partir des barrages....etc.

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse pour le carbone).

Les aciers à haute limite d'élasticité (HLE) sont des aciers micro alliés au niobium, au vanadium, et au titane. Les autres éléments principaux entrant dans la composition chimique de ces aciers sont : le Carbone, le Manganèse, l'Aluminium, le Silicium, et le Molybdène.

Ils sont également communément connus sous le nom des aciers à dispersoïdes relativement aux éléments formant des phases d'insertion stable (Nb, V, Ti). Les principaux constituants structuraux de ces aciers sont : la ferrite, la perlite, et les phases secondaires qui des carbures, des nitrures et des carbonitrures des éléments dispersives.

Les HLE sont généralement laminés à chaud et s'emploient à l'état brut de laminage ou à l'état amélioré pour les constructions soudées et les pipelines. Selon la norme américaine API ils sont classés en plusieurs grades : X52, X60, X70,....

Dans notre expérience nous avons utilisé l'acier carbone X70, avec la composition suivant :

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

---

Tableau 2:Le pourcentage des éléments constitutifs de l'acier X70

	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>SI</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>
<b>Maxi sur produit</b>	<b>0.120</b>	<b>0.015</b>	<b>0.025</b>	<b>0.450</b>	<b>1.700</b>	<b>0.050</b>	<b>0.06</b>	<b>0.100</b>	<b>0.06</b>	<b>0.300</b>
	<b>74</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>451</b>	<b>1814</b>	<b>49</b>	<b>61</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>7</b>

	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>B</i>	<i>Nb+V+Ti</i>	<i>Cu+Cr+Ni+Mo</i>	<i>CEpcm</i>
<b>Maxi sur produit</b>	<b>0.250</b>	<b>0.300</b>	<b>0.100</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.150</b>	<b>0.500</b>	<b>0.200</b>
	<b>10</b>	<b>207</b>	<b>77</b>	<b>0.4</b>	<b>86</b>	<b>301</b>	<b>198</b>

### Propriété mécanique :

Tableau 3: Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L

<i>Caractéristiques API5L</i>	<i>EPAISSEUR (mm)</i>	<i>Re (MPa)</i>	<i>Rm (MPa)</i>	<i>A(%)</i>	<i>Re/Rm</i>
<b>X70</b>	5-25	485-635	570-760	≥ 18	0.90

#### IV.2.1. Avantage des aciers HLE

- Ils combinent soudabilité améliorée due au très faible niveau de carbone et bonne formabilité, leurs caractéristiques mécaniques facilitent le formage sur presses et sur lignes automatisées.
- Ils se caractérisent de plus par une bonne tenue à la fatigue et à la résistance au choc.
- Grâce à leur limite élastique élevée ( $Re$ ), ils sont particulièrement adaptés lorsqu'une réduction de poids est recherchée, c'est pourquoi ces aciers s'utilisent fréquemment en remplacement des aciers de construction.

#### IV. 3. La Préparation de milieu agressif $H_2SO_4$ :

L'acide sulfurique pur est un liquide huileux incolore inodore hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impuretés. Il est miscible à l'eau. La dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau alcool s'accompagne de chaleur et d'une contraction du liquide. On trouve, dans le commerce, l'acide sulfurique à diverses concentrations :

L'acide sulfurique concentré est aux environs de 98 %.

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

L'acide sulfurique pour les batteries a une concentration de 33 à 34%.

Tableau 4: caractéristiques de l'acide sulfurique

Nom de substance	Détail	
Acide sulfurique	Formule	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	N° CAS	7664-93-9
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	98,08
	Point de fusion	10,5 °C (acide pur) 3 à 5 °C (acide à 98 %) -38 °C (acide à 78 %) -64 °C (acide à 65 %)
	Point d'ébullition	290 °C (acide pur) 335 °C (acide à 98 %)
	Densité	1,830 (acide pur) 1,836 (acide à 98 %) 1,704 (acide à 78 %)
	Pression de vapeur	< 0,001 hPa à 20 °C 0,004 hPa à 50 °C 1,3 hPa à 145,8 °C

### Toxicité sur l'homme :

L'acide sulfurique il est corrosif pour la peau les yeux, les voies respiratoires et digestives  
Sa formule est comme suit :

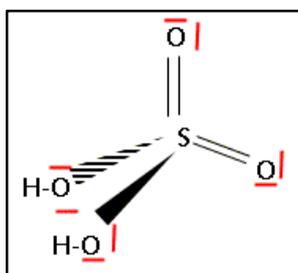


Figure 18: formule de l'acide sulfurique [O]

### IV.4. Préparation des échantillons et polissage :

#### IV.4.1. Préparation des échantillons (découpage):

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

#### IV.4.2. Préparation des surfaces (dégraissage) :

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son Environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis-à-vis de la

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

corrosion. La préparation des surfaces d'échantillon a été effectuée en utilisant une polisseuse mécanique du papier et abrasif et l'eau distillée.

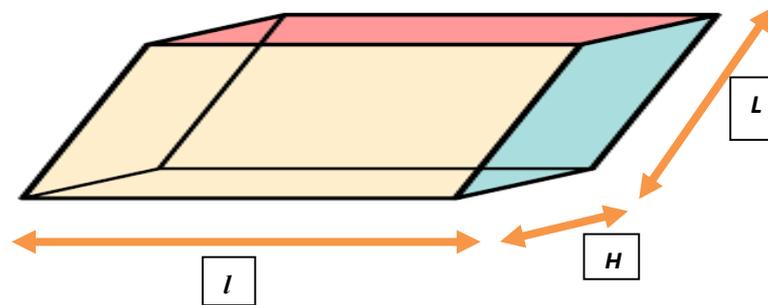


Figure 19: la forme de l'acier X70

### IV.5.3. Préparation des surfaces (polissage) :

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 60, 80, 100, 150, 250, 800 et 1200 afin d'obtenir un état de surface adéquat.

Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir.

### IV.5. Matériels utilisés:

Pour le polissage on a utilisé le papier abrasifs et la machine de polissage à froid, et les mesures par un pied à coulisse et une balance électrique, ensuite pour la préparation du milieu on a utilisée l'entonnoir en verre et deux fioles de 1000 ml, des bécher, l'éprouvette graduée et une pipette.

### IV.6. Mode opératoire:

Après le découpage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées selon deux étapes de traitements. La première, consiste à gratter la couche des précipitées sur la surface de métal (la rouille, les sels, la graisse...), par du papier abrasif à finesse de 800 à 1200 et cette opération exige de l'eau distillée pour éviter toute élévation brusque de température résulté frottement, qui implique la modification de la structure des échantillons. La deuxième, consiste de nettoyer les échantillons par l'acétone, après on rince par de l'eau distillée, et sort comme un miroir.

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

$$S = 2(Ll + LH + lH) \quad (1)$$

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

Plonge le échantillon en milieu corrosif dans un verre ligné suspendu en plastique pour une période de 30 minute (toutes les expériences). Et puis retire et lave délicatement avec de l'eau distillée. Puis sèche et enfin pèse le poids et enregistré après la corrosion  $m_2$ .

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

La valeur de la perte de masse :  $\Delta m = m_1 - m_2$  (4)

Le pourcentage de la perte de masse :  $P = \left[ \frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] \times 100$  (5)

La vitesse de corrosion :  $v = \frac{\Delta m}{S.t}$  (6)

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

La vitesse de corrosion (Unité (mm/an)) :  $\vartheta = K.v$  D'où:  $K=1123076,92$ . (7)

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

$$R = \left[ \frac{v - v'}{v} \right] \times 100 \quad (8)$$

D'où :  $v'$ ,  $v$  La vitesse de corrosion en l'absence et la présence d'inhibiteur de corrosion, respectivement.

### Les inhibiteurs utilisés :

L'inhibiteur utilise dans ce travail est un mélanges de deux inhibiteur (Methoxy methyl) Triphenyl Phosphonium chloride (P1) et propyl triphenyl phosphonium bromide (P2), avec différent concentration (0.5ppm, 1ppm, 10ppm, 20ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm).

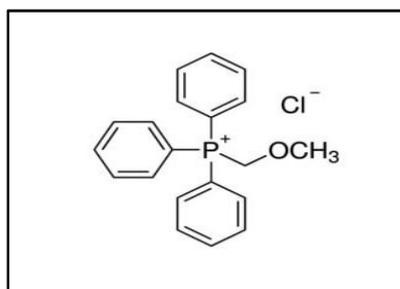


Figure 20 : l'inhibiteur P1. [P]

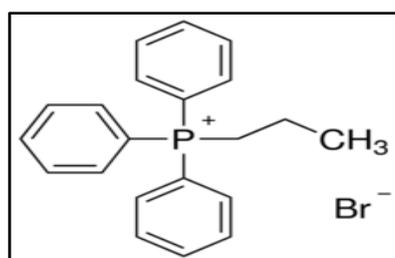


Figure 21: l'inhibiteur P2. [Q]

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

### IV.6.1. Méthode de préparation du milieu corrosif (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) :

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

$$P = (96-98\%) ; (d = 1,83)$$

$$C = \frac{10 \cdot P \cdot d}{M} \quad (7)$$

✓ *P* : pourcentage (96-98%)

✓ *d* : la densité (1,83)

✓ *C* : la concentration

✓ *M* : la masse molaire

Pour un litre de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M donc on aura  $C = \frac{10 \times 97 \times 1,83}{98,07} = 18,10034 \text{ M}$

On prépare un litre de milieu corrosif 0.5M

on utilise la relation suivante pour calculer volume de l'acide sulfurique nécessaire pour la préparation :  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

On a :  $V_2 = 1L = 1000ml$ ;  $C_2 = 0.5 \text{ mol/l}$ ;  $C_1 = 18,10034$ ;  $V_1 = ?$

Alors :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = 27,6238 \text{ ml} \quad (8)$$

Donc : On prend 100 ml de l'eau distillée dans une fiole et rajouter 27.62 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 96-98 % et après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.



Figure 22: acide sulfurique

### IV.6.2. Méthode de préparation des solutions avec l'inhibiteur :

Pour préparer les précédentes solutions et pour obtenir les concentrations souhaitées on prépare tout d'abord deux quantité suffisante (2 fiole de 1000ml) de la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Inhibiteur (sol1) et l'autre sans inhibiteur (sol2) avec des concentrations 100 ppm et après on prépare les autres concentrations (80ppm, 60 ppm ..., 0.5ppm) selon les étapes suivantes :

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

---

Pour avoir une solution (sol1), On prépare 800 ml d'eau distillée dans la fiole de 1000 ml et puis on ajoute 27,62 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (18 M), et on ajoute **(0.05g P1+0.05g p2)** de l'inhibiteur et remplir la fiole avec l'eau distillé jusqu'à atteindre le volume de 1000ml.

Pour préparer une concentration de 100 ppm, on prend 100 ml à partir de (sol1).

Nous avons  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$  Tel que :

$C_1$  : Concentration initial 100 ppm

$V_1$  : Volume recherché

$C_2$  : Concentration (80ppm)

$V_2$  : 100 ml

Application numérique :

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{80 \times 100}{100} = 80 \text{ ml}$$

On prend 80 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.

De même on prépare les autres concentrations et on obtient les résultats suivants :

- ✓ On prend 60 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 50 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 40 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 20 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 10 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 0.5 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.
- ✓ On prend 1 ml de la fiole (sol1) et on le met dans un bécher et compléter par (sol2) jusqu'au 100 ml.

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

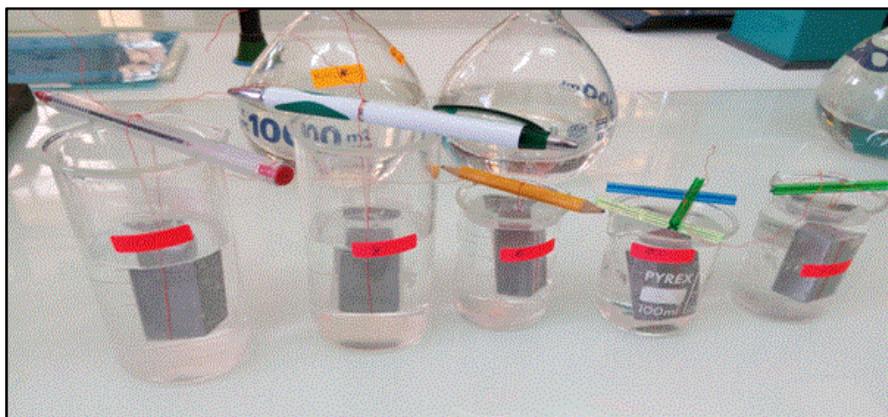


Figure 23: Appréciation sur des échantillons au cours de l'opération

### IV.7. Résultats et discussion :

Après l'immersion (30 minutes) on obtient les résultats suivant :

Tableau 5: Vitesse de corrosion de l'acier immergé dans  $H_2SO_4$  0.5mol/litre.

La concentration	$M_1$ (mg)	$M_2$ (mg)	$\Delta M$ (mg)	$V$ (mg/mm <sup>2</sup> .min)	$v$ (mm/an)	R
0 ppm	103,3779	103,3653	0,0126	9,86708E-05	110,8148691	
0,5 ppm	106,6166	106,6003	0,0163	0,000123693	138,9171007	-20,2294976
1 ppm	99,5455	99,5315	0,014	0,000110941	124,5951599	-11,060053
10 ppm	99,8413	99,8244	0,0169	0,000136202	152,9652363	-27,5555206
20 ppm	94,4145	94,3932	0,0213	0,000175709	197,3345469	-43,8441617
30 ppm	106,8808	106,8667	0,0141	0,000107788	121,0544698	-8,45867213
40 ppm	99,6674	99,6455	0,0219	0,000173513	194,8689399	-43,1336419
50 ppm	97,5209	97,512	0,0089	7,20612E-05	80,93030827	36,9262907
60 ppm	99,9569	99,9446	0,0123	9,72565E-05	109,2264753	1,45422054
80 ppm	101,6526	101,6417	0,0109	8,5628E-05	96,16686836	15,2318579
100 ppm	94,4954	94,4858	0,0096	7,98958E-05	89,72914679	23,4993011

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

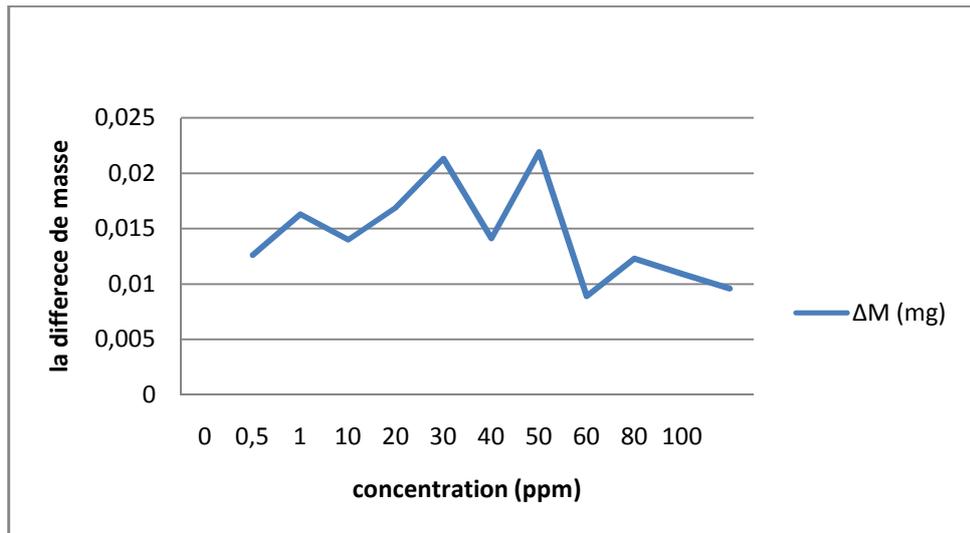


Figure 24: la vitesse de la corrosion des aciers en fonction de la concentration

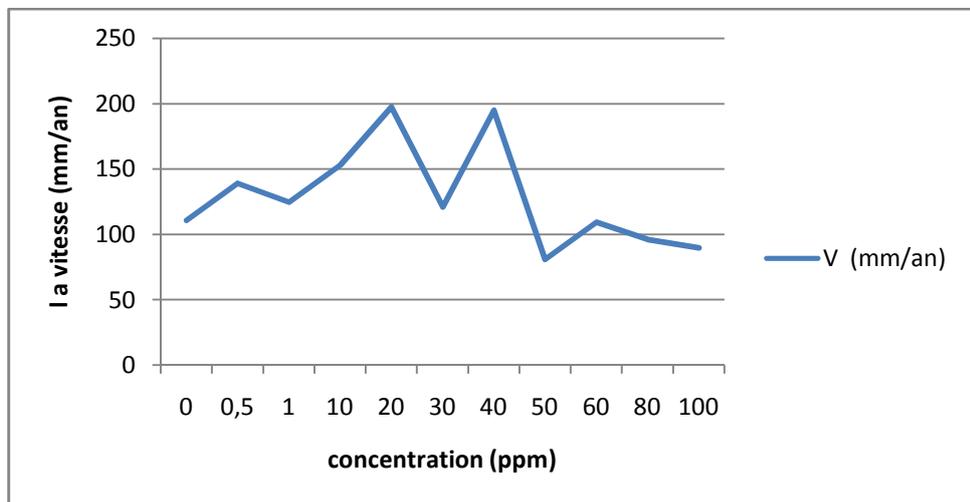


Figure 25: la vitesse de la corrosion des aciers fois K en fonction de la concentration

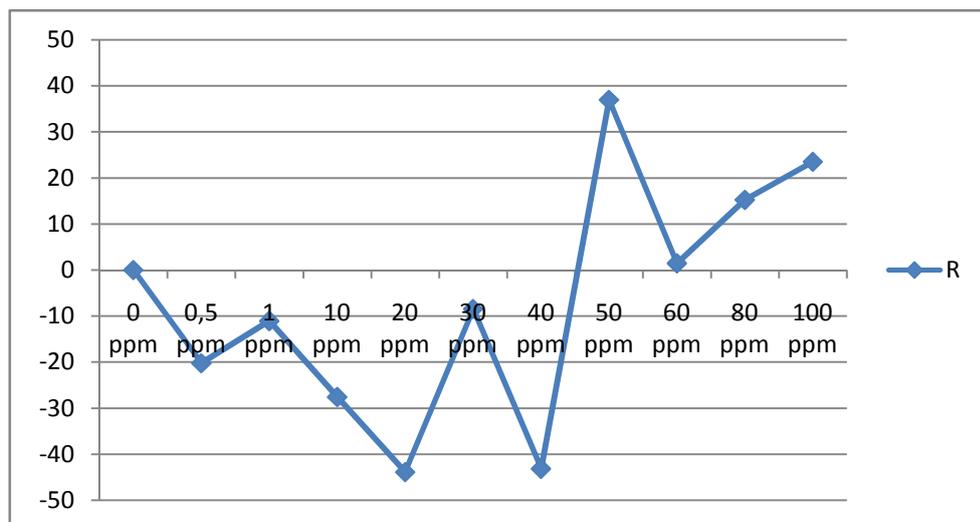


Figure 26: Rendement en fonction de la concentration

## Chapitre IV : Partie Expérimentale

---

### IV.7.1. Analyse des graphes :

Dans la figure 25 le graphique représente la vitesse de la corrosion des aciers en fonction de la concentration, de 0 ppm jusqu'à 40 ppm tout les points sont au dessus de 110 (mm/an) avec un maximum sur le point 20 ppm plus de 197 (mm/an), et de 50 ppm jusqu'à 100 tout les points sont au dessous de 110 (mm/an) avec un minimum sur le point 50 ppm environ 80 (mm/an). Et la figure 26 représente le rendement en fonction de la concentration Où on note que tout les points de l'intervalle [0.5 ppm ; 40 ppm], tous les points sont en dessous de zéro (négatifs), par contre dans l'intervalle [50 ppm ; 100 ppm] tous les points sont en dessus de zéro (positifs).

### IV.7.2. Interprétation des graphes:

Pour la figure 25 et 26 on a dans l'intervalle [0 ppm ; 40 ppm] notre mélange (P1) + (P2) à augmenté la vitesse de corrosion de l'acier avec un rendement au dessous de zéro, ceci indique que notre mélange joue le rôle d'un catalyseur, où le point 20 ppm représente le maximum de la vitesse de la corrosion ce qui indique donc que le catalyseur est dans le max ; par contre dans le deuxième intervalle [50 ppm ; 100 ppm] le mélange à diminué la vitesse de la corrosion de l'acier avec un rendement au dessus de zéro, on pouvez en déduire donc que notre mélange joue le rôle d'un inhibiteur, et le point 50 ppm représente le minimum de la vitesse et cela signifie que l'inhibiteur est dans le max.

### IV.7.4. Résultat :

Les résultats obtenu par cette expérience est comme suit :

- Notre mélange joue les deux rôles d'une part comme catalyseur et d'autre part comme inhibiteurs de corrosion.
- Le rendement max pour la phase inhibiteur est dans le point ou la concentration est égale à 50ppm.
- Le rendement max pour la phase catalyseur est dans le point ou la concentration est égale à 20ppm.

### IV.8. Conclusion :

- L'efficacité du mélange deux inhibiteur dans sur milieu agressive ( $H_2SO_4$ ) après l'expérience et l'analyse des résultats de l'utilisation d'une méthode qui se perd de masse de ce mélange se joue deux rôles d'inhibiteur et catalyseur et la valeur la plus élevée pour le rôle d'un catalyseur dans la concentration (20 ppm et 40 ppm) et la valeur la plus élevée du rôle de la concentration inhibitrice (50ppm)

- Ce mélange de p1 et de p2 est inefficace en raison du résultat obtenu dans le calcul de rendement (36%).

- En fin il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel par exemples aux techniques de spectroscopie impédance électrochimique et mesurer la résistance de la polarisation afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal soit il s'agit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative.

## Conclusion générales

- L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice d'un mélange de deux inhibiteurs (P1 + P2) sur l'acier XC70 dans le milieu  $H_2SO_4$  (0.5M) et pour cela on a utilisé la méthode de perte de masse.
- Tout d'abord nous avons étudié la vitesse de corrosion sur l'acier sans aucune protection préalable par l'inhibiteur de corrosion.
- Les résultats obtenus montrent que ce mélange joue deux rôles une fois comme catalyseur et d'autre fois comme inhibiteur.
- On conclure que ce mélange de (p1+ p2) est inefficace en raison du résultat obtenu dans le calcul de rendement (36%).

## Référence :

- [1] LAVIGNE Lise, Évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 1991.
- [2] D. Abderrahmen, B. Hicham, Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la corrosion des aciers, mémoire de master. Université Dr MOULAY tahar – Saïda, 2017.
- [3] B. Naïma, Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques, mémoire de Magister, Université M'Hamed Bouguerra, Boumerdes, 2008.
- [4] K.E Heusler , D.Landolt and S.Trasatti, Electrochemical corrosion nomenclature. Pure and Appl. Chem, Grand Bretagne, vol 61, page 19-22, 1989.
- [5] R. Mehibil, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [6] M. Maha, Mécanisme de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application geobactersulfurreducens et à l'hydrogénase de clostridium acetobutylicum. Génie des Procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, 2009.
- [7] J. L. CROLET, Coût de la corrosion : prévention et lutte contre la corrosion, (Théma- Cor 2002), Anglet, p.1-20, 2002.
- [8] G. Daufin, J. Talbotn, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, Première partie : Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. INRA Editions, 51 (507), 1971.
- [9] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion Localisée, Les Editions de Physique, EDP Sciences, 1994.
- [10] B .Boufatah, Efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les unités GPL a Hassi Messaoud, Mémoire d'ingénieur IAP, P (6-10), 2008.
- [11] C. Defontaine, Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré, Journée thématique, 2011.
- [12] K.Mohamed Lakhdar, Détérioration des canalisations sous l'effet des différents facteurs de la corrosion. Mémoire de Magiste, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [13] A.SYLVAIN, multimédia de la corrosion, éditeur INSA, Lyon, page 8, 2007.
- [14] H. El bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA, Université Mohammed 1, Oujde, 2000.
- [15] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, traité des Matériaux, Presses

- Polytechniques et Universitaires Romande, 12, 2003.
- [16] JAAP. Schijve, Fatigue of structures and materials, Springer, 2ème édition, p 457-479, 2008
- [17] V. Flavien, Etude expérimentale et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité. Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, L'école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, 2014.
- [18] G. Moretti, G. Quartone et al, Some derivatives of indole as mild steel corrosion inhibitors in 0.5M sulphuric acid, Br. Corros. J, 31, 49, 1996.
- [19] J. Monnier, Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système : mécanismes et apport à la modélisation. Thèse de doctorat en Chimie et Sciences des Matériaux, Université Paris Est, p. 319, 2008.
- [20] H. Boulemche, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel, Mémoire de Magister, Univ. Skikda, 2006.
- [21] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [22] R. Bensimon, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, Pyc, Edition Paris, p 49, 50, 1970.
- [23] L. Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [24] M. Annou. Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2013.
- [25] H. Bensabra, Corrosion et Protection des Métaux, Génie des Matériaux. Université de Jijel. 2016.
- [26] I. Tushinsky Leonid, K. Iliya, P. Alexandr, S. Victor, R. Peter, Coated Metal: Structure and properties of metal-coating compositions, Edition Springer, 2002.
- [27] J. Kittel, Nouvelle donnée sur l'origine du pouvoir anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, thèse de doctorat, université de Paris 6, p 129, 2001.
- [28] Site CANAM ponts, Protection contre la corrosion:  
<https://www.canambridges.com/fr/services/peinture-et-metallisation/>
- [29] A. Campa, Protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, les Editions Foucher, Paris, 1971.
- [30] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, édition Presses Polytechniques et universitaire Romandes, P 288, 472, 473, 488, 1993.

- [31] C. Jean-Baptiste, Elaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie sol gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, thèse de doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [32] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Thèse de doctorat en sciences en chimie, université de Constantine1, 2014.
- [33] B. Imane. Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications, Thèse doctorat en sciences et génie des matériaux, Université de Lorraine, Nancy, 2018.
- [34] M. El Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles in acidic media, *Corrosion Science*, 43 (12), 2229-2238, 2001.
- [35] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corrosion Science*, 51 (12), 2959-2968, 2009.
- [36] H. Messaoudi, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine la simulation par la DFT et l'étude expérimentale, mémoire de Magister, Université du 20 Aout 1955 , Skikda, 2014.
- [37] M. Bounoughaz, Les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, p 34-38, 1995.
- [38] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [39] A. D. McNaught and A. Wilkinson, Adsorption in IUPAC compendium of chemical terminology, Vol. 62, Research triagle park, NC: IUPAC, p. 2171, 1990.
- [40] F. Mansfeld, Corrosion inhibition in neutral Aerated Media, *J. Electrochem. Soc*, vol. 132, no 2, p.290, 1985.
- [41] M. A. Migahed, Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide, *Prog. Org. Coat.* 5491, 98, 2005.
- [42] E. L. Din-stirbu, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, P46-48, 2005
- [43] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition Effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution, *Corrosion Science*, 52, 10, p. 3413. 26, 2010.
- [44] EDYA, Les causes et les conséquences du calcaire, de la corrosion et de l'embouage dans les sous-stations hydrauliques, France: <https://media.xpair.com/pdf/qualite-air/causes-consequences-calcaire-corrosion-embouage.pdf>

- [45] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives , Corros. Sci., 45, 33, 2003.
- [46] L.O. Riggs Jr, T.J. Hurd, Temperature coefficient of corrosion inhibition, Corrosion, vol 23, 252, 1967.
- [47] G.M. Schmid, H.J. Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, Corros. Sci. 20, 104, 1980.
- [48] Asoulil, Matériaux et technique expérimentale. Insa-lyon, France, 2002.
- [49] K. Aramaki, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1896-1059.
- [50] K. Aramaki, N. Hackerman, Corros. Sci. 27 (1987). 487.
- [A] B. Sonia & T. Amina, Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans NaCl 3% par différents cations métalliques, Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.
- [B] Christelle, Corrosion galvanique, Le site Voyage de naissance, 2011.
- [D] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm).
- [E] [https://www.researchgate.net/figure/Corrosion-par-piqure-reactions-anodique-et-cathodique-La-valeur-du-potentiel-de-piqure\\_fig8\\_322384437](https://www.researchgate.net/figure/Corrosion-par-piqure-reactions-anodique-et-cathodique-La-valeur-du-potentiel-de-piqure_fig8_322384437).
- [F] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_frottement.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_frottement.htm).
- [G] Accoast spécialiste portuaire. Principe de la corrosion intergranulaire.
- [H] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_selective.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_selective.htm).
- [I] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_contrainte.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_contrainte.htm).
- [J] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/fragilisation\\_hydrogene.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/fragilisation_hydrogene.htm).
- [K] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET, P. COMBRADE, Métallurgie du minerai au matériau, DUNOD, 2e édition, Paris, p. 959, 2002.
- [L] E. Schaschl. NACE, Corrosion inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28,1973.
- [M] Laboratoire interface et système, Impédance spectroscopique, Sorbonne université.
- [N] [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/fragilisation\\_hydrogene.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/fragilisation_hydrogene.htm).
- [O] <http://www.chimix.com/an13/concours13/pol5.html>.
- [P] Santa Cruz biotechnology ;  
<https://www.scbt.com/scbt/fr/product/propyltriphenylphosphonium-bromide-6228-47-3>.
- [Q] Santa Cruz biotechnology:  
<https://www.scbt.com/scbt/fr/product/methoxymethyl-triphenylphosphonium-chloride-4009-98-7>.
- [Y] Marcel Roche : <https://protectioncathodique.net/principes-et-applications/generalites/systemes-de-protection-cathodique>, 2015.