

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des Sciences et  
Technologies

جامعة غرداية

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département Génies de  
procèdes



قسم العلوم والتكنولوجيا

Université de  
Ghardaïa

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme Master

Spécialité : Génie chimique

**THEME**

**Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante  
CalotropisProcera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en  
milieu acide HCl 1M**

**Présenté par :**

Mlle Messaouda BENZARGOUN

Mlle Nadjat TOUBAN.

**Encadreur :**

Dr. Khaled MANSOURI

Soutenu publiquement le 17/09/2020

**Devant le jury :**

M M.S AGGOUN	.....MAA.....	Univ.Ghardaia	Président
M Z. BENARIMA	.....MCB.....	Univ.Ghardaia	Examinature
MELL.BOUAAMER	.....MCB.....	Univ.Ghardaia	Examinature
M K.MANSOURI	.....MCB.....	Univ.Ghardaia	Encadreure

Année universitaire : 2019 \_ 2020

# *Remerciement*

En préambule à ce travail nous remercîment **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Nous voudrions remercier encadrant mon encadreur docteur **Mr .MANSOURI Khaled**. docteur à l'université de GHRDAIA, pour m'avoir suivi durant mon travail dans le cadre de ce mémoire, pour ses conseils précieux, et la compétence de son encadrement

Nous tenons à exprimer nos sincères remercîments é tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leur compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études .

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

# *Dédicaces*

Je dédie ce Modeste travail à

Mon père et Ma mère, qui étaient mes assistants dans mon domaine jusqu'à ce que j'atteigne ce niveau

A tous ceux qui ont contribué au succès de notre travail

A Mes sœurs : Achoik, Douaa.

A Mon frère : Mohamed.

A Mes amies intimes.

A tout mes amis (es) qui me

A tous ceux j'aime .

Je dédie aussi ce travail à Mon fiancé m'a beaucoup aidé

*Nadjat*

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à

Mes chers parents Ma mère et Mon père

Pour leur patience, leur soutien et leurs encouragements

A toute ma famille.

A Ma sœur : karima.djehad

A Mon frère :Imad.

A Mes amies intimes.

A tout mes amis (es) sans exception.

A tous ceux que j'aime

A toutes les personnes qui ont m'aide de près ou de loin

*Messaouda*

## Résumé :

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier X<sub>70</sub> en milieu acide HCl 1M par les extraits aqueux de plantes Calotropis Procera(Krnaka). Les tests phytochimiques à permis de mettre en évidence l'existence de déférentes familles chimiques.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lors qu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique.

L'influence de la concentration, du temps d'immersion sur les processus de corrosion de l'acier X<sub>70</sub> en milieu HCl 1M a été étudiée par des mesures gravimétriques. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 87,733 % après l'ajout de l'extrait de la plante Krnaka avec des concentrations différentes. Après 20 minutes

**Mots clés : Corrosion, inhibition, acier x<sub>70</sub> ,Calotropis Procera(Krnaka) , HCl**

## المخلص

يركز هذا العمل على تثبيط تآكل الفولاذ X<sub>70</sub> في وسط حمضي بواسطة المستخلصات المائية لنباتات Calotropis Procera (Krnaka). جعلت الاختبارات الكيميائية النباتية من الممكن إثبات وجود عائلات كيميائية مختلفة. تتوفر عدة طرق لمنع أو تأخير تآكل المواد المعدنية ، يعد استخدام المثبطات أحد أفضل التقنيات التي تضمن حمايتها عندما تكون على اتصال بوسائط شديدة العدوانية مثل وسط حمض الهيدروكلوريك. تمت دراسة تأثير التركيز ووقت الغمر على عمليات التآكل لفولاذ X<sub>70</sub> في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة قياسات الجاذبية. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الكفاءة المثبطة للتآكل بلغت قيمة قصوى بلغت حوالي 87.733% بعد إضافة مستخلص نبات الكرنكه بتركيزات مختلفة. بعد 20 دقيقة

**الكلمات الأساسية: التآكل ، تثبيط ، فولاذ x<sub>70</sub> ، Calotropis Procera (Krnaka) ، حمض الهيدروكلوريك**

## Abstract

This work focuses on the inhibition of corrosion of X<sub>70</sub> steel in 1M HCl acidic medium by aqueous extracts of Krnaka plants. Phytochemical tests made it possible to highlight the existence of various chemical families.

Several methods are available to prevent or delay the corrosion of metallic materials, the use of inhibitors is one of the best techniques which ensures their protection when they are in contact with very aggressive media such as hydrochloric acid medium.

The influence of concentration and immersion time on the corrosion processes of X<sub>70</sub> steel in 1M HCl medium has been studied by gravimetric measurements. The results obtained showed that the corrosion inhibitory efficiency reached a maximum value of about 87.733% after the addition of the extract of the Krnka plant with different concentrations. After 20 minutes

**Key words: Corrosion, inhibitors, krnaka , hydrochloric acid. Steel.**

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des équations	
Liste des abréviations	
Introduction générale	

## *Chapitre 1* : Généralité sur la corrosion

Liste des figures.....	1
Liste des abréviations.....	4
I. 1. Introduction :.....	5
I. 2. Définition de la corrosion :.....	5
I.3.Les facteurs de corrosion :.....	6
□ Effet de la température :.....	7
□ Effet de l'acidité :.....	8
□ Régime hydrodynamique :.....	8
□ La salinité :.....	8
I.4.Différents modes de la corrosion :.....	8
1.4.1 : Corrosion chimique :.....	8
1.4.2 : Corrosion électrochimique :.....	9
1.4.3 : Corrosion biochimique :.....	10
1.5 : Les formes de corrosion:.....	11
1.5.1 : La corrosion généralisée (uniforme ):.....	11
1.5.2 : Corrosion localisée :.....	12
1.5.3 : La corrosion par piqûres :.....	13
1.5.4 : La corrosion galvanique :.....	14
1.5.5 : La corrosion avec érosion :.....	14
1.5.6 : Corrosion caverneuse :.....	15
1.5.7 : La corrosion sélective:.....	16
1.5.8 : Corrosion filiforme:.....	16
1.5.9 : Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C) :.....	16
1.5.10 : La corrosion inter granulaire :.....	17
1.5.11 : Fragilisation par l'hydrogène :.....	18
1.6 : Moyens de protection contre la corrosion.....	19

1.6.1 : Protection par revêtements :.....	19
Les revêtements :.....	19
1.6.1.1 : Protection par revêtements métalliques :.....	20
1.6.1.2 : Protection par revêtements organiques :.....	21
1.6.1.3 : Revêtements inorganiques non métalliques :.....	21
1.6.2 : Protection cathodique :.....	21
1.6.3 : Protection anodique :.....	22
1.7 : Généralité sur les aciers:.....	23
I.7.1 : Fabrication d'acier:.....	24
1.7.2 : Propriétés mécanique :.....	24
I.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :.....	24
1.8.1 : Méthode gravimétrique (perte de masse):.....	25
<i>Conclusion:</i> .....	<b>Er</b>

**ror! Bookmark not defined.**

## *Chapitre 2* : Généralités sur des inhibitrice

II.1. Introduction.....	31
II.2. Historique.....	31
II.3. Définition d'un inhibiteur.....	31
II.4. Propriétés des inhibiteurs.....	32
II.5. Conditions d'utilisation.....	34
II.6. Les classes des inhibiteurs.....	35
II.6.1. la nature des inhibiteurs.....	36
II.6.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	37
II.6.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	38
II.6.2. Selon par le mécanisme d'action.....	38
II.6.2.1. Mécanisme d'action électrochimique.....	40
II.6.2.1.1. Les inhibiteurs anodiques.....	40
II.6.2.1.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	41
II.6.2.1.3. Les inhibiteurs mixtes.....	41
II.6.2.2. Mécanisme réactionnel.....	41
II.6.2.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	41
II.6.2.2.1.1. La physisorption.....	42
II.6.2.2.1.2. La chimisorption.....	43
II.6.2.2.2. Inhibition par passivation.....	45

II.6.2.2.3. Inhibition par précipitation.....	45
II.6.2.2.4. Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	45
II.7. Isotherme d'adsorption.....	45
II.7.1. Isotherme de Langmuir.....	46
II.7.2. Isotherme Temkin.....	46
II.7.3. Isotherme de Frumkin.....	47
II.8. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	47
II.8.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.....	47
II.9.les inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	48
II.9.1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide.....	49
II.10. Conclusion.....	50
Références bibliographies.....	51.

### **Chapitre 3 : Matériels et Méthodes expérimentaux**

IV.1. Introduction.....	55
IV.2. L'acier au carbone utilisé.....	55
IV.3. Méthode de la perte de masse .....	55
IV.4. Conditions expérimentaux de la méthode de perte de masse.....	56
IV.4.1. Préparation des échantillons et polissage.....	56
IV.4.2. Matériels utilisée.....	57
IV.4.3. Les produits utilisés.....	58
IV.4.4. Préparation Milieu corrosif .....	58
IV.5.Mode Mode opératoire.....	59

### **Chapitre 4 : Résultats et Discussion**

V.1. Introduction .....	64
V.2. méthode pour calculée le volume de milieu corrosif .....	64
V.3. Le résultat.....	64
V.4. Représentations graphiques.....	65
V.5. Discussion du résultat.....	66
V.6. Conclusion .....	66
Conclusion général .....	68





## Liste des figures

N° de Figure	Titre des figures	N° de Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I-1</b>	<b>La nature des paramètres dus à la corrosion.</b>	<b>6</b>
<b>Figure I-2</b>	<b>Les principaux facteurs de la corrosion</b>	<b>6</b>
<b>Figure I-3</b>	<b>Influence de la temperature sur la taux de corrosion</b>	
<b>Figure I-4</b>	<b>Exemple de corrosion chimique</b>	<b>7</b>
<b>Figure I-5</b>	<b>Corrosion électrochimique</b>	<b>9</b>
<b>Figure I-6</b>	<b>Corrosion biochimique</b>	<b>10</b>
<b>Figure I-7</b>	<b>Les formes de corrosion</b>	<b>10</b>
<b>Figure I-8</b>	<b>Corrosion généralisée</b>	<b>11</b>
<b>Figure I-9</b>	<b>Les différentes formes de la corrosion localisée</b>	<b>12</b>
<b>Figure I-10</b>	<b>corrosion par piqure</b>	<b>12</b>
<b>Figure I-11</b>	<b>La corrosion galvanique</b>	<b>13</b>
<b>Figure I-12</b>	<b>Corrosion érosion /abrasion/cavitation</b>	<b>14</b>
<b>Figure I-13</b>	<b>Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint</b>	<b>15</b>
<b>Figure I-14</b>	<b>Coupe métallographique Montrant une corrosion sélective d'un laiton</b>	<b>17</b>
<b>Figure I-15</b>	<b>corrosion sous contrainte.</b>	<b>18</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II-1</b>	<b>Organigramme de classement des inhibiteurs de la Corrosion</b>	<b>32</b>
<b>Figure II-2</b>	<b>Différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide</b>	<b>35</b>
<b>Figure II-3</b>	<b>Formation des couches barrières en milieu acide</b>	<b>36</b>
<b>Figure II-4</b>	<b>Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre IV</b>		


<b>Figure IV-1</b>	<b>Appareil de polissage</b>	<b>56</b>
<b>Figure IV-2</b>	<b>Echantillon de l'acier X70 après le polissage</b>	<b>57</b>
<b>Figure IV-3</b>	<b>Echantillons de l'acier X70 immergé dans une solution Corrosive</b>	<b>60</b>
<b>Figure IV-4</b>	<b>Echantillons après immergé dans une solution corrosive</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre V</b>		
<b>Figure V-1</b>	<b>Evaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des inhibiteurs</b>	<b>65</b>

## Liste des tableaux

<b>N° de Tableau</b>	<b>Titres des tableau</b>	<b>N° de Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I-1</b>	<b>Facteurs de la corrosion</b>	<b>24</b>
<b>Tableau I-2</b>	<b>Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L</b>	<b>44</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III-1</b>	<b>Propriétés chimique et physique de triphénylphosphine</b>	<b>55</b>
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Tableau IV-1</b>	<b>pourcentage des éléments constituant l'acier X70</b>	<b>58</b>
<b>Tableau IV-2</b>	<b>Produits chimique qui sont utilisés dans ce travail</b>	<b>59</b>
<b>Chapitre V</b>		
<b>Tableau V-1</b>	<b>Valeurs de volumes ajoutent en milieu corrosif en fonction de concentration</b>	<b>64</b>
<b>Tableau V-2</b>	<b>Paramètres relatifs à l'acier X70 en absence et présence des inhibiteurs</b>	<b>64</b>

## Liste des abréviations

<b>ISO</b>	<b>Organisation internationale de normalization</b>
<b>NACE</b>	<b>National Association of Corrosion Engineers.</b>
<b>R</b>	<b>Le rendement</b>



**Introduction  
générale**

### **Introduction générale :**

Corrosion est un phénomène qui affecte le comportement mécanique et physique des matériaux. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et leurs alliages. Ses conséquences engendrent des coûts importants dans différents domaines et en particulier dans l'industrie ,et demande donc la mise en place d'une politique de prévention et de lutte.

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse.

L'acier est largement utilisé dans l'industrie maritime en raison de ses propriétés mécaniques, son faible coût et sa grande disponibilité .

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie : du circuit intégré au pont en béton armé. La corrosion est donc un phénomène nuisible et aussi un facteur permanent de destruction des installations industrielles.

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de

corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est

exposée à un milieu très agressif. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de ce travail appartiennent à cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul 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 onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les

## Introduction générale

---

Nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300 °C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties principales et une conclusion générale. La première partie, concerne une synthèse théorique, composée de trois chapitres contenant respectivement:

- Le premier chapitre « la corrosion » consiste à la bibliographie de la corrosion, les facteurs provoquant de la corrosion, ses différentes formes et les types de corrosion.
- Le deuxième chapitre « les inhibitions de corrosion » on parle dans ce chapitre sur les méthodes de protection contre la corrosion et les mécanismes d'inhibition.

La deuxième partie : partie pratique est subdivisée en deux chapitres :

- Le quatrième chapitre « procédés expérimentaux » ce chapitre résumé tous les appareilles, les produits chimiques (acides, solvants,). Les inhibiteurs et toutes les conditions qui nous avons utilisées dans ce travail.



## Introduction générale

---

➤ Le cinquième chapitre « résultats expérimentaux et discutait » ce chapitre résume ce travail. Et en globe tous les résultats obtenus, calculées, leurs explications, et nous avons terminé ce chapitre par des résultats généraux.

A la fin de ce travail une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants obtenus dans ce travail.

# Chapitre I

## **Généralités sur la corrosion**

## **I. 1. Introduction :**

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau ,généralement un métal ,et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate... etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles. [1]

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. [2].

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion, définition, réaction, facteur, défient de la forme de la corrosion.

## **I. 2. Définition de la corrosion :**

La corrosion est un phénomène vandale, Il est défini comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Cela conduit à une modification des propriétés du métal et conduit souvent à une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique qui constitue deux facteurs. Cet environnement est appelé "électrolyte" car il a sa propre conductivité pour transférer l'électron .

La corrosion est peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électron a l'interface Métal/Environnement. C'est un phénomène naturel qui tend a faire retourner les métaux a leur état d'oxydes par une attaque plus au moins rapide du milieu corrosif

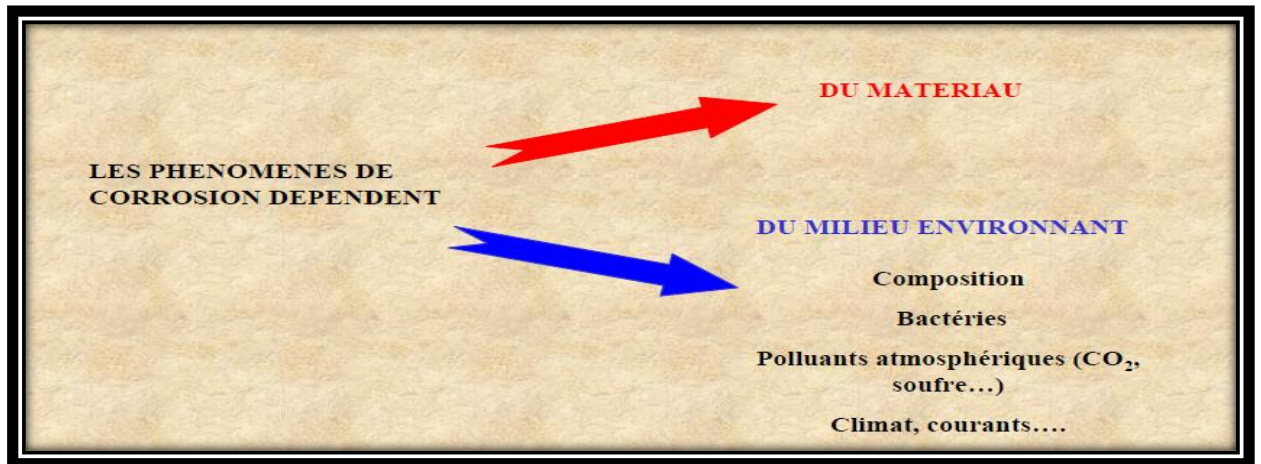
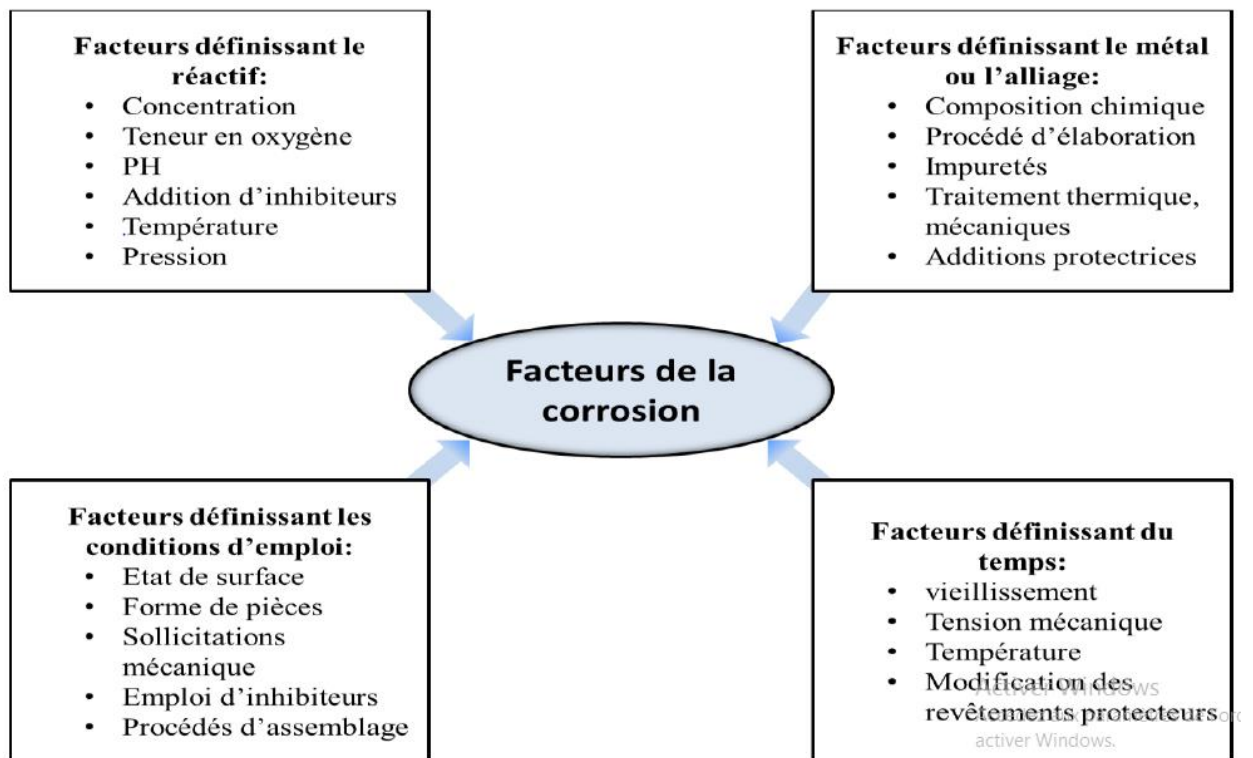


Figure I.1 : La nature des paramètres dus à la corrosion.

### I.3. Les facteurs de corrosion :

La corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux en illustrés dans la figure suivant[5] :



FigureI. 2. Les principaux facteurs de la corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

La vitesse d'écoulement du fluide, la nature du film formé à la surface d'un métal et la pression totale ont une influence directe sur la pression partielle du CO<sub>2</sub>. [6]

### ➤ Effet de la température :

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

Dans un système ouvert, le taux de corrosion uniforme ou par piqûre d'un acier ou du fer augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 80°C. Aux températures élevées, le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène dans l'eau.

D'autre part, dans un système fermé, où l'oxygène est emprisonné dans la solution, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, [7]. (Fig. I.1)

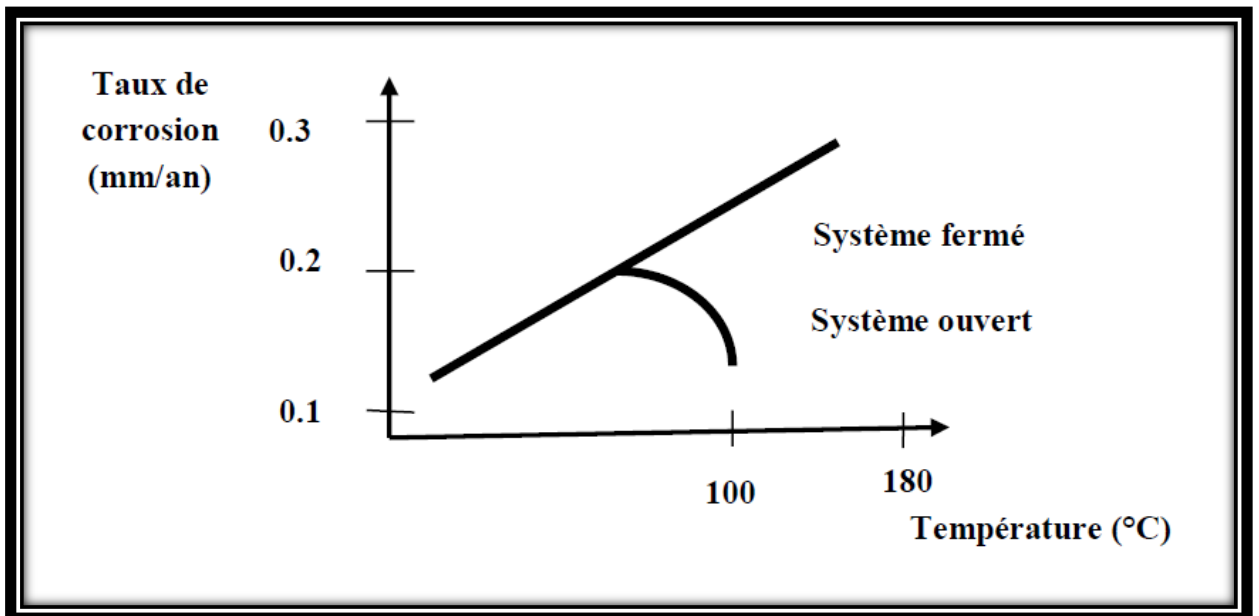


Figure. I.3. Influence de la température sur le taux de corrosion.

### ➤ Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons  $H^+$  dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosive .[8]

### ➤ Régime hydrodynamique :

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte susceptible à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre à l'interface métal/solution. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de **NERNST**, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion au laboratoire [9]

### ➤ La salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [10]

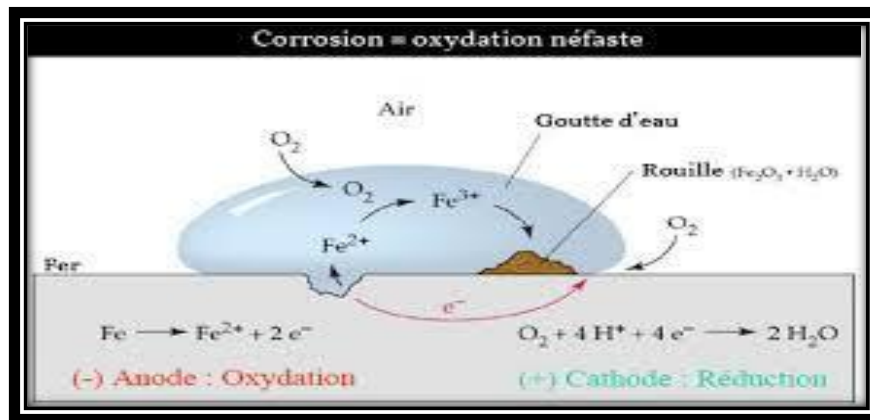
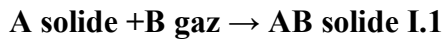
### **I.4. Différents modes de la corrosion :**

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [11]

#### **1.4.1 : Corrosion chimique :**

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase Solide et une phase gazeuse. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de Corrosion électrochimique, par exemple : l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.[12]

Selon La réaction (I.1):



**Figure I.4:** Exemple de corrosion chimique

### 1.4.2 : Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux

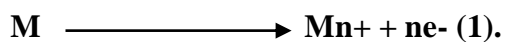
Pour les métaux [13].

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à

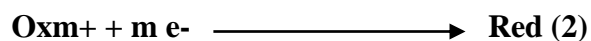
se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes.

- ❖ La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent

En solution cédant des charges négatives :



- ❖ La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



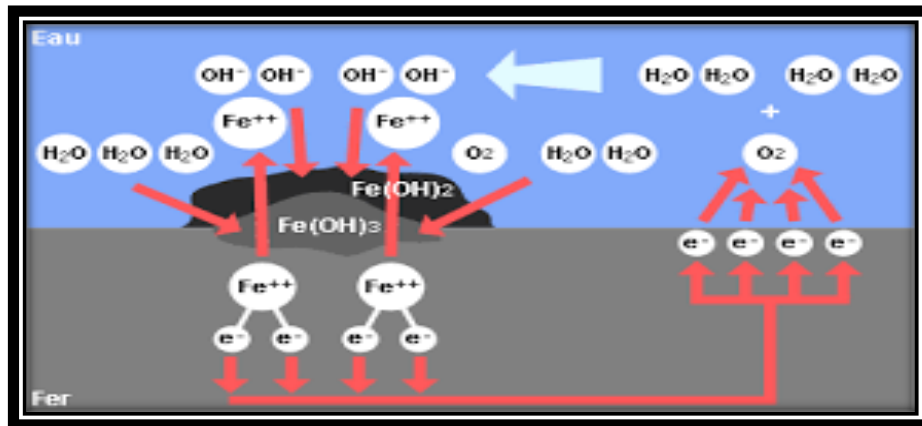


Figure I.5 : Corrosion électrochimique

### 1.4.3 : Corrosion biochimique :

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- par création des milieux corrosifs.
- par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion, on distingue : La corrosion uniforme : qui est une perte de matière plus ou moins régulière sur la surface.[14]

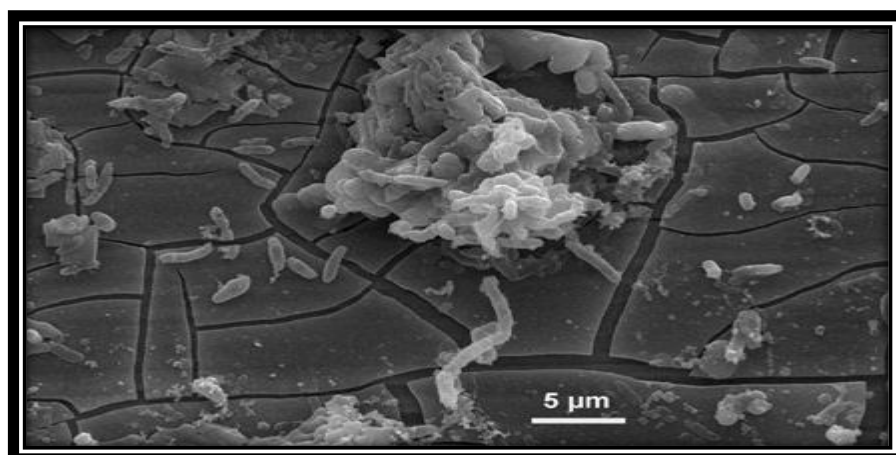


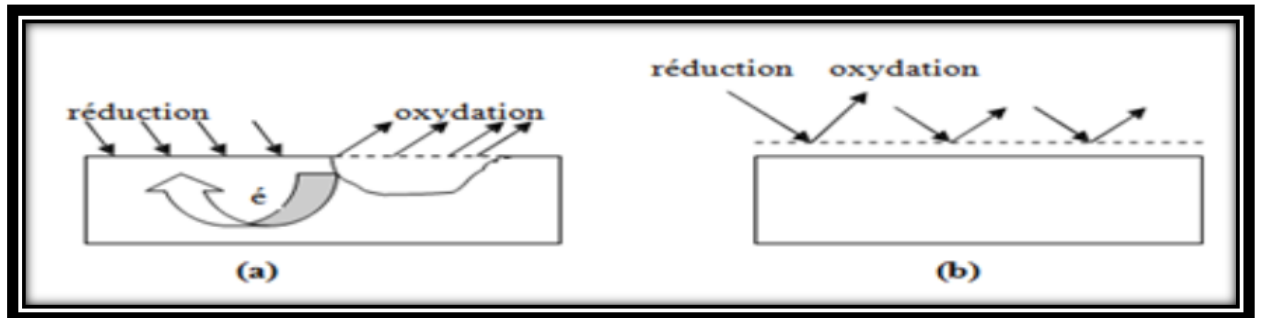
Figure I.6 : Corrosion biochimique



### 1.5 : Les formes de corrosion:

Plusieurs formes de corrosion peuvent être identifiées et distinguées par des modifications de propriétés physiques du métal,

En général, Ces formes principales sont classées en deux grandes familles différentes : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (figure7)[15]



a) Corrosion localisée

(b) Corrosion généralisée

Figure I-7: Le forme de corrosion

#### 1.5.1 : La corrosion généralisée(uniforme) :

C'est la forme la plus classique, et le mieux connu ,appelée aussi corrosion généralisée, Elle se produit uniformément sur toute la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif.( absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) ,Elle peut être uniforme (sans distinction de sites anodiques et cathodiques) ou bien lorsque les deux parties d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou d'un âge différent. Ce n'est pas la forme la plus dangereuse. et considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface.[16]

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins . (figure -7)



**Figure I-8:** Corrosion uniforme ( généralisée)

### 1.5.2 : Corrosion localisée :

C'est une corrosion qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre aux moins deux matériaux métalliques. s'appelée aussi bimétallique. déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. (figure -8) [17]



**Figure I-9 :** Corrosion localisée

Pour la corrosion localisée, nous distinguons plusieurs types que nous pouvons schématiser comme suit :

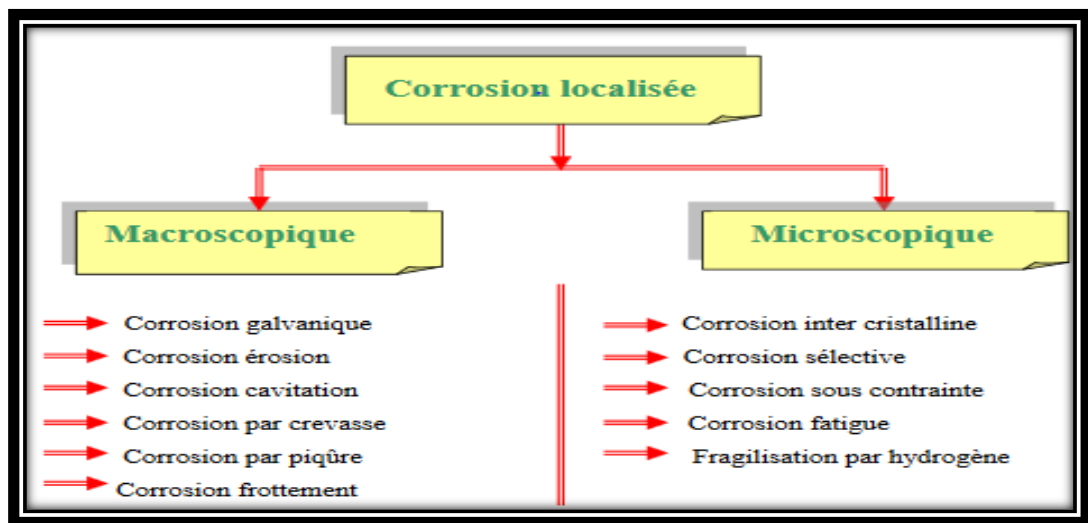


Figure I-10: Les différentes formes de la corrosion localisée

### 1.5.2.1 : La corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). **Figure I-9** [14]



**Figure I-11** : corrosion par piqure

### 1.5.2.2 : La corrosion galvanique :

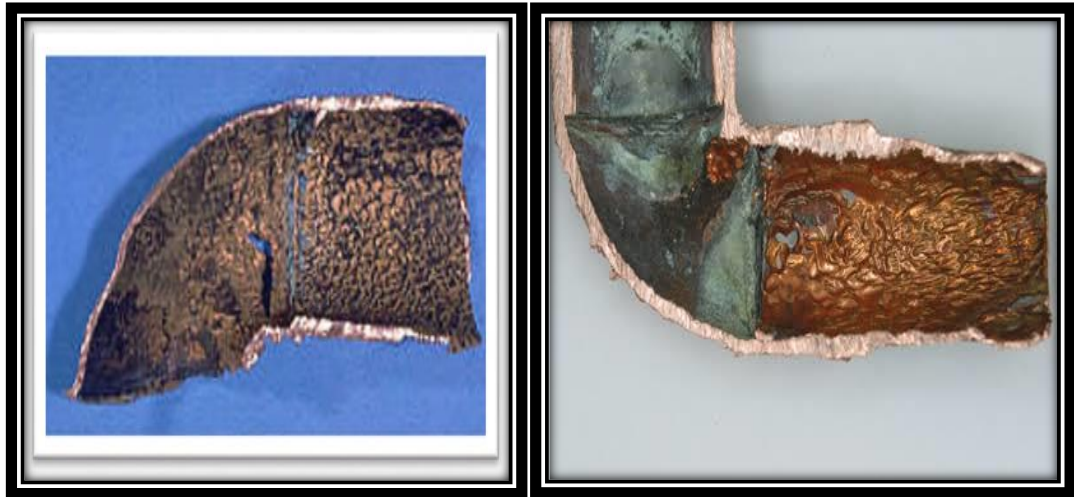
C'est un phénomène superficiel, ce type de corrosion est causé par le couplage électrique de deux métaux ou alliages différents plongés dans la solution. Le polissage des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour effet d'augmenter la résistance à l'usure des alliages nobles (cathode) et de réduire la résistance à l'usure des alliages anodiques moins nobles. Où la corrosion galvanique fonctionne comme une pile, qui se compose d'une solution d'électrolyte, qui est une solution d'acide diluée en général. Elle est également appelée corrosion bimétallique en raison de la formation d'une cellule électrochimique entre deux métaux .**Figure I-12** [15]



**Figure I-12** : La corrosion galvanique

### 1.5.2.3 : La corrosion avec érosion :

Peut se produire lorsqu'une couche de produits de corrosion adhérente et continue à la surface du métal est détruite localement par abrasion consécutive au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient. On observe alors une accélération de la corrosion. Ces divers types de corrosion interviennent rarement indépendamment les uns des autres ce qui a pour effet de rendre plus complexe l'interprétation des phénomènes de corrosion (figure -13 ..[15]



**Figure I-13** : Corrosion érosion /abrasion/cavitation

### 1.5.2.4 : Corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$  [16].



**Figure I-14** : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

### 1.5.2.5: La corrosion sélective:

Comme son nom l'indique, ce mode d'usure conduit à la dégradation sélective de l'un des éléments d'alliage s'il est homogène ou de l'une des étapes si l'alliage est polyphasé.

Il consiste en une dégradation sélective d'un élément en alliage et d'autres éléments restent inchangés. Le métal devient poreux et perd sa force.[17]



**Figure I-15 :** Coupe métallographique Montrant une corrosion sélective d'un laiton

### 1.5.2.6 : Corrosion filiforme:

Ce type de corrosion est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis, ...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. [13]

### 1.5.2.7 : Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C) :

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune

D'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Le processus se déroule en deux phases successives :

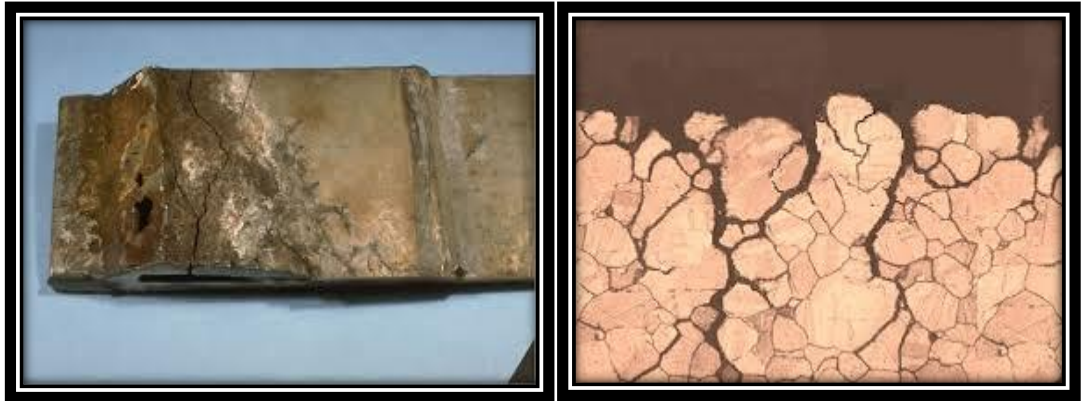
- ❖ Une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (pique),

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

---

- ❖ Une phase de propagation dans laquelle la pique devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.[14]



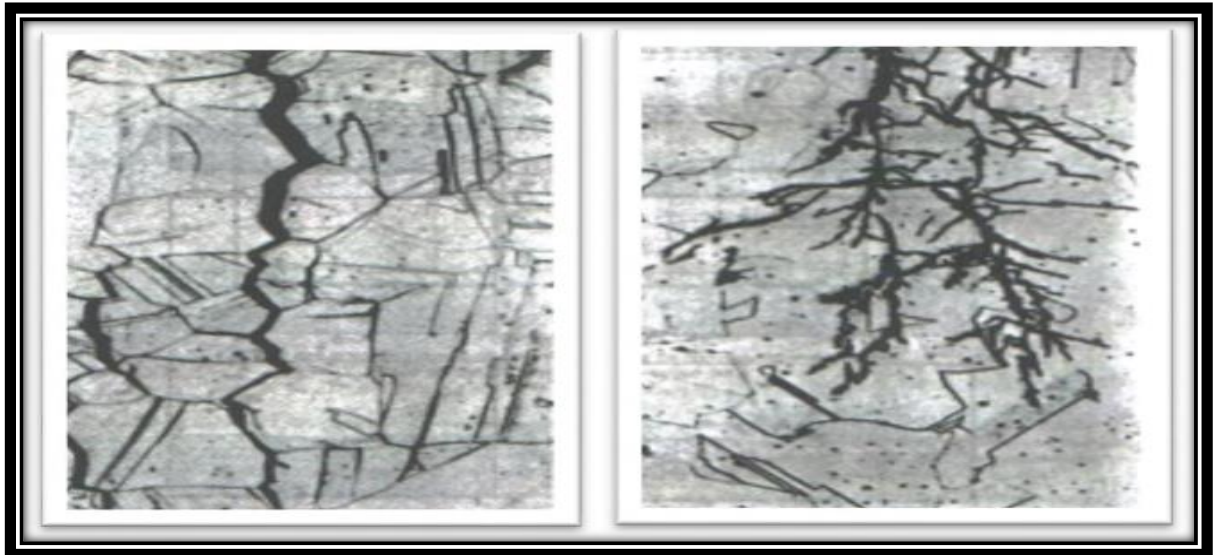
**Figure-I-16:corrosion sous contraintes.**

### **1.5.2.8 : La corrosion inter granulaire :**

Ce type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement.

Mais dans certaines conditions, les joints de grains sont un site d'usure locale très important, tandis que le reste des matériaux n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques.

Ce type d'usure peut être dû à des impuretés dans le joint ou à une fertilisation locale (ou épuisement) dans l'un des composants.[17]



A. Corrosion inter granulaire

B. Corrosion transgranulaire

**Figure I-17:**corrosion sous contrainte.

### 1.5.2.9 : Fragilisation par l'hydrogène :

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers (élaboration, décapage, soudage, dépôt galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates ou différées selon les moyens de s'en prémunir, il existe trois types de fragilisations [13] :

- **La fragilisation par décarburation**
- **La formation de soufflures**
- **La fragilisation par l'hydrogène dissous en présence de contrainte**



## 1.6 : Moyens de protection contre la corrosion

### 1.6.1 : Protection par revêtements :

#### Les revêtements :

Les revêtements utilisables pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion sont de plus en plus nombreux, notamment du fait du développement de nombreuses méthodes physiques et chimiques de dépôt. Les principaux types de revêtements sont les suivants : des couches de conversion.

- ❖ les revêtements métalliques.
- ❖ les revêtements minéraux tels que l'émail et les dépôts de céramique.
- ❖ les revêtements organiques parmi lesquels les peintures..[15]

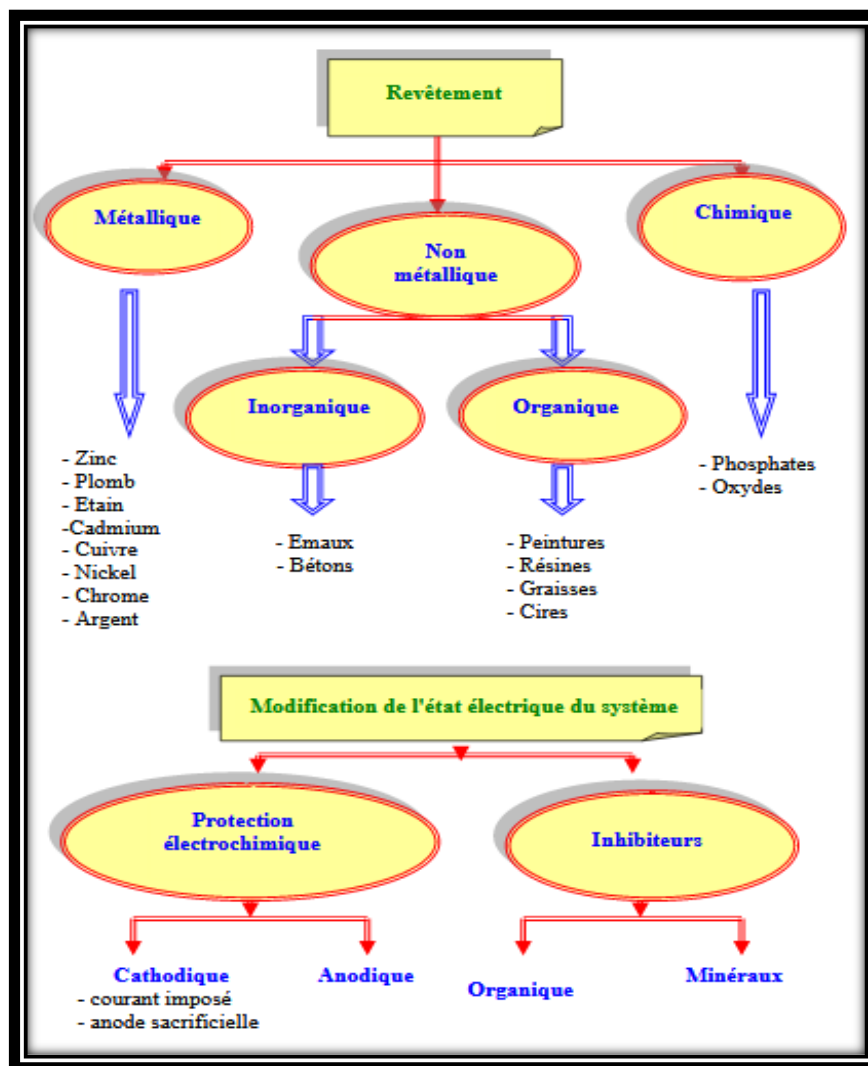


Figure I-18 :les moyens de protection contre la corrosion

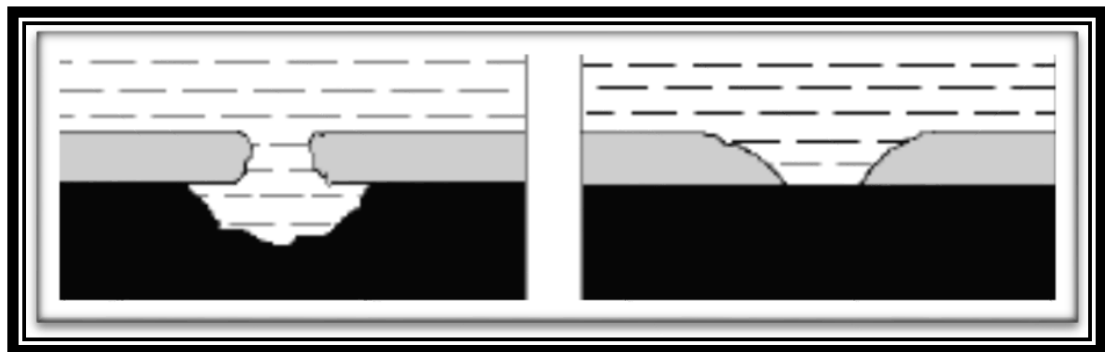
### 1.6.1.1 : Protection par revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier, en particulier contre la corrosion atmosphérique, et peuvent également être appliqués sur d'autres substrats tels que le cuivre et / ou le laiton. Outre leurs effets anticorrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme par exemple pour le revêtement chrome. En fonction de leur comportement par rapport au support, il existe deux types de revêtements métalliques:

- Ceux plus nobles que le substrat.
- Ceux moins nobles que le substrat .

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [14]



**Figure I-19:**Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a) et moins nobles (b) que le substrat.

**Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques:**

- L'électrodéposition (galvanoplastie),

- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

### 1.6.1.2 : Protection par 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.

### 1.6.1.3 : Revêtements inorganiques non métalliques :

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types : [17]

- a) Les couches de conversion
- b) Les couches étrangères au substrat

### 1.6.2 : Protection cathodique :

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au-delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception. La sélection entre systèmes par anodes galvaniques et courant imposé s'opère à partir de critères technico-économiques :

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

---

- Techniques: besoins en courant, durée de vie, nature et conductivité de l'électrolyte, types et configuration de l'ouvrage, présence d'énergie basse tension et d'influence continue externe.
- Économiques: investissement (équipements et travaux), coût d'exploitation (énergie, surveillance, entretien, renouvellement).

L'absence d'énergie électrique basse tension (ouvrages en mer, dans une zone peu habitée ou désertique) conduit naturellement à envisager un système de protection cathodique.

Par anodes galvaniques. Ces dernières, en alliage plus électronégatif que le métal de l'ouvrage, sont connectées à celui-ci pour constituer une pile naturelle de faible tension dont la capacité en courant dépend de l'alliage et de leur poids. Cependant il ne suffit pas que la masse anodique installée corresponde à la capacité voulue, il faut également que l'intensité débitée, liée aux dimensions et à la résistivité, réponde aux besoins en courant de l'ouvrage.

L'utilisation économique d'un tel système se limite généralement à une faible surface, à un électrolyte très conducteur (eau de mer) ou à une protection provisoire de quelques mois.

Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz).

L'ouvrage est alors connecté au pôle négatif du circuit continu du redresseur, une masse anodique étant reliée au pôle positif.

La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [17].

### 1.6.3 : Protection anodique :

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

---

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu[18].

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines. Puisque la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogènes, la protection de ces métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl devait contaminer l'électrolyte, le danger de formation des piqûres deviendrait important même si d'un autre côté ces métaux pouvaient être rendus passifs.

La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés canoniquement sous de faibles densités de courant . Il est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, n'ai jamais réduite a zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle.

On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles.

### 1.7 : Généralité sur les aciers:

L'acier est un alliage métallique utilisé en génie mécanique et est principalement composé de fer et de carbone (à des taux compris entre 0,02% et 2% selon la masse de carbone).

La teneur en carbone qui confère aux alliages les propriétés d'un minéral appelé «acier». L'acier est développé pour résister aux contraintes mécaniques, aux attaques chimiques ou à une combinaison des deux, et il existe d'autres métaux qui dépendent du fer, pas de l'acier, comme la fonte et les ferro-alliages, par exemple [19].

**X70**:.grade de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.

L'acier peut être classé selon les éléments suivants:

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

---

La composition, comme le carbone, les alliages faibles, l'acier inoxydable ...

### I.7.1 : Fabrication d'acier:

Comme le four de Thomas, le processus de base de l'oxygène ou les méthodes de four électrique.

L'acier est actuellement produit de deux manières fondamentales:

- ❖ Dans les fours de fusion, à partir de minerai de fer et de coke tout en réduisant le carbone dans le transformateur.
- ❖ Dans un four électrique solide récupéré. Nous parlons de recyclage d'acier ou d'acier électrique [20].

### 1.7.2 : Propriétés mécanique :

Tableau (I-2): Caractéristiques mécanique de l'X70 selon l'API5L

Caractéristiques API5L	EPAISSEUR (mm)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A(%)	Re/Rm
X70	5-25	485-605	570-605	≥ 18	0.9

Avec :

- ✓ **Re**: la limite d'élasticité.
- ✓ **Rm** : la résistance à la traction.
- ✓ **A%** : le pourcentage d'allongement après rupture.

### I.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Il existe plusieurs méthodes d'étude d'évaluation de la corrosion et voici que :

1- Méthode gravimétrique (perte de masse)

2- Méthodes électrochimiques

3- polarisation

4- La spectroscopie d'impédance électrochimique

### 1.8.1 : Méthode gravimétrique (perte de masse):

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important [21], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [22]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai [23].

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \Delta m / S.t \text{ ((g/cm}^2\text{.min}^{-1}\text{))}$$

$\Delta m$  : La perte de masse en g.

$S$ : La surface exposée en  $\text{cm}^2$

$t$  : Le temps d'exposition dans la solution en minute.

$V_{\text{corr}}$  exprimée en  $(\text{g.cm}^{-2}\text{.min}^{-1})$ .

L'efficacité inhibitrice ( $R\%$ ) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(V_{\text{corr}} - V_{\text{corr(inh)}})}{V_{\text{corr}}} \times 100$$

$V_{\text{corr}}$  et  $V_{\text{corr(inh)}}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

La concentration en inhibiteur est exprimée en partie par million (ppm) équation

$$Q = \frac{v \times c}{1000000}$$

**Q** : La quantité d'inhibiteur

**v**: Le volume du fluide à inhiber.

**c**: La concentration en inhibiteur (ppm).

### Conclusion :

La corrosion est un phénomène complexe, parfois difficile à expliquer. Il n'y a pas une corrosion mais plusieurs formes de corrosion possibles pour un métal.

La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de nombreux facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi.



### Références bibliographiques

- [1]. F.Abdelali. (2007), titre de doctorat, université mentouri Constantine
- [2]. M. Garcia, F. Ruben, K.S. Brown, (1976), *Phytochemistry*, 15, 1093.
- [3]. Nestor Perez. 2004. *Electrochemistry and corrosion science*. Created in the united states of America.
- [4]. Khoukhi Faiza, 2007/2008. mémoire de Magister. Université de M'Hamed Bouguara Boumerdès.. Pages (22-50)
- [5]. Benard, J ;Michel,A."*Métallurgie Générale*", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [6]. khoukhi,F . *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux Multiphasiques (eau, huile et gaz)*. Boumerdes : Université M'hamedBouguara–Boumerdes,Thèse de Doctorat, 2008,P 2.
- [7]. BOUMERSBACH,P;DUMONT, C;MILLET ,J.P. "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207<sup>th</sup>meeting ofthe electrochemical society,15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [8] : R.D.KANE, S.SRIVIVASAN, "experience surve on corrosion monitoring ansmitigation techniques for sweet well production". CLI International, INC, HOUSTON,TX, 1996, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>
- [9]. P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, « *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*», 207<sup>th</sup> meeting ofthe electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [10] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P.Millet, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207<sup>th</sup>meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion

---

- [11] A. ZEGHLOUL Mécanismes d'endommagement des structures métalliques, disponibles sur : [www.mim.univ-metz.fr/formation/documents/1/cours DM-Luno.pdf](http://www.mim.univ-metz.fr/formation/documents/1/cours_DM-Luno.pdf) PP.5-39.
- [12] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, quatrième partie : les différentes formes de corrosion aqueuse. CEFRACOR 2003, pp.75-86, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-04/pdf>.
- [13] Crabtree et al. 1999, The Compatibility of oilfield waters, Ch12, p367.
- [14] Robert D & Richard, Drilling practice, Ch 3, p 75.
- [15] Ben Mouhoub, C. « Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Poly pyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>) Application à la protection du Fer contre la corrosion », thèse de doctorat ; université de Tizi-Ouzou, (2015)
- [16] Mehibel, R. « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium ». Mémoire de magistère Université de Skikda (2008).
- [17] Aliouali, A. « étude du comportement de la corrosion de l'aluminium dans différents milieux », université de batna2, (2017).
- [18] Landolt, D. « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [19] Lahcène SAOU, (2015), Mémoire master (Le procédé de fabrication des pipes(X52) pour transport hydrocarbures (à El-Hadjar)), Université Mohamed Kheider.
- [20] Des matériaux (Jean-Paul Bailon).
- [21] Hamani, H. « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.
- [22] BILEL, M. « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [23] Schweitzer, A. « Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip », New York, 1983.

Chapitre

II Généralité sur  
l'inhibiteur

### II .1: Introduction :

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu.

Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion, il existe des méthodes de protection (revêtement, inhibiteurs, etc.) qui nécessitent des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires

### II .2: Historique:

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie 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 directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [1]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé: au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés[2].

### II .3: Définition d'un inhibiteur :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif” [3].

La définition d’un inhibiteur de corrosion n’est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration”..



**Figure II.1 :** Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion,  
(b) avec inhibiteur de corrosion.

**L'inhibition est réalisée par un ou plusieurs mécanismes :**

- ❖ ralentissent de la corrosion par adsorption en formant des films protecteurs de quelques molécules d'épaisseurs.
- ❖ formation de précipités qui couvrent le métal et le protègent contre l'attaque corrosive.
- ❖ formation de couches passives [4]

### **II .4: Propriétés des inhibiteurs:**

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est la méthode la plus utilisée pour combattre la corrosion interne des équipements.

- Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques du milieu.

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

- Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu, et ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Un inhibiteur doit être stable à la température d'utilisation et efficace aux faibles concentrations.
- Un inhibiteur, injecté en continu, doit assurer une protection permanente dans les endroits sensibles à la corrosion (bacs stockage, solutions de décapage, nettoyage acide,.....)
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à d'autres moyens de protection : protection supplémentaire d'un alliage à faible résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile,...
- Etre peu onéreux [5].

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre et peintures...).
- Par réaction partielle (cathodique, anodique ou mixte).
- Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation...).[6]
- Les inhibiteurs de corrosion sont commercialisés sous formes solides et liquides, ces derniers sont les plus utilisés.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [7]

### II .5: Conditions d'utilisation:

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels, elle doit être prise en considération depuis le début d'un projet, jusqu'à sa réalisation et durant son exploitation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à l'installation industrielle pour une longue durée avec un minimum de charges. Les différentes formes de protection contre la corrosion sont données dans la figure

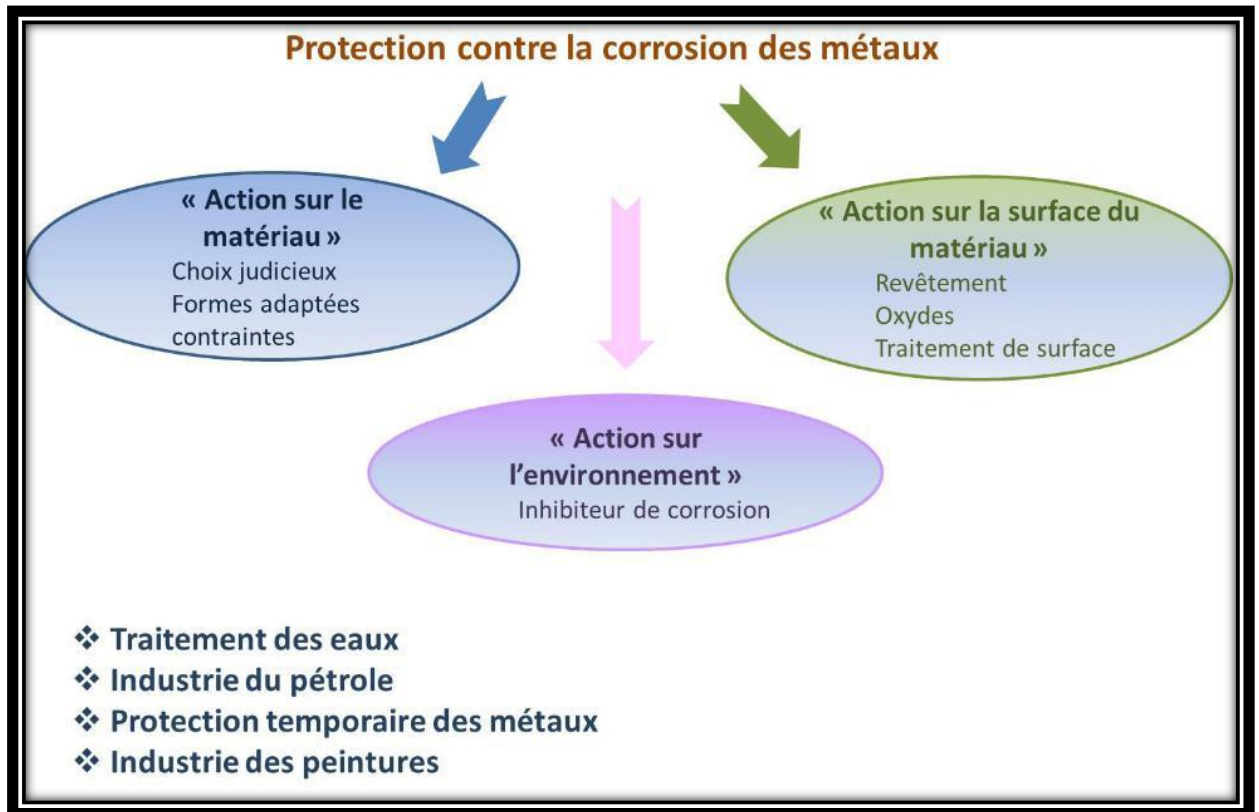


Figure II.2: La protection contre la corrosion des métaux.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
  - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
  - L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

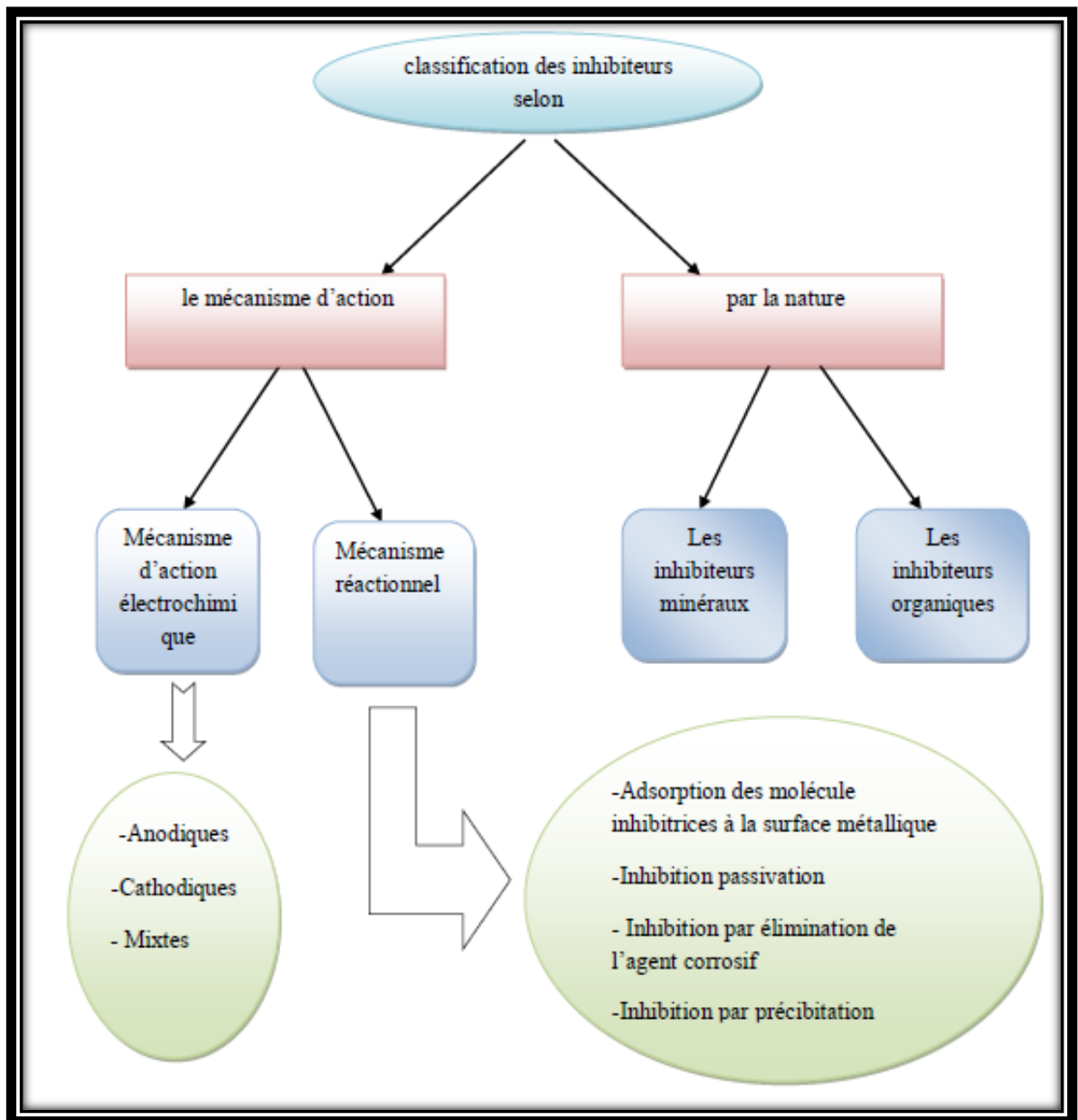
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [8].

### II .6: Les classes d'inhibiteurs:

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [7]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

Le classement des inhibiteurs de corrosion est donné dans la figure





**Figure II.3 :** Organigramme de classement des inhibiteurs de la corrosion

### II .6.1 : la nature de l'inhibiteur :

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de le métal lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

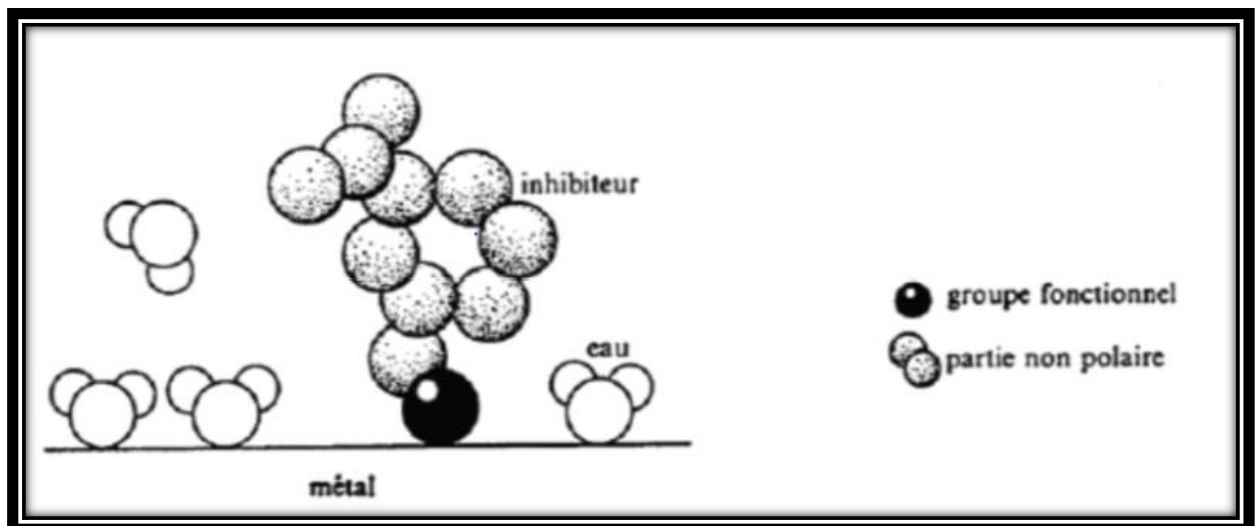
gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés.

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

### II .6.1.1: Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, thiazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux.



**Figure II.4 :** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

### II .6.1.2 : Les inhibiteurs inorganiques (minéraux):

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi est limité à certains systèmes en circuit fermé [8].

### II .6.2 : le mécanisme d'action:

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger. Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

-La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).

-L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [9].

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

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :
  - ✓ Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
  - ✓ Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure inter faciale). Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH des milieux [9].

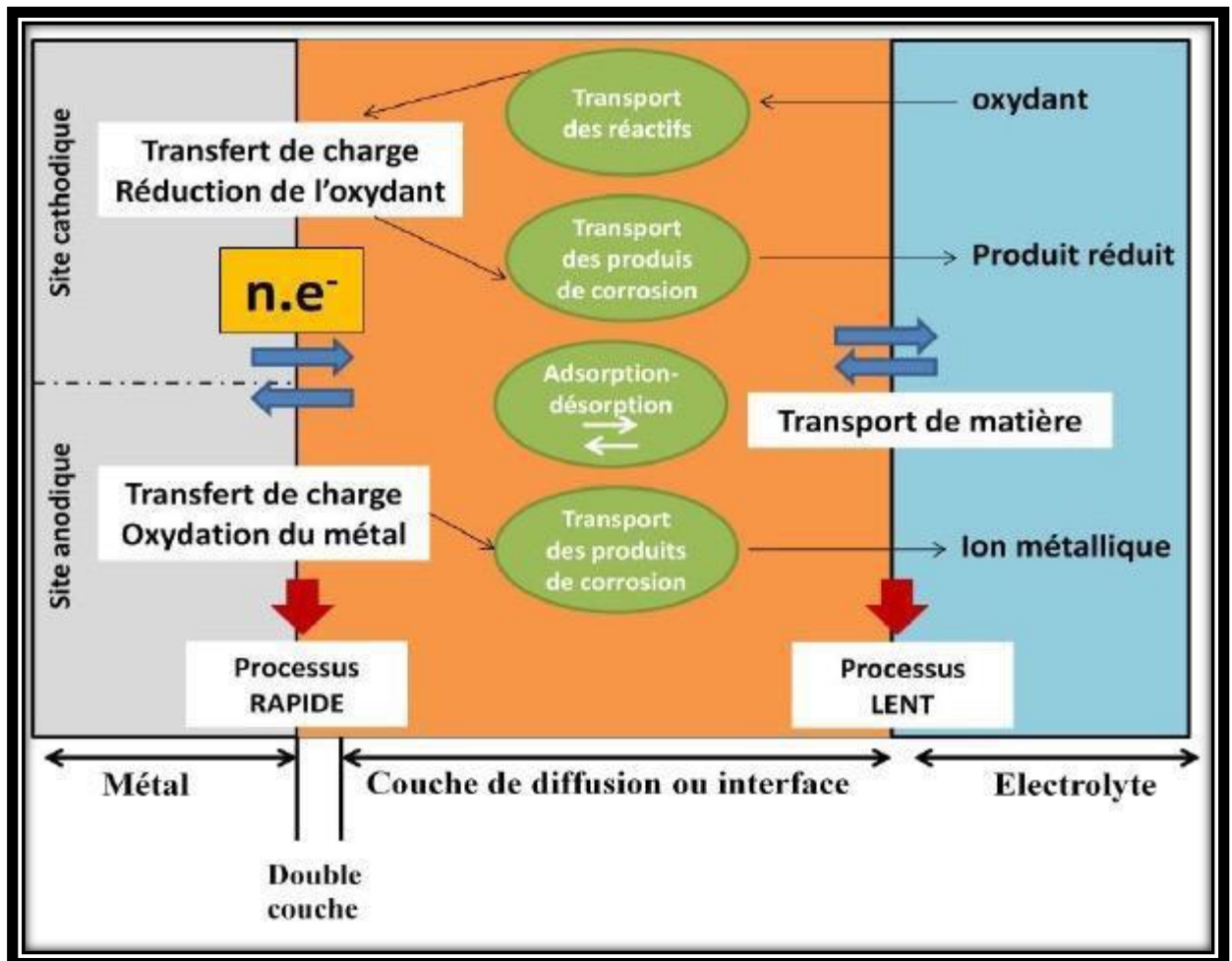
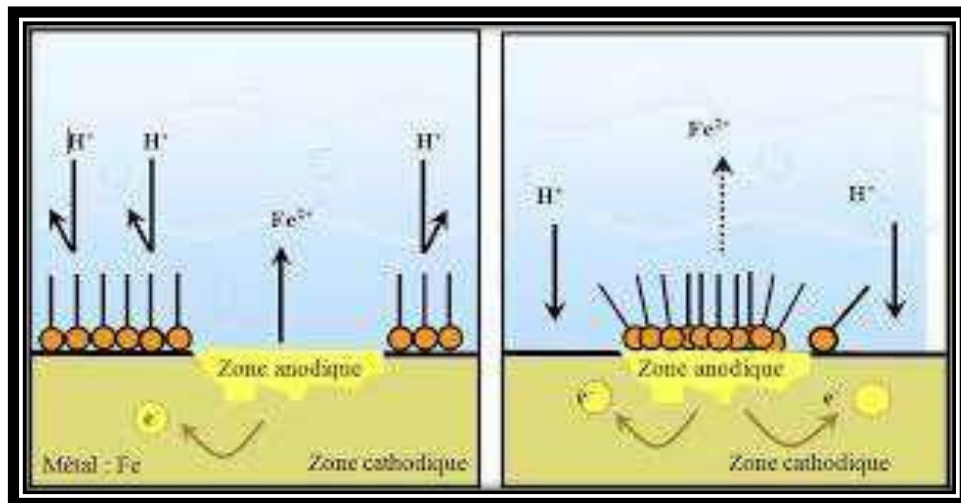


Figure II.5 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide

### II .6.2.1 : Mécanisme d'action électrochimique :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (étal+solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique. On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide); ces mécanismes sont présentés dans la figure [10].



a) Blocage des sites cathodiques

b) Blocage des sites anodiques

**Figure. II.6 :** Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide..

#### II .6.2.1.1 : Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [12].

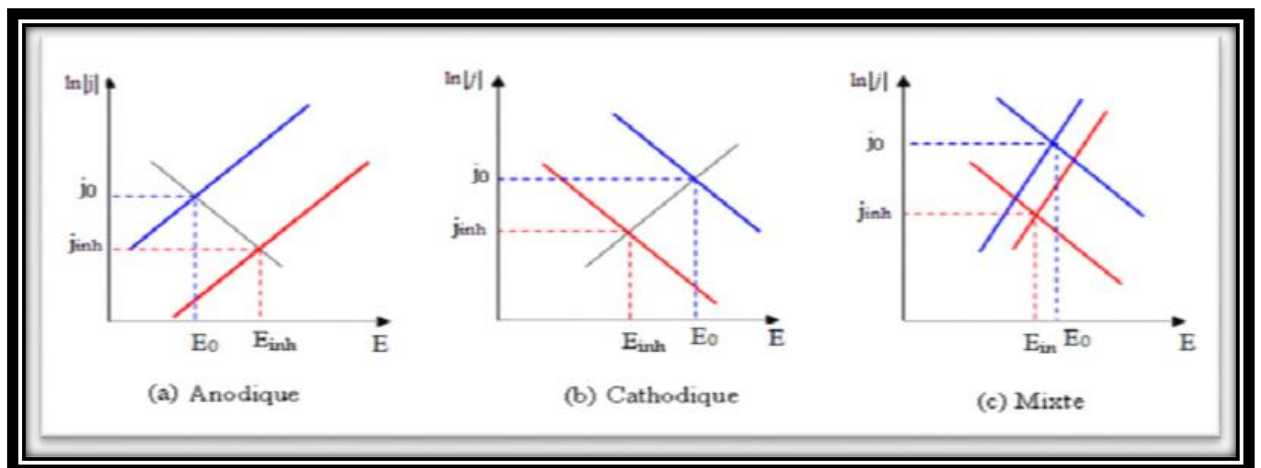
#### II .6.2.1.2 : Les inhibiteurs cathodiques :

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [12].

### II .6.2.1.3 : Les Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [13].



**Figure II.7 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte .

### II .6.2.2 : Classification par mécanisme réactionnel mis en jeu

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [14].

#### II .6.2.2.1 : Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

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

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

La corrosion peut ralentir suite à la formation de couches moléculaires adsorbées. Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique [14]. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées.

On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waal (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres). Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes.

L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface.

### II .6.2.2.1.1 : Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [15].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Le phénomène de synergie [16] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de  $E_0$ . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

potentiel de corrosion du fer en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, il adsorbe à la surface du fer et déplacent E<sub>0</sub> vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl<sup>-</sup> facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### II\_ .6.2.2.1.2 : Chimisorption :

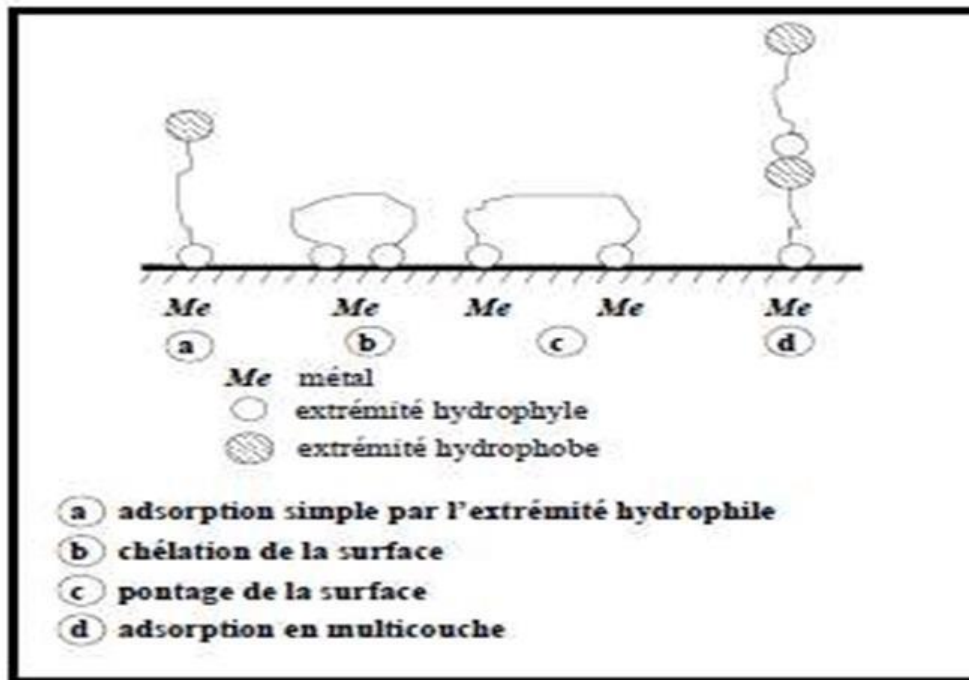
La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est généralement admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination [14].

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ .

Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.





**Figure II.8:** Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

**Tableau I.1.** Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de vanderwaals)
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<b>Caractère de la surface</b>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique du phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Ne dépasse pas $50 \text{ kJ mol}^{-1}$	De $100$ à $500 \text{ kJ mol}^{-1}$
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<b>Réversibilité du phénomène</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces adsorbées</b>	Limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de la température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

Le tableau 1 met en évidence les différences essentielles entre les deux types d'adsorption [13]. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbes provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

fixée sur la surface métallique. Un inconvénient de cette fixation plus solide de la molécule doit être mentionné au plan de l'utilisation pratique de ce moyen de protection : il est plus difficile d'éliminer le film adsorbé que dans le cas d'un inhibiteur physisorbé, ce qui peut être un inconvénient si la surface ainsi protégée doit être ultérieurement soumise à un traitement superficiel (dépôt métallique en particulier).

### II .6.2.2.2 : Inhibition par passivation:

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux.

Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [15].

### II .6.2.2.3 : Précipitation :

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [15].

### II .6.2.2.4 : Inhibition par élimination de l'agent corrosif :

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [16].

### II .7 : Isothermes d'adsorption :

C'est une fonction très importante pour déterminer le mécanisme des réactions électrochimiques organiques. Décrire la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante.

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

La forme des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des réactions adsorbant / adsorbé, notamment de la nature des espèces adsorbantes et de la nature superficielle du solide.

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption ont été proposés et varient en termes de validité [17].

### II .7.1 : Isotherme de Langmuir :

#### a) Hypothèses de base :

Les hypothèses de ce modèle sont :

- ❖ L'adsorption,
- ❖ Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène),
- ❖ Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât,
- ❖ Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface,
- ❖ Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

#### Tests de l'équation de Langmuir :

En 1916, Langmuir a développé un modèle pour le processus d'adsorption, en particulier le processus d'adsorption chimique, qui a conduit à la conclusion théorique simple et importante de l'isotherme d'adsorption.

L'équation isotherme-Langmuir relie le rapport d'adsorption des molécules à la surface solide à la pression du gaz ou à la concentration du milieu à température constante.

La relation de Langmuir est donnée par la forme:

$$c/\theta = c + \frac{1}{k} \dots\dots\dots 1$$

### II .7.2 : Isotherme de Temkin :

Les observations expérimentales ont conduit les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire l'adsorption isotherme. Temkin a supposé une diminution linéaire de la température d'adsorption en fonction de la vitesse de récupération due aux interactions entre les particules absorbées. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le taux de

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

récupération ( $\theta$ ) varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur. Selon Temkin, l'énergie libre d'absorption standard est inversement proportionnelle à  $\theta$ . L'équation isotherme de Temkin est[19]:

$$\log(\theta|C) = \log k - \theta L \text{ équation 2}$$

### II .7.3 : Isotherme de Frumkin:

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [20] :

$$\ln [\theta/C(\theta-1)] = \ln k + 2a\theta L \text{ équation 3}$$

Le paramètre  $a$  possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

-Si  $a$  est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives

-Si  $a$  est négatif, les interactions sont répulsives

-Si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

### II .8 : Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux:

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [21]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

#### II .8.1 :Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl:

##### 1-Azotés:

- ❖ Hexaméthylènetétramine ou méthénamine[22].

- ❖ Diazoles : imidazole et ses dérivés [23].
- ❖ Thiazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole[24,25].
- ❖ Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione [26].

### 2-Soufrés:

- ❖ Thio-urée et ses dérivés [27,28].
- ❖ Thiadiazole et ses dérivés [29,30].

### 3-Oxygénés:

- ❖ Lactones [31].
- ❖ Acides carboxyliques (succinique,  $\beta$  indolacétique,...)[32,33].

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

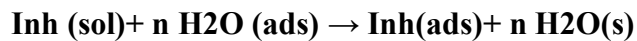
### **II .9 : Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide:**

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

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

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.3). D'après Bockris[18] l'adsorption

d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau [34].

### II .9.1 : Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide:

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques [35].

### *Conclusion:*

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection du cuivre et de ses alliages, les inhibiteurs à base de groupements aminés ou soufrés (voire les

deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés.

### Références bibliographies

[1] E. Waldrip H «Present Day of condensate Well Corrosion» Corros.Sci .4(1948)611.

[2] E. Hamner Norman «Scope and importance of inhibitor technology» citée dans: éd. C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers (1973) p. 28-41.

[3] Fiaud, C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.

[4] Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5X65 en milieu CO<sub>2</sub> » l'Institut National Polytechnique de Toulouse 2011.

[5] OuardaDob mémoire de magistère : « formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » université de skikda 2008, pp28.

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

- [6] Landolt, D. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [7] Vololonirina, O.M. Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, 2011.
- [8] Constantin , F. Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.
- [9] Fiaud C, Traité corrosion – Vieillissement, 1005(2006) 1-14.
- [10] Bentiss.F.Hétérocyclespentaatomiques : synthèse organique, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, habilitation à diriger de recherche. Université de lille 2006.
- [11] BOMMERSBACH,P. «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par technique électrochimiques »,INSA Lyon, Décembre 2005,pp15-24.
- [12] MEZHOUD, B. synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers: Université de mentouri-constantine,magister,15/3/2011,p 14.
- [13] Landolt. D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [14] Le [Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005). [ 15 ]Daniel Thangadurai T. and Natarajan, K. Transition Metal Chemistry 27: 485–489, (2002).
- [16] M.Orlandi, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow Tetrahedron 57 371-78, (2001).
- [17] Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A, «Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives», Corrosion Science 42, (2000) , 929-940.



## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur


---

- [18] Elbakouri, H. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).
- [19] Lebrini. M. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [20] Sahin, M. Bilgic, S. Yılmaz, H. «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», Applied Surface Science 195, (2002).
- [21] Assouli, B. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N:02ISAL0103(2002)164.
- [22] Bayol, E. Kayakırılmaz, K. Erbil, M. Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 74.
- [23] Aljourani, J. Raeissi, K. Golozar, M.A. Corros. Sci. 51 (2009) 1836.
- [24] Hassan H., Electrochim. Acta, 53 (2007) 1722.
- [25] Hassan, H. Abdelghani, E. Amina, M. A. Electrochim. Acta, 52 (2007) 6359.
- [26] Abboud, Y. Abourriche et al, A. Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 1.
- [27] Ebenso, E. Ekpe, U.J. Ita et al, B.I. Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 79.
- [28] Shetty, S. D; Shetty, P. H.V. Sudhaker Nayak, Mater. Lett. 61 (2007) 2347.
- [29] Singh, A.K; Quraishi, M.A. Corros. Sci. 52 (2010) 1373.
- [30] Bentiss, F; Lebrini, M., M. Lagrenée et al, Electrochim. Acta, 52 (2007) 6865.
- [31] Tebbji, K. ; Faska, N Tounsi, A. et al, Mater. Chem. Phys. 106 (2007) 260.
- [32] Amin, M.A ; Abd El-Rehim, S.S. et al, Electrochim. Acta, 52 (2007) 3588.
- [33] Avci, G. Colloids Surf., A 317 (2008) 730.
- [34] HAMANI, H. Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff: université farhetabbas – setif, Thèse doctorat, 2015, p13

## Chapitre II : Généralité sur l'inhibiteur

---

[35] BILEL,M..Synthese des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 20



**Chapitre III**  
**:Matériels et**  
**Méthodes**  
**expérimentaux**

## Chapitre III : Matériels et Méthodes expérimentaux

### IV.1. Introduction :

Dans le domaine industriel, il existe plusieurs problèmes, dont la corrosion des métaux dans l'environnement environnemental,

Ce chapitre étant consacré à l'étude de l'effet inhibiteur de la Calotropis Procera(Krnaka)et de l'eau du robinet en milieu acide chlorhydrique HCl 1M. Pour mener cette étude, nous avons utilisé une technique expérimentale (la technique de la masse perdue) afin de déterminer la concentration optimale pour assurer une protection maximale. L'utilisation de cette dernière nécessite la préparation d'échantillons (acier).ainsi que des solutions inhibitrices à différente de concentration.

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

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

**Tableau (1):**le pourcentage des éléments constituant l'acier X70 .

Composant chimique	C	Mn	Si	P	S	Nb	V	Ti	CEPCM
Pourcentage (%)	0.120	1.70	0.45	0.025	0.015	0.06	0.10	0.6	0.2
Composant chimique	Ni	Cu	Cr	Mo	B	N	Nb+V +Ti	Cu+Ni+ Cr+Mo	/
Pourcentage (%)	0.250	0.3	0.10	0.0005	0.012	0.2	0.15	0.500	/

### IV.3. Méthode de la perte de masse :

Les mesures de la perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution corrosive. Au bout d'un temps t, on retire l'échantillon et on le pèse à nouveau. En divisant par t la différence de poids observée.

### IV.4. Conditions expérimentales dans laboratoire :

#### IV.4.1. Préparation des échantillons et polissage :

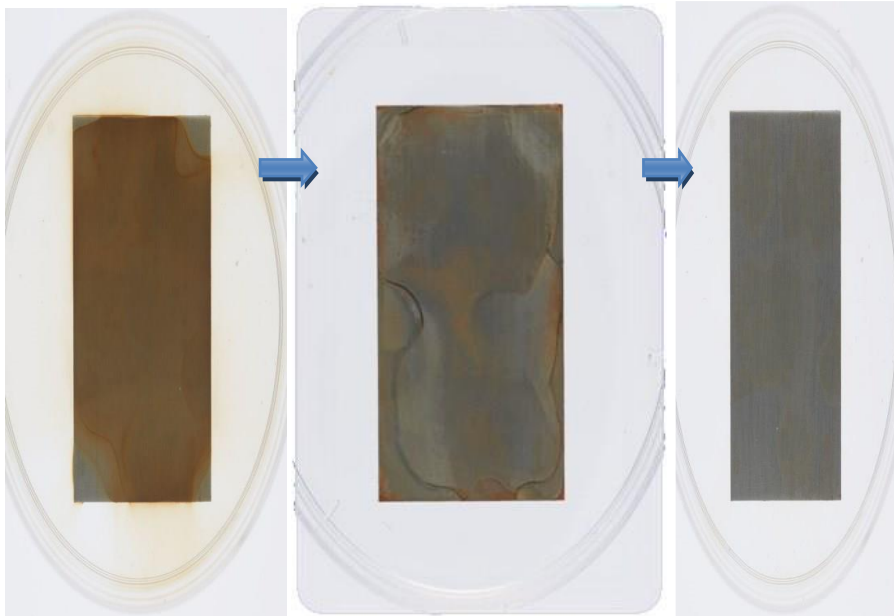


**Figure IV-1:**Appareil de polissage

Le matériau utilisé dans notre travail est 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 parallélépipède de différentes dimension LxHxl.

#### **Polissage :**

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durable L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de grade croissant: 100, 180, 300,360, 400, 600, 1000, 1200, 1400 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec un solution savonneuse, puis rincé avec de l'eau distillé .et enfin l'échantillon est séchée sous un flux d'air avant utilisation.



**Figure 2** : les étapes de polissage

### IV 4.2 : Matériels utilisée:

- ❖ Balance analytique
- ❖ Papiers abrasifs avec les numéros suivants : 100, 180, 300, 360, 400, 600, 1000, 1200,1400.
- ❖ Les échantillons en acier aucarbone
- ❖ Un fil en plastique très mince pour suspension deséchantillons
- ❖ Spatules
- ❖ Eprouvette
- ❖ Appareil depolissage
- ❖ Thermometre
- ❖ Eau robine

### IV .4.3 :Les produits utilisés:

**Tableau (2): Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail.**

Produit	La formule	Degré de pureté %	Densité	Masse molaire g/mol	Point d'ébullition	Point de fusion
Acide chloridrique	HCL	37	1.19	36.45	-85.05	-114.2
Eau distillée	H2O	0.23	1	18	100	/
Acétone	CH3OCH3	pure	0.7845	18		

### IV .4.4 : Préparation le milieu corrosif:

Le milieu corrosif utilisé est constitué d'une solution aqueuse d'acide Hydrochloride à la concentration (1 M de HCl) a été obtenue en dilution  $V=83.74$  ml de solution commercial de HCl (pureté  $P= 37\%$  ; densité  $d= 1.18$  g/cm<sup>3</sup> la masse molaire  $M= 36.45$ g/mol) dans un litre d'eau distillée. La concentration de solution corrosive  $C_s = 1$  mol/l Le volume de solution corrosif  $V_s = 1$  l=1000 ml. La concentration de HCl,

$$C_{HCl} = \frac{d.p.10}{M}$$

✓  $P=$  pourcentage .

✓  $d=$  la densité.

✓  $M=$  la masse molaire.

$$C = \frac{0.37.1.18.10}{36.45} = 0.119$$

$$C_{HCL} = 12M$$

## Chapitre III : Matériels et Méthodes expérimentaux

---

Le volume de solution corrosif  $V_s = 1 \text{ l} = 1000 \text{ ml}$ . La concentration de HCl,

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$V_2 = 1000 \text{ ml}$ ;  $C_2 = 1 \text{ mol/ml}$ ;  $C_1 = 12$

mol/ml;

Alors :

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{1 \cdot 1000}{12} = 83.33 \text{ ml.}$$

On prend 200 ml de l'eau distillée dans un fioul et rajouter 83.33 ml d'HCl de 37% est après on complète le volume jusqu'à 1000 ml de l'eau distillée.

Après la préparation de la solution corrosive, nous préparons des solutions (HCl+inhibiteurs) à différentes concentrations d'inhibiteurs

(0ppm, 1ppm, 5ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm, 100ppm)

### IV.5. Mode opératoire :

- Après le polissage des échantillons d'acier, Sur toute sa surface jusqu'à ce qu'il devienne miroir et homogène.
- L'acier au carbone est lavé avec de l'eau et de l'acétone.
- Nous pesons une pièce d'acier au carbone et enregistrons le poids initial M1.
- Nous plongeons les échantillons dans un bécher contenant un milieu (HCl + les inhibiteurs) en suspension avec une ficelle en plastique pendant 20 minutes.
- Nous lavons les échantillons avec de l'eau distillée, puis les essuyons avec du papier sécheur et les pesons pour enregistrer le poids final M2.



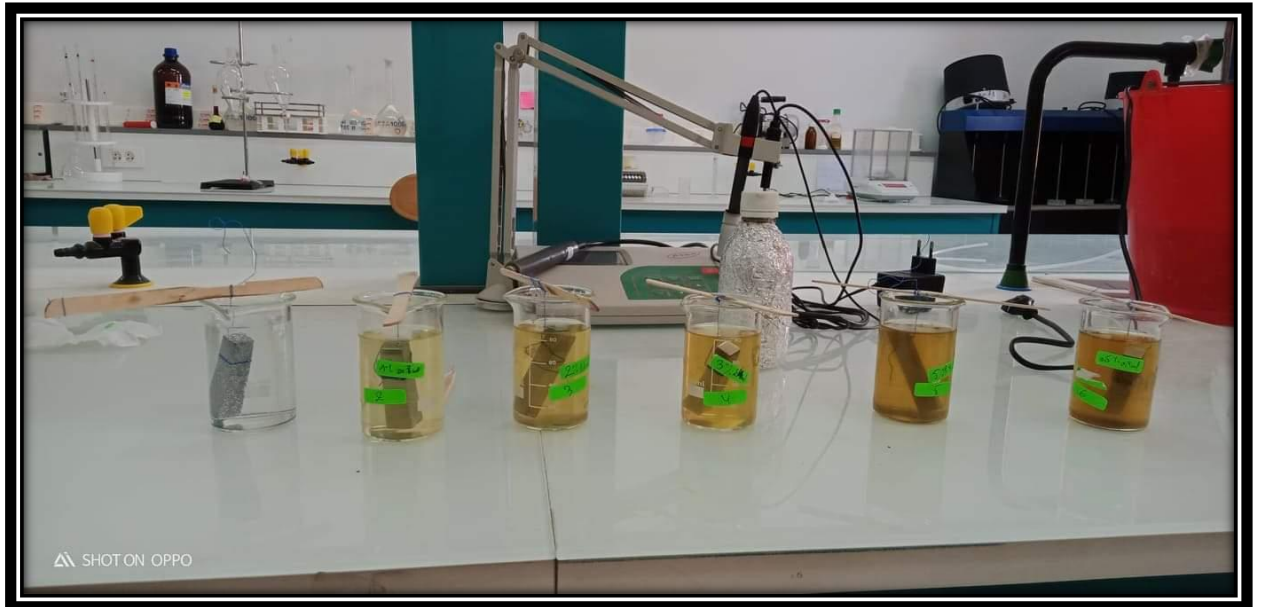


Figure IV.3: échantillons de l'acier X70 immergés dans une solution corrosive

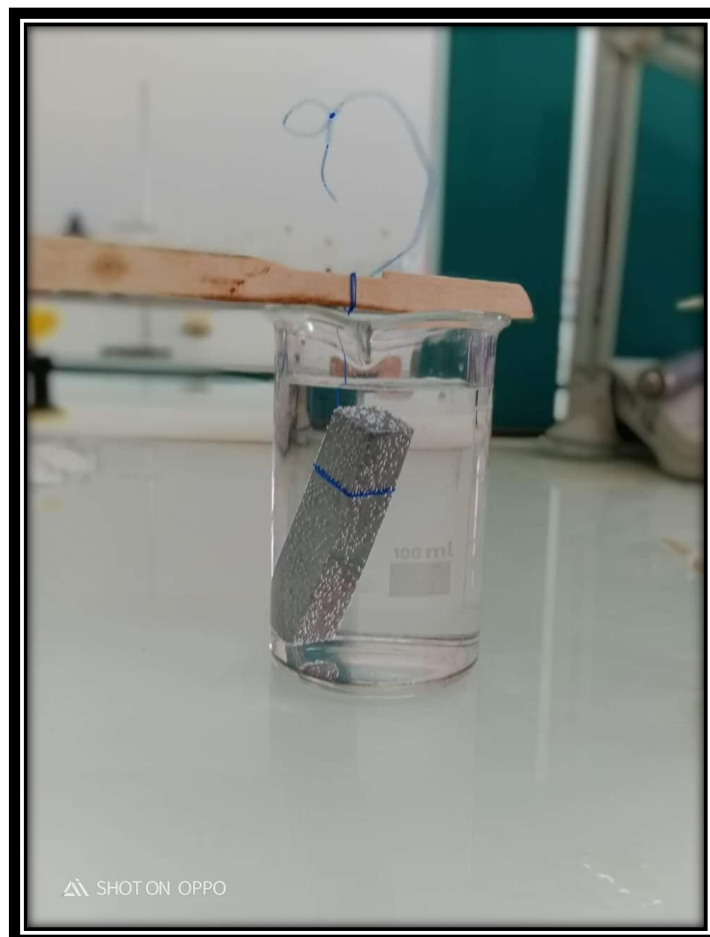


Figure IV.4 : échantillons de l'acier X70 immergés dans HCL.

### Mesure de la surface:

Dimensions de l'acier sont mesurées par pied capillaire marque «ineco» et ce sont les dimensions de longueur(L), largeur(D) et épaisseur(H).en utilise cette relation :

$$S = 2 * ((L.D) + (L.H) + (D.H)) \dots\dots\dots(Eq.3).$$



Figure.5 :pied à coulisse.

### Pour le calcul :

La valeur de la perte de masse:

$$\triangleright \Delta M = M_1 - M_2$$

Le pourcentage de la perte de masse:

$$\triangleright P = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100.$$

La vitesse de corrosion :

$$\triangleright V = \Delta M / S.t((\text{mg}/\text{cm}^2.\text{min}))$$

- S:la surface del'échantillon
- t:le temps d'immersion

La vitesse de corrosion (unité (mm/an))

$$\triangleright V' = K. V$$

Ou K : 1123076.92

## Chapitre III : Matériels et Méthodes expérimentaux

---

Le rendement d'inhibition est calculé à partir de la relation suivant :

$$\mu (\%) = \frac{(V - V_i)}{V} \times 100$$

- V : la vitesse de corrosion sans inhibiteur
- $V_i$  : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

# Chapitre IV

## : Résultat et discussion

## Chapitre IV : Résultat et discussion

### V.1.Introduction :

Les taux de corrosion de l'acier immergé dans solution sont déterminés par technique de masse perdue. Les séries d'expériences ci-dessous sont réalisés avec l'addition des inhibiteurs de corrosion dans un but de déterminer la concentration optimale assurant une protection maximale de l'acier.

**Tableau (1) : les valeurs de volumes ajoutent en milieu corrosif en fonction de concentration.**

Concentration (ppm)	Volume(ml)
5	4
10	8
20	16
40	32
60	48
80	64
100	80

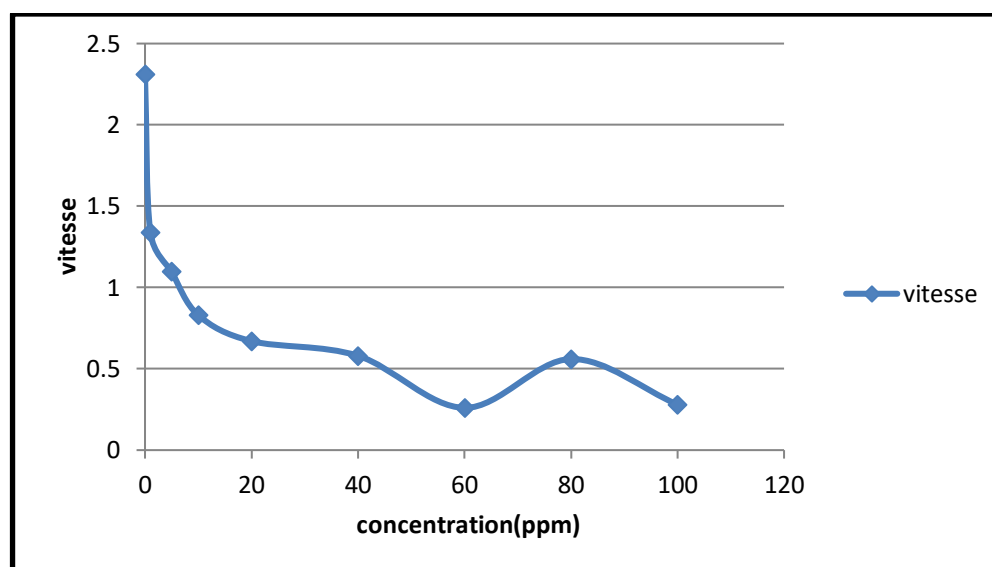
### Résultat:

**Tableau (2): Paramètres relatifs à l'acier X70 en absence et présence d'inhibiteurs.**

C(HCL)	T	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	ΔM	L	H	D	S	V <sub>COR</sub>	V' <sub>COR</sub>	Θ(%)	R
0 PPM	20	46.9087	46.9071	0.0016	5.5	1.9	1.3	40.14	1,99*10 <sup>-6</sup>	2.23	12135.9	0.000001
1PPM	20	50.4247	50.4237	0.001	5.5	1.9	1.4	41.62	1,20*10 <sup>-06</sup>	1.34	0.3816	38.16
5PPM	20	42.1803	42.1795	0.0008	5.4	1.9	1.4	40.96	9,76*10 <sup>-07</sup>	1.09	0.4219	42.19

## Chapitre IV : Résultat et discussion

10 PPM	20	42.6425	42.6419	0.0006	5.5	1.9	1.3	40.14	$7,47 \cdot 10^{-07}$	0.83	0.4717	47.17
20 PPM	20	43.1615	43.1610	0.0005	5.5	1.9	1.4	41.62	$6,00 \cdot 10^{-07}$	0.67	0.6819	68.19
40 PPM	20	39.4419	39.4415	0.0004	5.4	1.8	1.3	38.16	$5,24 \cdot 10^{-07}$	0.58	0.7250	72.50
60 PPM	20	40.8880	40.8878	0.0002	5.5	1.9	1.4	41.62	$2,40 \cdot 10^{-07}$	0.26	0.7916	79.16
80 PPM	20	40.1794	40.1790	0.0004	5.4	1.8	1.4	39.6	$5,05 \cdot 10^{-07}$	0.56	0.8591	85.87
100 PPM	20	38.8688	38.8686	0.0002	5.4	1.9	1.3	39.5	$2,53 \cdot 10^{-07}$	0.28	0.8835	88.35



**Figure N°V-1: évaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des inhibiteurs**

### V.5. Discussion des résultats :

Grâce à la courbe obtenue à partir de la méthode de la perte de masse, nous concluons que:

- nous observons effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion.  
Augmentation de la concentration d'inhibiteur avec diminution de la vitesse de corrosion.

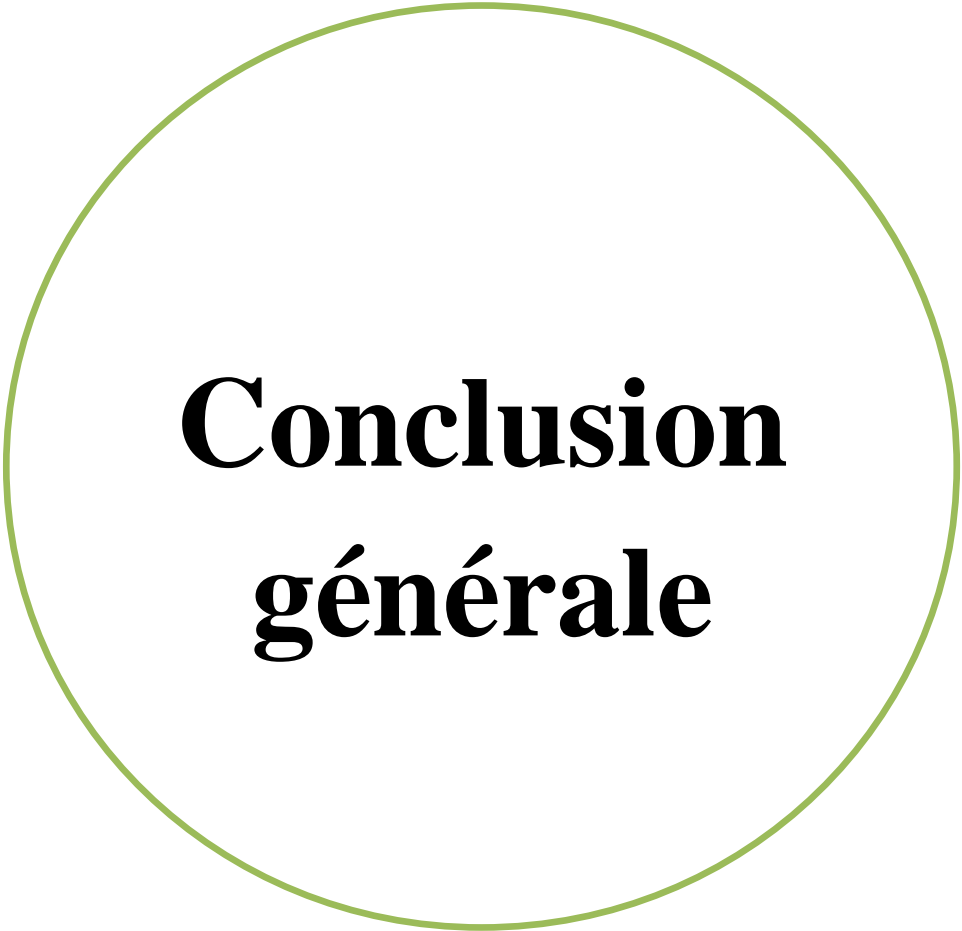
D'après les résultats du tableau, nous remarquons :

- d'évaluation de efficacité inhibitrice on fonction de concentration.

Augmentation de concentration avec augmentation de l'efficacité inhibitrice ,ou la valeur maximale de efficacité égale 88.35% à une concentration 100 ppm.

### V.6. Conclusion :

D'après les résultats obtenus, nous concluons que les inhibiteurs de l'extrait de Calotropis Procera (Krnaka) ont joué un rôle dans la réduction du taux de corrosion de l'acier X70.



**Conclusion  
générale**



## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des extraits de Calotropis Procera (Krnaka). Afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante de Calotropis Procera (Krnaka) sont :

- ❖ Déterminer l'efficacité inhibitrice d'extrait aqueux de la plante vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl.
- ❖ Les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier. (Concentration, temps)
- ❖ Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrie (la perte de masse).
- Cet inhibiteur assure la meilleure protection de l'acier x70 utilisé en milieu acide à concentration optimale 100 ppm.

Cette étude de l'inhibition de corrosion a été réalisée par la méthode de dosage volumétrique.