

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Echahid Hamma Lakhdar
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie des procédés



Mémoire

Pour l'Obtention du diplôme de Master en Génie Chimique

Présentée par : HADJI FATMA

***Calcul de Quelques fonctions Thermodynamiques
D'adsorption d'un inhibiteur de Corrosion de L'acier***

XC70

Soutenu le 26/05/2016

Devant le jury composé de:

<i>M. I. BOUDOUH</i>	<i>President</i>	<i>M.A. A Univ. El-Oued</i>
<i>M. T. LANEZ</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Prof. Univ. El-Oued</i>
<i>M. N. CHABIAA</i>	<i>Examineur</i>	<i>M. A. A Univ. El-Oued</i>

Année universitaire: 2015/2016

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Un grand remerciement à Notre Maître et Encadreur le Professeur *LANEZ TOUHAMI* qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Toute ma reconnaissance et ma gratitude pour votre encadrement, votre aide, vos orientations, et vos conseils très précieux. Merci d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et pour m'avoir encouragé et soutenu toute cette période avec patience et disponibilité. Je vous remercie encore une fois pour la confiance que vous m'avez accordée. Je souhaite beaucoup de bonheur et santé pour vous et pour votre chère famille.

Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'assister à notre soutenance, tout particulièrement: Mr *BOUDOUH* pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement Mr *TELIBA ALI* pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, son esprit volontaire, sa pugnacité à toute épreuve, agrémenté quotidiennement de discussions constructives ont été le moteur de ce travail.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Monsieur Lakhdar *REZZAG BARA* et Mr *MILOUD REZZAG BARA* pour ces encouragements tout au long de l'année du mon projet de fin d'études.

Je suis très reconnaissante envers Mademoiselle *HEMMAMI HADIA* et *HENNI MERIEM* qui, par leurs dynamismes, ses bonnes humeurs et sa gentillesse rendrait presque agréables les tâches dans le laboratoire.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à Melle *KIR IMAN* qui n'a réservé aucun effort pour ce travail.

Enfin, je ne saurais que trop remercier mon époux pour sa patience et ces encouragements, Ma famille, toujours à mes côtés, Et plus que jamais, en l'occurrence à l'heure de la soutenance.

Dédicaces

Je dédie Ce modeste travail,

À ma chère mère,

À la mémoire de mon père,

À mon marie

À mes chères enfants

À ma famille et plus particulièrement, mes sœurs et mes frères tout à son nom

À tous mes chers amis et mes collègues de l'Université de d'EL-OUED.

الملخص

عملنا يتمثل في حساب بعض الوظائف الترموديناميكية لمثبط التآكل على الفولاذ الكربوني XC 70 في وسط حمض الكبريت 0.1 مولار. استعملنا كل من طريقة منحنيات الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية لتحديد سمك مثبط التآكل و اثبات فعاليته في مختلف درجات الحرارة : (20°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 70°C) و في تراكيز مختلفة لمثبط التآكل

و انهينا هذا العمل بتحديد المعايير الترموديناميكية كالانتالبي الحرة و الحرارة و المحتوى الحراري و ذلك بدراسة تأثير درجة الحرارة على تشكل فلم من مثبط التآكل من خلال ظاهرة الامتزاز على سطح الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: الوظائف الترموديناميكية؛ التآكل؛ المثبط؛ الفولاذ الكربوني، الامتزاز مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

RESUME

Le travail a pour but de déterminer les fonctions thermodynamiques de la dissolution de l'acier XC 70 dans un milieu corrosif et les fonctions thermodynamiques d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion sur la surface du même acier. Ces fonctions sont : l'enthalpie standard d'adsorption, l'enthalpie libre standard d'adsorption, l'enthalpie libre d'activation, et l'entropie d'activation.

Les techniques utilisées sont la mesure du courant de corrosion est la résistance de transfert des charges à différentes températures inférieures à 100°C .

MOTS CLES: Les fonctions thermodynamiques; inhibiteur de corrosion, l'acier XC70, L'adsorption, spectroscopie d'impédance.

Liste des figures et des tableaux

Liste de figures

Chapitre –I-

Etude bibliographique

Figure I.1. Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.	3
Figure I.2 : Corrosion uniforme et corrosion localisée.	5
Figure I.3: Corrosion galvanique.	5
Figure I.4: Corrosion par piqûres.	6
Figure I.5: Corrosion cavernueuse d'un acier allié sous un joint.	6
Figure I.6: Types de corrosion sélective.	7
Figure I. 7: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau	7
Figure I.8: Courbe Log i en fonction de potentiel E et droite de Tafel (Échelle semi-Log).	9
Figure I. 9: Schéma d'une fonction de transfert.	14
Figure I.10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	14
Figure I.11: (1); Diagramme d'impédance correspondant.	15
(2); Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge.	
Figure I.12: Diagramme vectorielle de l'impédance $\bar{Z}$	16
Figure I.13: Diagramme E-PH du Fer à ($T = 25\text{ C}$).	21
Figure I.14: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	28

Chapitre -II-

Résultats et Discussions

Figure II.1: Photos de l'électrode d'acier XC70.	29
Figure II.2: Dispositif d'un système électrochimique.	31
Figure II.3: Cellule électrochimique à trois électrodes.	31
Figure II.4: Electrode de travail.	32
Figure II.5: Electrode de référence.	32
Figure II.6: Electrode d'auxiliaire.	33
Figure II.7: Courbe de stabilité de l'acier XC 70 dans 0,1 M de H_2SO_4 .	34
Figure II.8: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de A 0 PPM.	35
Figure II.9: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de A 5 PPM.	36

Figure II.10: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ à 10 PPM.	37
Figure II.11: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de a 20 PPM.	38
Figure II.12: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(z \text{ réel})$ de a 50 ppm.	39
Figure II.13: Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à Différentes température circuit ouvert à milieu Acide Sulfurique 0,1 M. à 100 ppm.	40
Figure II.14 Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion.	41
Figure II.17: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ A ($T = 323 \text{ K}$)	43
Figure II.18: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ A ($T = 333 \text{ K}$)	43
Figure II.19: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ T = 293 K	43
Figure II.20: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ T = 243 K	43
Figure II.21: Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M. à 0ppm	49
Figure II.22: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration à 5 PPM.	50
Figure II.23: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de Concentrations à 10 PPM.	50
Figure II.24: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration à 20 PPM.	51
Figure II.25: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration 50 PPM.	52
Figure II.26: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration 100 PPM	53
Figure II.27: Potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion.	55
Figure. II. 28: représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion. Cette allure indique qu'il y a une augmentation de l'épaisseur du couche protectrice sur la surface d'un acier au carbone de type XC70.	58
Figure II.29: Variation de $\text{Log}(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. de concentration à 100 ppm	59
Figure II.30: Variation de $\text{Log}(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour	59

l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. à 50 PPM

Figure II.31: Variation de Log (i_{corr}) en fonction de l'inverse de la température pour **60**
l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. de concentration 20 PPM.

Figure II.32: Variation de courant de corrosion en fonction de 'inverse de la température de **60**
milieu. Pour l'acier XC 70 15 ppm

Figure II.33: Variation de courant de corrosion en fonction d 'inverse de la température de **61**
milieu. Pour l'acier XC 70 10 ppm

Figure II.34 : Variation de courant de corrosion en fonction d'inverse de la température **61**
de milieu. Pour l'acier XC 70 0 ppm

Figure II.35 : Schématisation de l'interface métal/solution **63**

Figure II.36 : Schématisation de l'interface métal/solution. Courbe des variations de **Cinh/** **65**
 θ en fonction de Concentration d'inhibiteur.

Figure II.37 : Schématisation de l'interface métal/solution. **67**

Figure II.38 : Schématisation de l'interface métal/solution. **68**

Figure II.39: Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 313K **68**

Figure II.40 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 323K **69**

Figure II.41 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 33 K. **69**

Figure II.42 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à **70**
 343K.

Liste des tableaux

Chapitre –I-

Etude bibliographique

Tableau I. 1 : Facteurs principaux de la corrosion	4
---	----------

Chapitre -II-

Résultats et Discussions

Tableau II.1: Composition chimique d'acier au carbone XC70.	29
Tableau II 2: Paramètres électrochimiques de la SIE de l'acier XC 70 A 0 PPM .	35
Tableau. II. 3: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70à 5 PPM .	36
Tableau. II. 4: Paramètres électrochimique de la SIEde l'acier XC 70à 10 PPM .	37
Tableau. II. 5: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 20 PPM .	38
Tableau. II. 6: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 7050 ppm	39
Tableau. II. 7: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 100 PPM .	40
Tableau. II. 8: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 0 PPM.	44
Tableau. II. 9: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à5PPM.	44
Tableau. II. 10: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 10PPM.	44
Tableau. II. 11: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 15 PPM.	45
Tableau. II. 12: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 20 ppm	45
Tableau. II. 13: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 50 ppm	45
Tableau. II. 14: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 100 ppm.	46
Tableau. II.15: Calcul de Tafel pour les variations de température de l'acier XC 70 à 0 ppm.	46
Tableau. II. 16: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 5 PPM .	46
Tableau. II. 17: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier à10 PPM .	47
Tableau. II. 18: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier à 15 PPM .	47
Tableau. II. 19: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 20 PPM .	47
Tableau. II. 20: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 50 PPM.	48
Tableau. II. 21: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 100 PPM .	48
Tableau. II. 22: Calcul de Tafel pour les variations de température de l'acier XC 70 à 0 PPM d'inhibiteur.de corrosion.	48
Tableau. II. 23: Calcul de Tafel pour les variations de température de concentration 5 PPM.	49
Tableau. II. 24: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 10 PPM.	51
Tableau. II. 25: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 20 PPM.	52

Tableau. II. 26: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 50 PPM.	53
Tableau. II. 27: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 100 PPM.	54
Tableau. II. 28: Paramètres électrochimiques relatifs à l'acier XC 70 dans un milieu acide sulfurique 0,1 M à différentes températures et concentrations d'inhibiteur.	55
Tableau. II. 29: Les valeurs de l'énergie d'activation déduites d'après les équations linéaires en fonction des concentrations d'inhibiteur	62
Tableau. II. 30: Valeurs de l'enthalpie calculée) à 0 ppm.	63
Tableau. II. 31: Valeur de l'enthalpie calculée) à 5 ppm.	63
Tableau. II. 32: Valeur de l'enthalpie calculée à 10 ppm.	63
Tableau. II. 33: Valeur de l'enthalpie calculée à 20 ppm.	64
Tableau. II. 34: Valeur de l'enthalpie calculée à 50 ppm.	64
Tableau. II. 35: Calcul des fonctions thermodynamiques d'adsorption d'inhibiteur sur l'acier XC 70 dans un milieu aqueux.	70

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
C_{dc}	Capacité de double couche	F/cm
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω/cm^2
E	Potential	V
T	Temperature	K
R	Constants des gaz parfaits	8.32 .J. mol ⁻¹ .K ⁻¹
ΔE	Difference du potential	V
ΔI	Difference du courant	A
R_e	Résistance de l'électrode	Ω/cm^2
T	Temps	S
Z	Impedance	Ω/cm^2
S	Surface exposée	cm ²
E_0	Potential standard	V
f	Fréquence	Hertz
$Re(Z)$	Parties réelle de impedance	Ω/cm^2
$Im(Z)$	Parties imaginaire impedance	Ω/cm^2
ϵ_0	Permittivity du vide	8.85.10 ⁻¹⁴ F.cm ⁻²
ϵ	Permittivity relative du revêtement	F.cm ⁻²
E	Efficacité d'inhibition	%

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
 Chapitre –I- <i>Etude bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages	2
I.2. Facteurs de la corrosion	3
I.3. Différents types de corrosion	4
I.3.1 Corrosion uniforme et corrosion localisée	4
I.3.2. Corrosion galvanique	5
I.3.3. Corrosion par piqûres	5
I.3.4. Corrosion caverneuse	6
I.3.5. Corrosion inter granulaire	6
I.3.6. Corrosion sélective	7
I.3.7. Corrosion érosion	7
I.3.8. Corrosion sous contrainte	7
I.4. Cinétique de la corrosion électrochimique	8
I.4.1. Droites de Tafel	8
I.5. Mesure de la corrosion	9
I.5.1. Méthode par immersion	10
I.5.1.1. Méthode pondérale (perte de poids)	10
I.5.1.2. Méthode analytique	11
I.5.1.2.1. Dosage volumétrique	11
I.5.1.2.2. Méthode ionométrique	12
I.5.2. Méthode électrochimique	12
I.5.2.1. Extrapolation des droites de Tafel	12
I.5.2.2. Résistance électrique de polarisation	13
I.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	13
I.6.1. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	14
I.6.2. Définition de l'impédance	15

I.6.3. Représentation graphique de l'impédance	16
I.6.4. Résistance de la solution	17
I.6.5. La capacité de double couche	17
I.6.6. Résistance de transfert de charges	18
I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion électrochimique	18
I.7.1. Introduction	18
I.7.2. Thermodynamique de la corrosion	18
I.7.3. Diagramme de Pourbaix	19
I.7.4. Protection par inhibition	21
I.7.5. Définition d'inhibition	23
I.7.6. Efficacité d'un inhibiteur	23
I.7.7. Classement des inhibiteurs de corrosion	23
I.7.8. Mécanisme réactionnel mis en jeu	24
I.7.8.1. Adsorption des inhibiteurs organiques	25
I.7.9. Domaine d'application	26
I.8. Isothermes d'adsorption	27
I.9. Action sur les réactions électrochimiques	27

Chapitre -II-

Résultats et Discussions

II.1. Introduction	29
II.2. Electrodes et Electrolytes	29
II. 2.1: Electrodes	29
II.2.1.1. Caractérisation de l'électrode de travail	29
II. 2.1.2. Composition chimique de l'acier	29
II. 2.1.3. Polissage	30
II.2.2. Electrolytes	30
II.2.2.1. Préparation de la solution d'acide sulfurique	30
II.2.2.2. Préparation de la solution d'acide sulfurique avec inhibiteur	30
II.2.3. Montage électrochimique	30
II.2.4. Mesure de potentiel libre	33
II.2.4.1. Courbe de polarisation	33

II.2.4.2. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique	33
II.3. Résultats et discussions	34
II.3.1. L'étude de l'influence de Température	34
II.3.1.1. Calcul de l'impédance électrochimique pour des différentes températures dans un milieu aqueux à différentes concentrations d'inhibiteur :	34
II.4. Analogie électrique de l'interface métal/solution	41
II.4.1. Circuit équivalent	41
II.5. Calcul de Tafel $I = f(E)$ pour des différentes températures des milieux aqueux à différentes concentrations d'inhibiteur	48
II.6. L'étude de l'influence de concentration d'inhibiteur	54
II.7. Mesure de l'épaisseur	57
II-5 Détermination de l'énergie d'activation	61
II.8. Détermination de l'enthalpie	63
II.9. Détermination de taux de recouvrement	64
II.9. 1. L'Effet de la Température	66
II.9. 2. Etude de l'effet de concentration	67
II.10. Interprétation des résultats	72
II.11. Conclusion	74
Conclusion générale	76

Introduction Générale

Introduction générale

Les couts de corrosion représentent 25 % du produit mondial brut. La corrosion ne cause pas seulement la dégradation des matériaux mais elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement.

Les dépenses de la compagnie SONATRACH pour lutter ce phénomène dans les champs pétroliers au sud Algérien sont encore très élevées et dépassent dans certains cas les 40 millions dollars par an.

Les inhibiteurs de corrosion sont les plus utilisés par LA SONATRACH. L'efficacité de ces derniers dépend de plusieurs paramètres entre outre l'adsorption sur la surface métallique à protégé, cette adsorption est gouvernée par les fonctions thermodynamiques d'adsorption.

Notre travail a pour but de déterminer les fonctions thermodynamiques de la dissolution de l'acier XC 70 dans un milieu corrosif et les fonctions thermodynamiques d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion sur la surface du même acier. Ces fonctions sont : l'enthalpie standard d'adsorption, l'enthalpie libre standard d'adsorption, l'enthalpie libre d'activation, et l'entropie d'activation.

Suivant ce qui précède, ce mémoire est composé de deux chapitres:

- Un premier chapitre qui est consacré aux définitions et notions de bases, qui sont présentées sous forme des généralités.
- Un deuxième chapitre, qui sera le cœur de notre travail, où les techniques électrochimiques seront appliquées pour étudier le phénomène de corrosion.
- Ensuite une conclusion clôture notre travail.

Chapitre -I-

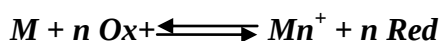
Etude Bibliographique

Etude bibliographique

I.1.Généralités sur la corrosion des métaux et alliages :

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications dans ces conditions, le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects (chimique,électrochimique ou bactérienne) et des morphologies (uniforme, localisée, etc.) très variés du latin corrodere, qui signifie ronger ou attaquer, la corrosion est définie comme étant «L'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie » [1]

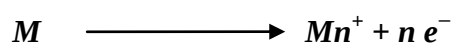
Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Comme l'Or ou le Platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais. Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable [2]. Nous sommes donc en présence d'un phénomène naturel,inévitable si l'on ne met pas en œuvre un minimum de précautions . Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique :Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interrassiale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène ,acides...) Cette réaction s'écrit :



où: **M** : désigne le métal ; **Mn⁺** : l'ion correspondant ;

Red désigne l'espèce réduite ; **Ox⁺** : l'oxydant associé.

Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique :La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutre ou basiques).

Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique: le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre). le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface d'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration [3].

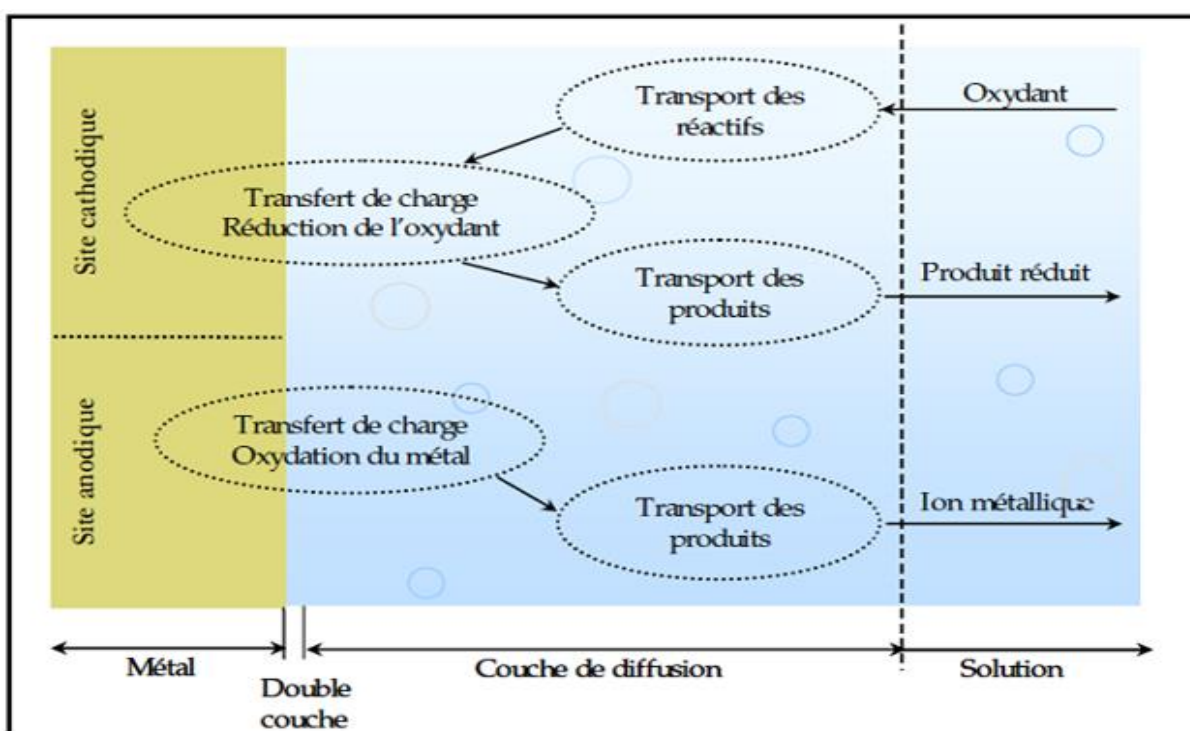


Figure I.1. Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I.2. Facteurs de la corrosion:

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I. 1 : Facteurs principaux de la corrosion [3].

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
▪ Concentration du réactif. ▪ Teneur en oxygène. ▪ pH du milieu. ▪ Température. ▪ Pression.	▪ Composition de l'alliage. ▪ Procédés d'élaboration. ▪ Impuretés. ▪ Traitement thermique. ▪ Traitement mécanique.	▪ Etat de surface. ▪ Forme des pièces. ▪ Emploi d'inhibiteur. ▪ Procédés d'assemblage.	▪ Vieillessement. ▪ Tensions mécaniques. ▪ Modification des revêtements protecteurs.

I.3. Différents types de corrosion:

L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminant les types et les formes de corrosion. On peut alors distinguer les types de corrosion suivants :

I.3.1 Corrosion uniforme et corrosion localisée:

La figure I.2 représente une réaction relativement uniforme sur toute la surface du métal. On ne distingue pas, les lieux cathodiques et des lieux anodiques. Toute la surface du métal est simultanément cathode et anode, ce type, est appelé corrosion uniforme.

La corrosion localisée est une corrosion qui se déroule dans un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

Pratiquement, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [1].

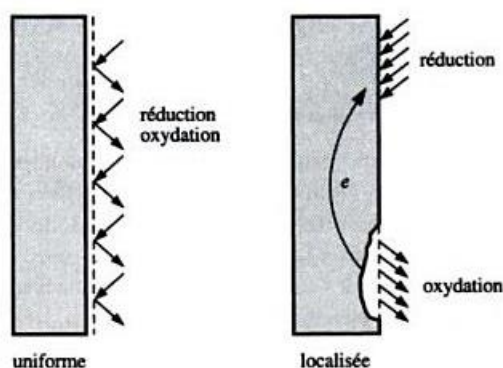


Figure I.2 : Corrosion uniforme et corrosion localisée [3].

I.3.2. Corrosion galvanique:

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte, c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier- laiton, assemblage soudés de différentes natures...).

La figure(I.3) montre un schéma expliquant la corrosion galvanique [4].

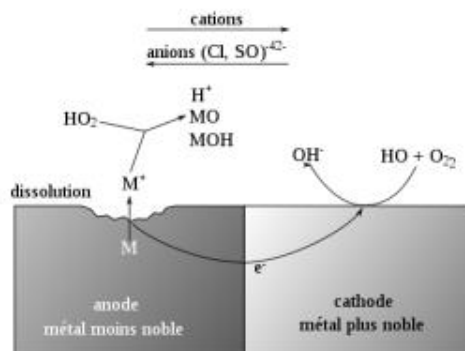


Figure I.3:Corrosion galvanique [3].

I.3.3. Corrosion par piqûres:

La corrosion par piqûres peut se produire en tout point de la surface d'un acier inoxydable exposée à un milieu chloruré. Elle se caractérise par une dissolution très localisée et très rapide de zones de petites dimensions dépassant rarement 1 à 2 mm. La piqûre peut se produire à température ambiante, mais les risques sont très nettement accrus par une augmentation de température. Ils sont aussi accrus par une augmentation de la teneur en ions Cl^- , par un mauvais état de surface (rayure, amorce d'arc lors du

soudage,...etc.). La présence d'oxygène accroît également les risques de piqûres. La figure (I.4) suivante représente un schéma expliquant la corrosion par piqûres [5].

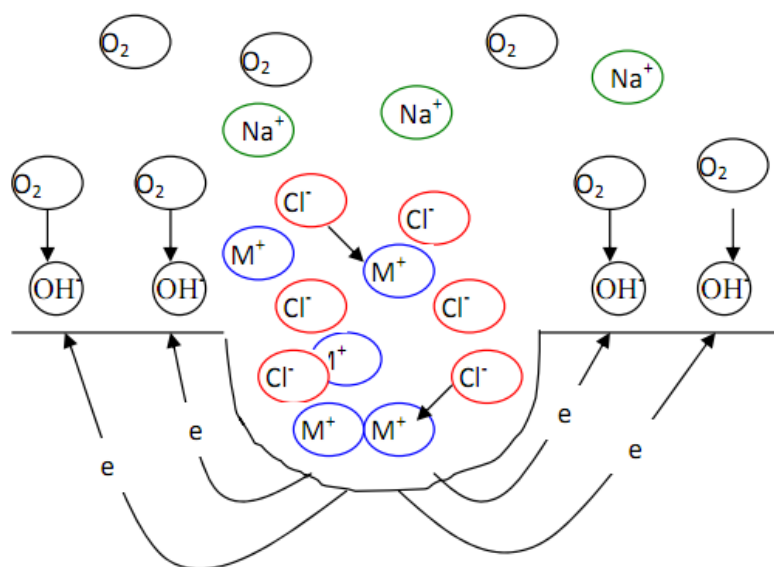


Figure I.4: Corrosion par piqûres [6]

I.3.4. Corrosion caverneuse:

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [3].



Figure I.5: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [7].

I.3.5. Corrosion inter granulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [3].

I.3.6. Corrosion sélective:

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [3].

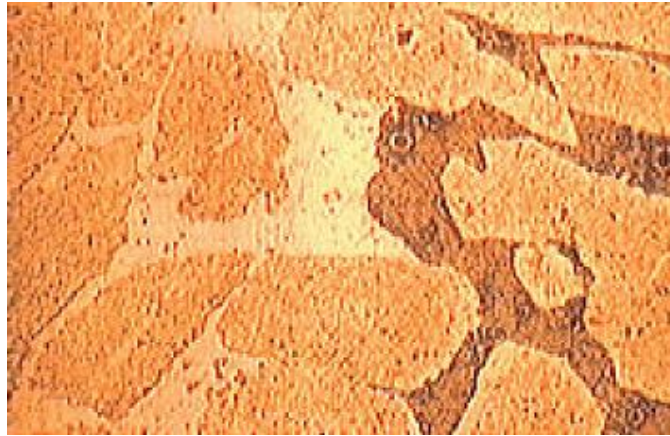


Figure I.6: Types de corrosion sélective [7].

I.3.7. Corrosion érosion:

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [3].



Figure I. 7: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [7].

I.3.8. Corrosion sous contrainte:

Par définition, la corrosion sous contrainte est une fissuration du métal, que résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [3].

I.4. Cinétique de la corrosion électrochimique:

La vitesse d'une réaction de corrosion électrochimique est définie par le nombre d'électrons échangés par unité de temps ou le nombre de coulombs de charges électriques qui circulent par unité de temps. Donc on peut dire que cette vitesse est égale à l'intensité du courant électrique qui circule dans le circuit d'électrolyse et qui est le même à tout instant en tous points du circuit [9].

C'est donc une grandeur mesurable, le nombre d'électrons échangés étant proportionnel à la place de l'intensité ; la densité de courant électrique i par rapport à l'intensité I à la surface S d'électrode ($I = i/S$) [9].

On est ainsi amené à caractériser les réactions de corrosion électrochimiques pouvant se produire avec un système donné par la relation entre l'intensité du courant électrique (ou la densité du courant) et le potentiel par une courbe dite courbe intensité-potentielle $I=f(E)$. Au laboratoire, on peut tracer des courbes «potentiel-densité du courant » à l'aide d'un appareillage approprié (potentiostat). La courbe potentiel-densité du courant, appelée courbe globale, intègre les phénomènes cathodiques et anodiques et représente l'effet global qui est la somme algébrique des courbes élémentaires [9].

I.4.1. Droites de Tafel:

La détermination du courant électrique de corrosion est possible moyennant un certain nombre d'hypothèses dites hypothèse de Tafel, dans le cas de corrosion uniforme:

- ✓ La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode.
- ✓ Les micro-anodes sont le siège d'une seule surface d'électrode (cm^2).
- ✓ Les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation, c'est à dire que les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions d'exponentielles [10].

La cinétique de ces réactions obéit alors à la loi de Tafel :

$$\eta_{\text{a}} = a + b \log i \quad (\text{I. 1})$$

Avec:

η : la surtension.

a et b: constantes dépendantes du système métal/électrolyte.

i: la densité du courant.

En prenant les résultats obtenus dans le paragraphe précédent mais en adoptant un système de coordonnées semi-logarithmiques pour représentation graphique des courbes:

- ✓ Ordonnées algébriques pour les potentiels.
- ✓ Abscisses logarithmiques pour les densités de courant.

La figure(I.8) représente la polarisation logarithmique du métal dans une solution acide [10].

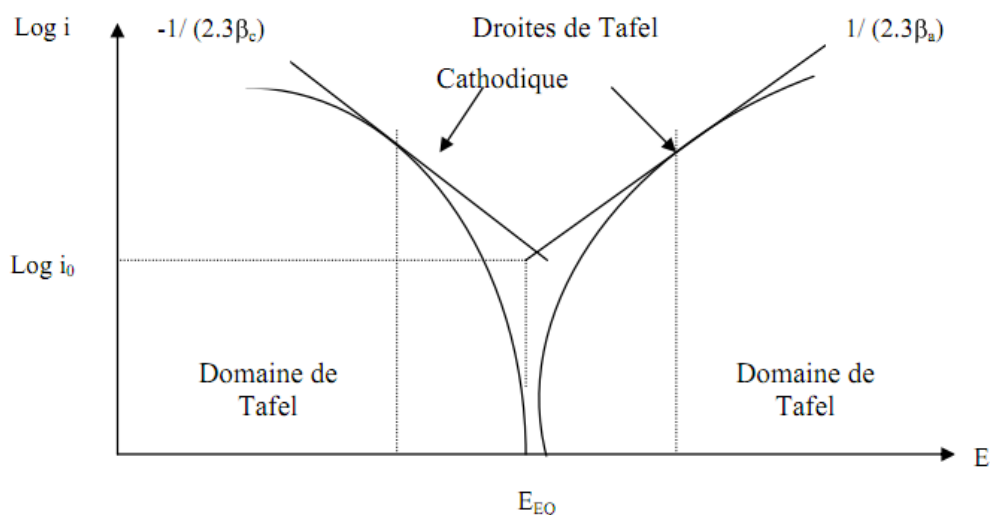


Figure I.8: Courbe Log i en fonction de potentiel E et droite de Tafel (Échelle semi-Log) [7].

I.5. Mesure de la corrosion:

Pour toutes les réactions électrochimiques, la cinétique d'une réaction de corrosion peut être contrôlée, voire limitée par la vitesse d'une des étapes réactionnelles.

- ❖ Corrosion contrôlée par le transfert de charge (électrons) à l'interface métal/solution. C'est le cas par exemple l'électrode du fer se corrodant dans un milieu acide.

- ❖ Corrosion limitée par le transfert de matière (l'oxydant). C'est le cas de l'acier se corrodant dans un milieu aqueux neutre et aéré [7].

Pour déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide, Il existe deux types de méthodes expérimentales [7] :

- Méthode par immersion.
- Méthode électrochimique.

I.5.1. Méthode par immersion:

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée, l'analyse de la solution; mesure de volume d'oxygène consommé ou le volume d'hydrogène produit [11].

I.5.1.1. Méthode pondérale (perte de poids):

L'échantillon placé sur un support non métallique, pesé au préalable (P_1), puis plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante. Après une certaine période d'exposition bien définie, l'échantillon est retiré puis nettoyé afin d'éliminer les produits de corrosion. Une fois l'échantillon est bien nettoyé et pesé (P_2), on procède à la mesure de la perte du poids (m) de l'échantillon qui est égale à : $m = P_1 - P_2$ [11].

Le taux de corrosion (vitesse de corrosion) se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps. Ce taux s'exprime par la relation suivante [11]:

$$V_{corr} = 534 * \frac{m}{D.t.A} \quad (I.2)$$

Avec :

V_{corr} : la vitesse de corrosion en [cm^2/Y].

m : les pertes de masse en [mg].

A : la surface de l'électrode en [cm^2].

D : la densité de l'acier en [g/cm^3].

t : le temps d'exposition en heure [11].

Parmi les avantages de la méthode pondérale, on cite:

- ❖ Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- ❖ Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- ❖ Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers L'analyse de ses produits de corrosion [5].

Pour ses inconvénients, on trouve:

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation [3].

I.5.1.2. Méthode analytique:

La méthode analytique est basée sur la détermination de la concentration du métal dans le milieu corrosif selon un processus analytique, cette concentration est déterminée soit par un dosage volumétrique ou ionométrique [5].

I.5.1.2.1. Dosage volumétrique:

La méthode de dosage volumétrique est basée sur la détermination de la masse de métal dissoute dans le milieu corrosif par dosage avec une solution donnée, les avantages de cette méthode sont:

- ♣ Elle donne des résultats précis.
- ♣ Elle utilise un seul récipient pour le milieu corrosif et un seul échantillon métallique [5].

Tandis que, leurs inconvénients sont :

- ❖ Elle exige aussi un temps considérable long pour avoir une différent de concentration entre deux prélèvements successifs de milieu corrosif.
- ❖ Risque d'interface lorsque le milieu corrosif contient beaucoup des ions (cas d'eau salée)[5].

I.5.1.2.2. Méthode ionométrique:

De même que la méthode de dosage volumétrique, la concentration du métal qui passe dans le milieu corrosif est déterminée selon la méthode ionométrique par l'analyse d'un échantillon prélevé du milieu corrosif par ionométrique. Les désavantages de la méthode ionométrique:

- ❖ Elle exige un temps considérable pour que la concentration des espèces qui passent en solution être mesurable.
- ❖ Elle utilise pour deux ou trois ions une seule électrode; il y a toujours le risque d'interface.
- ❖ Les électrodes utilisées pour cette méthode sont coûteuses[12].

I.5.2.Méthode électrochimique:

Les méthodes précédentes, par fois dite "méthodes classiques" ne donnent aucune indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent extrêmement long dans des milieux peu corrosifs. Contrairement, les méthodes électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Dans le cas des réactions qui sont contrôlées par des réactions de transfert de charges, on distingue deux méthodes expérimentales:

- ◆ L'extrapolation des droites de Tafel.
- ◆ Mesure de la résistance de polarisation[7].

I.5.2.1. Extrapolation des droits de Tafel:

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [11].

L'équation de Butler-Volmer pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit : [8].

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{\alpha}}\right) - i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I.3)$$

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel, fournit alors la valeur de la densité de courant de corrosion i_{corr} . Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive [11].

Par exemple: la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler-Volmer correspond à l'équation suivant [11]:

$$i = -i_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I.4)$$

Au potentiel de corrosion (η), le courant de corrosion vaut $i = i_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nFA} \quad (I.5)$$

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (I.6)$$

A: la surface de l'électrode de travail [cm²].

F:nombrede Faraday=96500coulombs.

n: nombre d'électrons mise en jeux[11].

I.5.2.2. Résistance électrique de polarisation:

Cette technique de résistance électrique de polarisation évite certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

La méthode de la résistance électrique de polarisation est utilisée dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I.3) par leurs développements limités au premier ordre ($e^x = 1 + x$ et $e^{-x} = 1 - x$) [7].

I.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, caractérisation des couches minces, cinétique d'électrode et les batteries [13].

La SIE est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge ...etc.) [13].

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « la boîte » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure I.10). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [14].



Figure I. 9: Schéma d'une fonction de transfert [14].

I.6.1. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique:

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modalisation de potentiel électrique sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel (figure I.10).

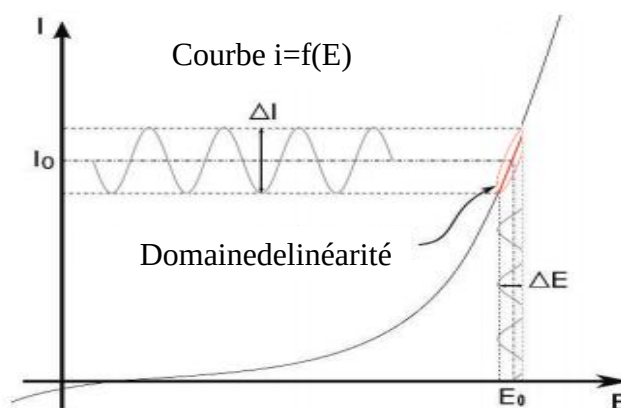


Figure I.10 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14].

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (I.7),

$$E(t) = E_s + \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{I.7})$$

Avec:

$\omega = 2\pi f$: La pulsation en rad/sec

f : La fréquence de perturbation en Hz [13].

I.6.2. Définition de l'impédance:

L'impédance d'un circuit est constituée de résistances électriques, capacités, inductances et définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse.

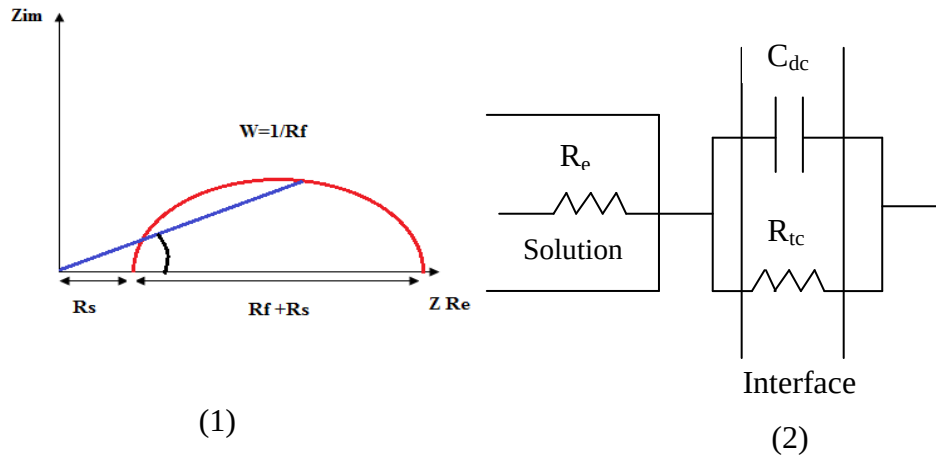


Figure I.11: (1); Diagramme d'impédance correspondant.

(2); Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge.

L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, en calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier(F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [13]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{-j\varphi} \quad (I.8)$$

Dans l'équation (I.8) $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$.

$|Z|$: est le module de l'impédance ($j^2 = -1$)

Et φ : l'angle de déphasage, entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance.

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle (figure I.11) d'une partie réelle et d'une partie imaginaire [15]:

$$\bar{Z} = R + j(X_L - X_C) \quad (I.9)$$

Où :

$Z_{Re} = R$: est la partie réelle de l'impédance.

$Z_{im} = (X_L - X_C)$: est la partie imaginaire de l'impédance.

$X_L = \omega L$: est la réactance inductive dans le cas où le circuit contient une inductance L.

$X_C = -\frac{1}{\omega C}$: est la réactance capacitive dans le cas où le circuit contient une capacité C.

Par exemple dans le cas d'un circuit capacitif RC en série (capacité + résistance):

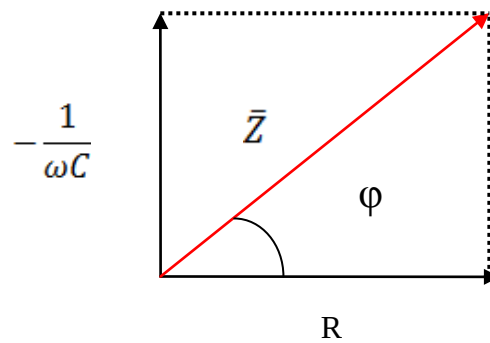


Figure I.12: Diagramme vectorielle de l'impédance $\bar{Z}$ [15].

I.6.3. Représentation graphique de l'impédance:

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique:

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance (Z_{im}) en fonction de la partie réelle d'impédance Z_{Re} pour les différentes fréquences.
2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et le déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique [13].

I.6.4. Résistance de la solution:

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique [14].

La conséquence est la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e , l'impédance de la chute ohmique est [14]:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{I.10})$$

I.6.5. La capacité de double couche:

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation [14]:

$$Z_c(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \quad (\text{I.11})$$

Où :

C : est la capacité de double couche.

ω : La pulsation en $[\text{rad.s}^{-1}]$ (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

j : Facteur de la partie imaginaire avec $j^2 = (-1)$.

I.6.6. Résistance de transfert de charges :

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique I_F au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance R_{tc} est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique I_F par rapport au potentiel (E) [14].

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \quad (I.12)$$

I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion électrochimique:

I.7.1. Introduction:

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution corrosive, il subit soit une corrosion, soit une immunité ou une passivation. Pour bien comprendre laquelle de ces diverses possibilités peuvent se produire, on fait appel à la thermodynamique électrochimique.

I.7.2. Thermodynamique de la corrosion:

Pour qu'un métal soit thermodynamiquement corrodable dans un milieu corrosif donné, il faut qu'il puisse subir une réaction conduisant à une diminution d'énergie libre du système, ainsi la réaction

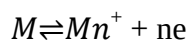


Donc le fer est oxydable à température ambiante. Contrairement l'or ne peut donc pas être attaqué par oxydation à température ordinaire.



La thermodynamique fournit une première règle pour évaluer la résistance à la corrosion des métaux, comme les métaux pour lesquels ΔG est positif sont les métaux nobles [14].

La variation de l'énergie libre qui accompagne la corrosion d'un métal selon la réaction:



S'écrit comme suit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [Mn^+] \quad (I.13)$$

Avec : ΔG la variation de l'enthalpie libre entre les ions métalliques en solution et les atomes métalliques

ΔG^0 la variation de l'enthalpie libre standard, correspond à une activité des ions métalliques en solution égale à l'unité.

R: constante des gaz parfait (8,32 j / mol .K).

T: température en kelvin (298°K dans les conditions standard).

Les variations de l'enthalpie libre et l'enthalpie libre standard sont reliées au potentiel qui prend le métal vis-à-vis à la solution par la relation suivante :

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Portant les relations (I-13) et (I-14) dans (1) on obtient:

$$E = E^0 + RT \ln [Mn^+] \quad (I.14)$$

Avec :

E : potentiel d'équilibre.

E^0 : potentiel standard.

e : nombres d'électrons échangés.

F : faraday (1F=96500 C.mol⁻¹).

L'équation (I4) est appelée relation de Nernst reliant le potentiel du métal à sa concentration. Elle est très utile pour faire l'étude thermodynamique de nombreux systèmes électrochimiques [15].

I.7.3. Diagramme de Pourbaix:

Ce sont des diagrammes d'équilibres électrochimiques qui indiquent, pour différentes conditions de tension d'électrode (potentiel) et de pH, les réactions énergétiquement possibles. Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre.

Avec:

$$E = E_{ap} + 0.059/n \log (ox)/(red) \quad (I.15)$$

$$E_{ap} = E^0 + k \text{ pH} \quad (I.16)$$

K :constant dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction de corrosion.

On peut appliquer ces diagrammes seulement pour les métaux purs, mais pour le même métal, le diagramme peut changer si on ajoute une substance à l'électrolyte considéré. De tels diagrammes indiquent notamment en fonction du pH de la solution, et de la tension d'électrode du métal, les limites thermodynamiques de stabilité du métal vis-à-vis de ces ions, vis-à-vis des ions de l'eau et vis-à-vis des produits de réactions de ces ions .Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différent régions correspondantes aux différentes possibilités de comportement du métal.Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important ; on tient compte de deux oxydes le $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et le $\text{Fe}(\text{OH})_3$.On distingue trois domaines de stabilité.

1. **Corrosion:** celle-ci intervient en milieu acide, le fer étant oxydé en ion Fe^{+3} puis éventuellement en ion $\text{Fe}^{+(3)}$.
2. **Immunité:** s'étend dans tout le domaine de stabilité du métal.
3. **Passivité:** résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice pour des pH intermédiaires [14].

Pour cette raison on superpose sur le diagramme le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

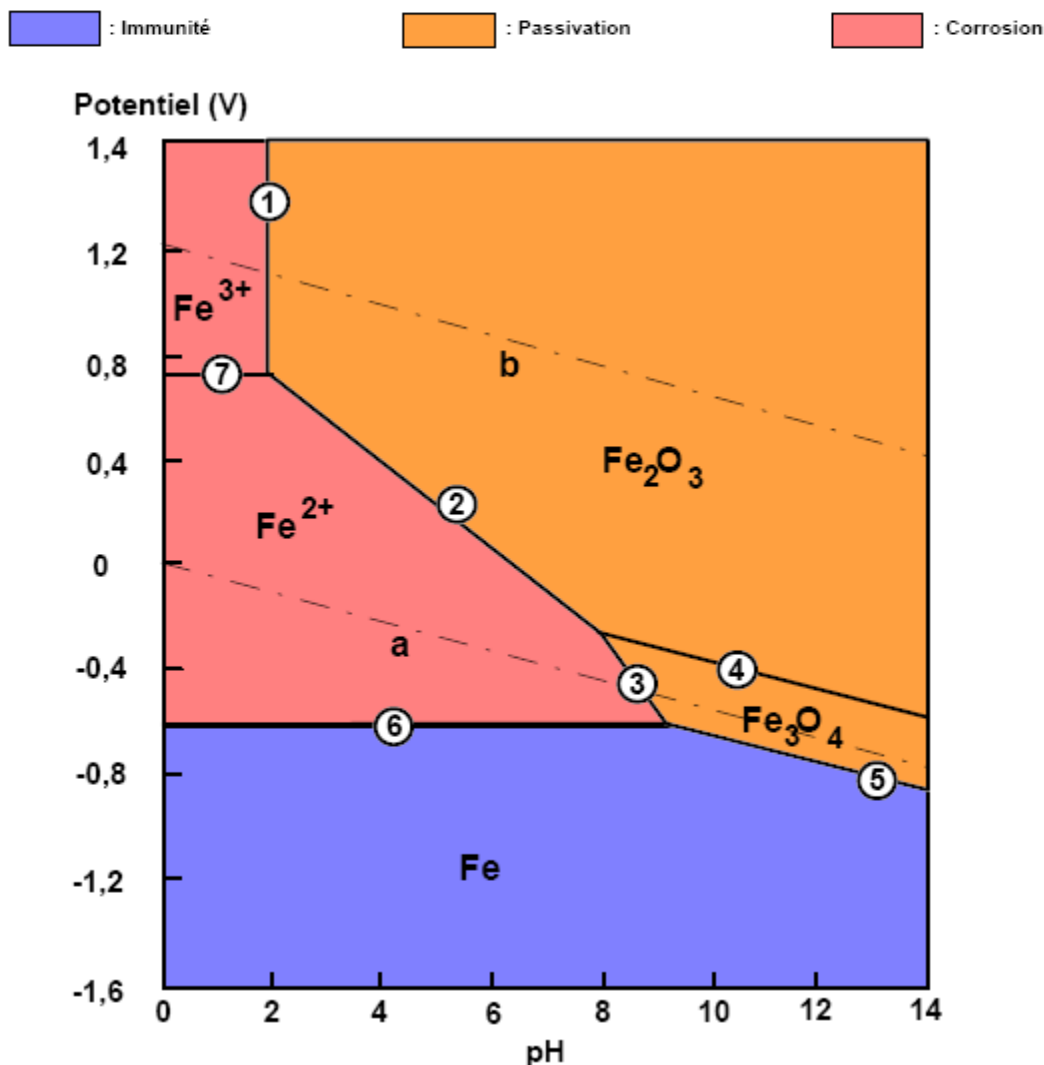


Figure I.13: Diagramme E-PH du Fer à ($T = 25\text{ C}$).

Les travaux de Pourbaix ne peuvent nous donner que des renseignements thermodynamiques sur ces phénomènes et nous ne pouvons avoir aucune donnée sur la cinétique de la corrosion. La relation de Nernst ou plus précisément le potentiel du métal peut renseigner sur la thermodynamique de la réaction de corrosion mais elle ne permet pas de prévoir la cinétique de la réaction de corrosion.

I.7.4. Protection par inhibition :

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact avec ce milieu. Il agit directement sur le mécanisme réactionnel en intervenant dans la région interface métal-solution et modifiant ainsi le courant d'échange, les coefficients de Tafel et les surfaces actives. Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente.

- Soit comme protection temporaire, par exemple pendant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...) Il peut également être combiné à d'autres moyens de protection tels que les peintures, les revêtements métalliques.

Pour être considéré comme bon inhibiteur, un produit doit abaisser la vitesse de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques du métal. De plus il doit être stable en présence des autres constituants du milieu et aux températures d'utilisation. En outre, il doit être efficace à faible concentration et être faiblement toxique. Enfin, il ne doit pas engendrer un surcoût trop important, bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

1. le traitement des eaux notamment dans les chaudières industrielles.
2. l'industrie du pétrole pour sauvegarder les installations de la corrosion.
3. la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide ou le nettoyage des installations.
4. l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

Nous nous intéressons dans notre étude essentiellement à des inhibiteurs organiques. Ce paragraphe a pour objet de rappeler les principaux mécanismes connus des inhibiteurs organiques.

Le mécanisme d'inhibition comprend l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique qui peut être de deux types : électrostatique ou chimique. Dans le cas d'une interaction électrostatique, les liaisons vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur. Pour l'interaction chimique, les liaisons s'effectuent par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent être avancées :

1. un effet de blocage de la surface sans modification des réactions anodiques et cathodiques.
2. un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles de nombreuses molécules organiques peuvent être utilisées comme inhibiteur. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient (la préférence étant donnée aux sous-produits de l'industrie pétrolière). En général, les composés susceptibles de fonctionner comme inhibiteur possèdent un centre actif susceptible d'échanger

des électrons avec le métal. Il contiendra donc un ou plusieurs atomes d'azotes, oxygène, soufre ou phosphore [16], [17].

I.7.5. Définition d'inhibition:

Selon la norme internationale ISO 8044 [1] et la *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) ,un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Une telle définition ne saurait être parfaite; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition à (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs. [6].

I.7.6. Efficacité d'un inhibiteur:

Un inhibiteur est efficace si son degré d'inhibition (rendement d'inhibiteur) qui caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur est maximal [12].

$$R = (V_0 - V)/V_0 \quad (I.17)$$

Où : V_0 et V désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

I.7.7. Classement des inhibiteurs de corrosion :

Il est possible d'effectuer une classification des inhibiteurs en fonction:

- De leur domaine d'application.
 - De la réaction partielle inhibée.
 - Du mécanisme réactionnel mis en jeu.
- **Les inhibiteurs anodiques:** diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés en quantité suffisante, car les surfaces anodiques étant de faibles dimensions vis-à-vis des surfaces cathodiques, la corrosion sera fortement localisée sur les sites non protégés. Des piqûres en résulteront.
 - **Les inhibiteurs cathodiques :** contrairement aux inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques agissent sur les surfaces cathodiques des systèmes de corrosion électrochimique. Ils stoppent le transfert d'électrons et donc à la poursuite

de la corrosion. Toute substance susceptible d'interface avec la réaction de réduction cathodique entre dans cette catégorie.

- **Les inhibiteurs mixtes** : diminuent la densité de courant des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [18].

I.7.8. Mécanisme réactionnel mis en jeu :

On distingue différents modes d'inhibition :

- ✓ Inhibition par adsorption:

Ce sont des substances qui empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur le métal, la corrosion est ralentie suite à cette adsorption. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide, la fixation sur la surface se fait par la fonction active de l'inhibiteur, celui-ci est plus efficace s'il agit par adsorption chimique plutôt que par adsorption physique qui ne met en jeu que des forces électrostatiques faibles.

- ✓ Inhibition par passivation:

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion, ils complètent la couche d'oxyde plus ou moins protectrice formée naturellement sur le métal, ils agissent en s'adsorbant sur les pores de cette couche d'oxyde incomplète et s'y réduisent

- ✓ Inhibition par précipitation:

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus bloquent la dissolution anodique d'inhibition par élimination de l'agent corrosif:

Cette inhibition n'est applicable que dans des systèmes fermés, elle se pratique notamment dans des circuits d'eau chaude fermée des centrales thermiques, une faible quantité d'inhibiteur est ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, afin de supprimer les dernières traces d'oxygène et en empêcher ainsi la corrosion.

I.7.8.1. Adsorption des inhibiteurs organiques:

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

A. L'adsorption physique ou physisorption : conserve l'identité aux molécules adsorbées.

Trois types de forces sont à distinguer :

A.1. Les forces de dispersion (Van der Waals) : toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.

A.2. Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

A.3. Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques). Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal) et de celle de l'inhibiteur [19].

B. La chimisorption : est spécifique pour certains métaux et n'est pas tout à fait réversible. C'est aussi le cas le plus favorable pour l'inhibition. Ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la *figure I.13*



Figure 1.13: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :)

- (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;
 (4) Adsorption en multicouche.

I.7.9. Domaine d'application:

On peut considérer trois domaines d'application:

- En milieu aqueux:

On distingue les inhibiteurs pour milieux acides qui sont employés, par exemple pour éviter une attaque chimique de l'acier lors d'un décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent entre à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

- En milieu organique:

Il est souvent nécessaire d'utiliser de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion comme dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. En effet, ces liquides contiennent souvent de traces d'eau qui peuvent provoquer de la corrosion. Les inhibiteurs utilisés dans les revêtements organiques de types peintures jouent également un rôle important.

- En milieu gazeux:

Les inhibiteurs pour phase gazeux sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage, instruments de précision, composants électroniques. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une tension de vapeur élevée. Ces composés, par exemple certains amines, s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. [20].

I.8. Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [16,17]. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés dont trois sont les plus couramment utilisés, ils s'agit de l'isotherme de Langmuir, isotherme de *Temkin* et celle de *Frumkin*. 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. Rappelons à cet effet que quelque soit le type de mécanisme par lequel agit un inhibiteur, l'efficacité inhibitrice de ce dernier $P(\%)$ (Appelée également pouvoir protecteur).

$$P \% = \frac{I^{\circ}-I}{I^{\circ}} \times 100 \quad (I.18)$$

I° et I_{inh} représentent respectivement les densités de la courante corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs de ces courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques. C'est l'objet du prochain chapitre

I.9. Action sur les réactions électrochimiques :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). 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), voire les deux Figure (I.-14):

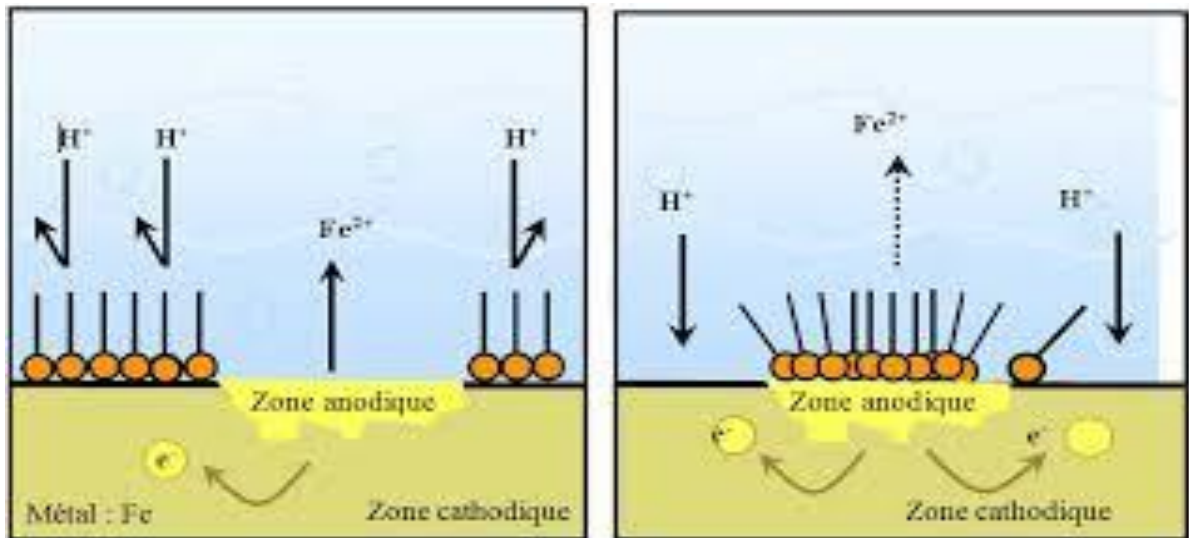


Figure I.14: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Chapitre -II-

Résultats et Discussions

II.1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques et d'analyses, utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectuées, est également donnée.

II.2. Electrodes et Electrolytes:

II. 2.1: Electrodes:

II.2.1.1. Caractérisation de l'électrode de travail:

Les échantillons destinés pour les tests électrochimiques, des cylindres préparés de l'acier XC70, du fournisseur japonais Sumitomo Métal.

II. 2.1.2. Composition chimique de l'acier :

Tableau II.1: Composition chimique d'acier au carbone XC70.

<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Al</i>
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
<i>Cu</i>	<i>Nb</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>				
0.010	0.067	0.019	0.014	97.77				

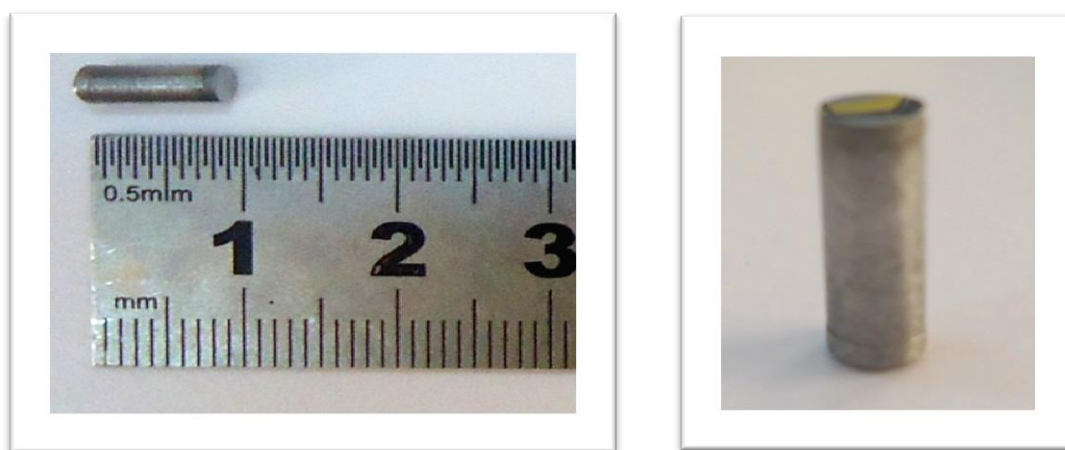


Figure II.1: Photos de l'électrode d'acier XC70.

II. 2.1.3. Polissage:

Un prétraitement indispensable de la surface de l'électrode de travail doit être fait avant chaque expérience électrochimique. L'électrode de travail doit être polie par un papier abrasif. Le papier abrasif utilisé à une finesse de 400, 600 ,800 et 1000 en fin 4000 μm . En même temps un jet d'eau assure le refroidissement de l'acier pour éviter de gâcher la surface de l'électrode. Après le lavage à l'eau, l'échantillon d'acier est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air.

II.2.2. Electrolytes:

II.2.2.1. Préparation de la solution d'acide sulfurique:

Le milieu corrosif utilisé est constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à la concentration 0.1 mol/l, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (1.84 densité et 96 - 98 % pureté).

II.2.2.2. Préparation de la solution d'acide sulfurique avec inhibiteur:

L'inhibiteur étudié fourni par la SONATRACH ., C'est un inhibiteur de corrosion le nom commercial est le : **FQS 2001**.

II.2.3. Montage électrochimique:

L'étude électrochimique du comportement d'acier au milieu corrosif est basée sur les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ et le droite de Tafel. le dispositif expérimental utilisé constitué est d'un potentiostat-galvanostat de type PGZ 301 (marque Radiomètre) et un microordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER, et d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes (Electrode de travail; Electrode de référence; Electrode auxiliaire).

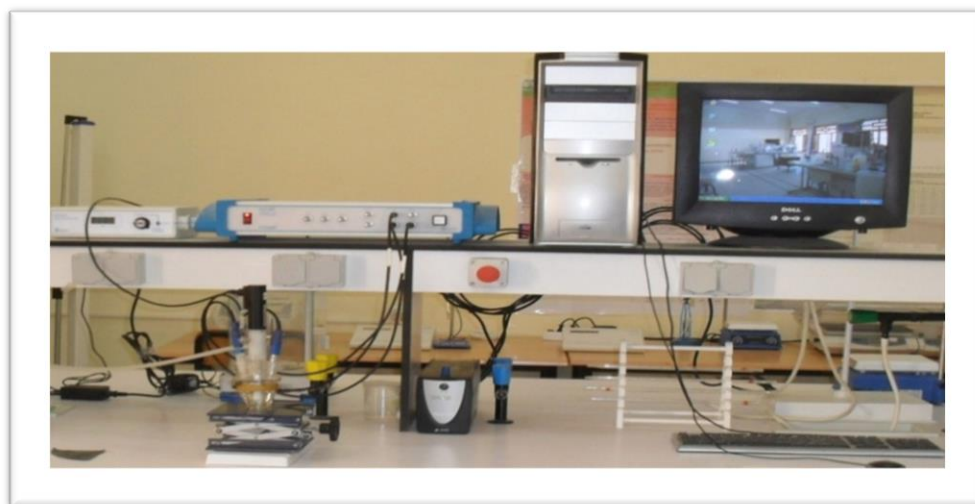


Figure II.2: Dispositif d'un système électrochimique.

- ♣ **Cellule électrochimique :** La figure II.3 montre la cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 30 ml, possède un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui correspond aux conditions standards.

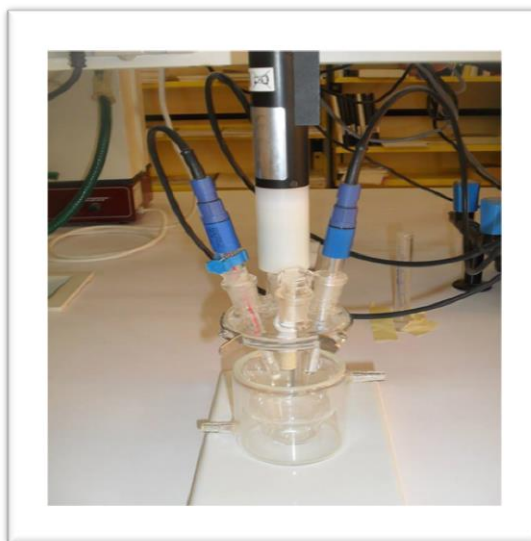


Figure II.3: Cellule électrochimique à trois électrodes

- ♣ **Electrode de travail :** C'est une électrode fabriquée de l'acier XC70 sous forme cylindrique de 1 cm d'axe et d'un diamètre de 3 mm (surface active 0.0981 cm^2).



Figure II.4: *Electrode de travail.*

- ♣ **Electrode de référence :** C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241 mV par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène ENH.



Figure II.5: *Electrode de référence.*

- ♣ **Electrode auxiliaire ou contre électrode :** L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine (surface active 31.4 mm²), dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.



Figure II.6: *Electrode d'auxiliaire.*

II.2.4. Mesure de potentiel libre :

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

II.2.4.1. Courbe de polarisation :

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à $[-700 \text{ mV} \text{ à } -100 \text{ mV}]$, et nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 30 mV/min . Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

II.2.4.2. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique:

D'après plusieurs essais, nous avons opté à un intervalle de fréquence de $[10^5 \text{ Hz}, 10^{-1} \text{ Hz}]$. Cette dernière nous permet d'acquérir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier. On a opté également à : L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV et la précision de balayage est de 5 par décade, pour obtenir des bons résultats de tracé de diagramme.

II.3. Résultats et discussions:

Les résultats obtenus expérimentalement, ainsi que leurs interprétations sont présentés dans ce paragraphe, notons toujours que notre étude est faite pour deux variantes: la température du milieu aqueux et la concentration d'inhibiteur.

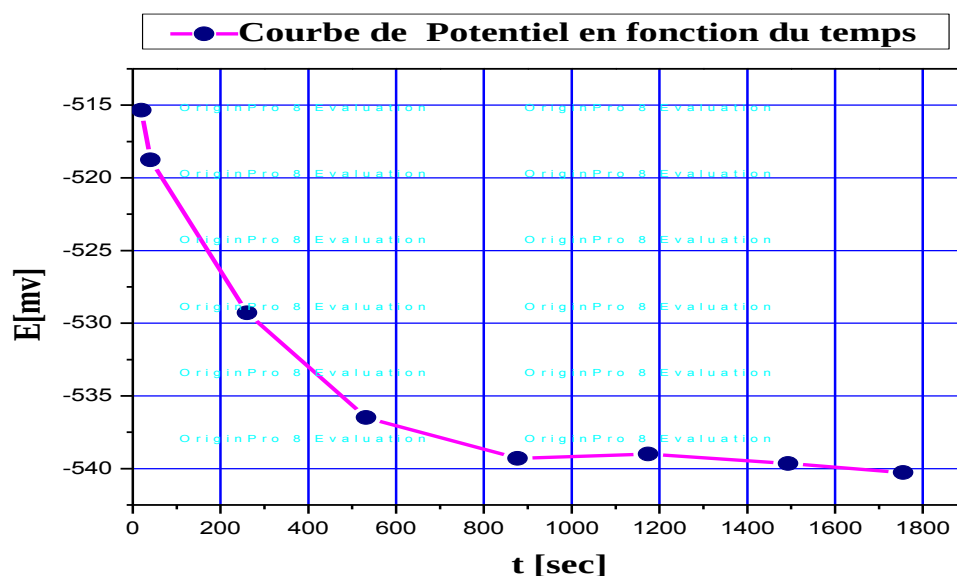


Figure II.7: Courbe de stabilité de l'acier XC 70 dans 0,1 M de H_2SO_4 .

à $T = 293$

D'après la courbe de stabilité de l'acier **XC 70** dans l'acide sulfurique, nous constatons que le potentiel tend vers des faibles valeurs pendant **30 minutes** d'immersion, une valeur quasi stationnaire de l'ordre de **$E = -540$ mV**.

II.3.1. L'étude de l'influence de Température:

II.3.1.1. Calcul de l'impédance électrochimique pour des différentes températures dans un milieu aqueux à différentes concentrations d'inhibiteur :

La courbe de la spectroscopie d'impédance électrochimique figure (II.-8), nous permet de déterminer:

- ✓ La capacité de la double couche électrique;
- ✓ La résistance de transfert de charge R_{tc} ;
- ✓ La résistance électrolytes (la solution) R_s .

Les diagrammes de Nyquist obtenus à des différentes températures et concentration d'inhibiteur sont présentés dans la figure ci-dessous :

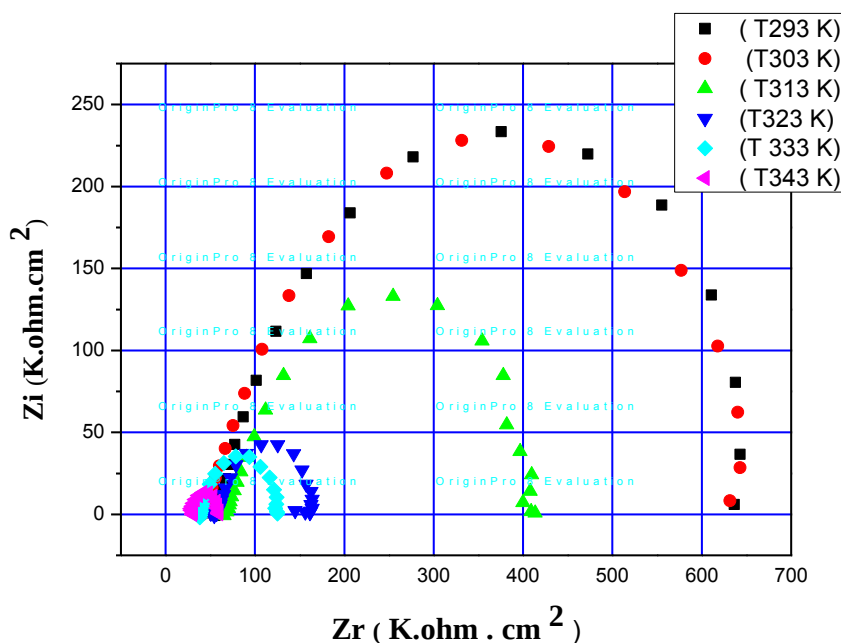


Figure II.8: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de A 0 PPM.

Tableau II 2: Paramètres électrochimiques de la SIE de l'acier XC 70 A 0 PPM .

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
293	30	-518	61.64	600.3	6.627
298	30	-540	48.33	609.7	6.525
303	30	-560	71.91	341.2	7.369
313	30	-558	57.87	106.9	9.407
323	30	-545	39.42	86.44	11.63
333	30	-545.2	39.48	86	11.69
343	30	-525.2	29.64	29.31	34.31

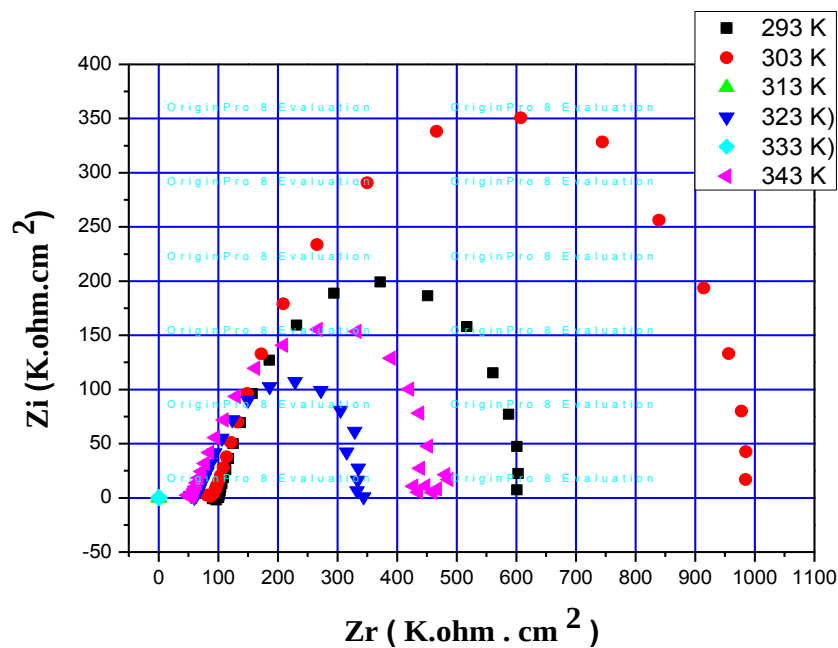


Figure II.9: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de A 5 PPM.

Tableau. II. 3: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 5 PPM .

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
293	30	-528	103	508.6	7.821
303	30	-550	99.74	902.1	7.057
313	30	-557	79.20	1028	3.869
323	30	-553	67.42	276	5.766
333	30	-584	110.8	951	2.644
343	30	-567	62.64	404.3	6.218

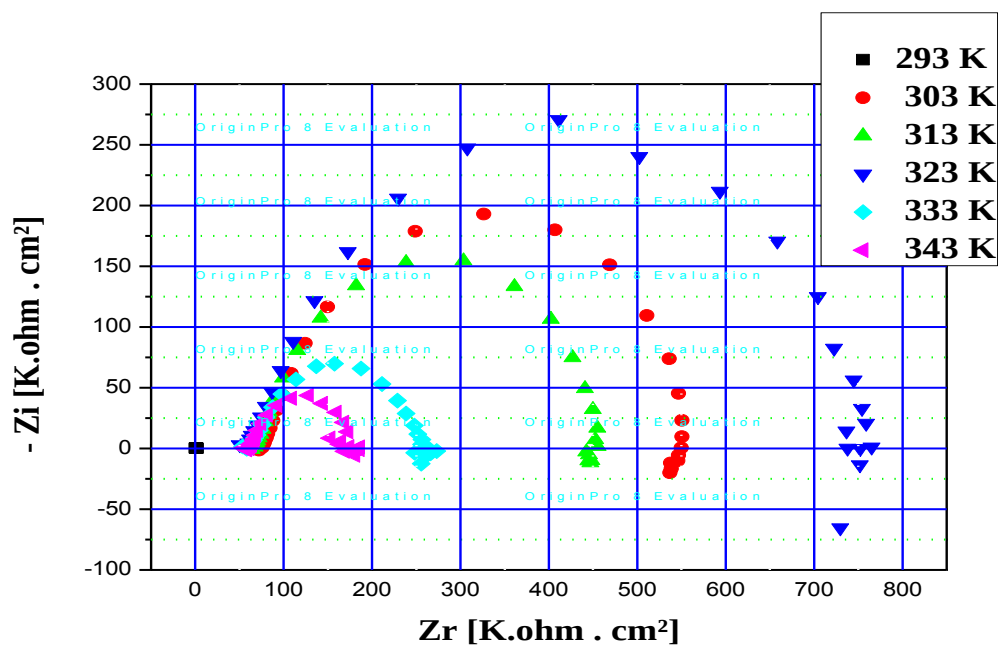


Figure II.10: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ à 10 PPM.

Tableau. II. 4: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 10 PPM .

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
293	30	-550	60.11	2052	4.901
303	30	-550	78.86	480.6	8.277
313	30	-560	69.49	390.1	6.445
323	30	-580	63.76	694.4	3.621
333	30	-567	61.78	195.6	8.133
343	30	-580	62.49	108.1	14.71

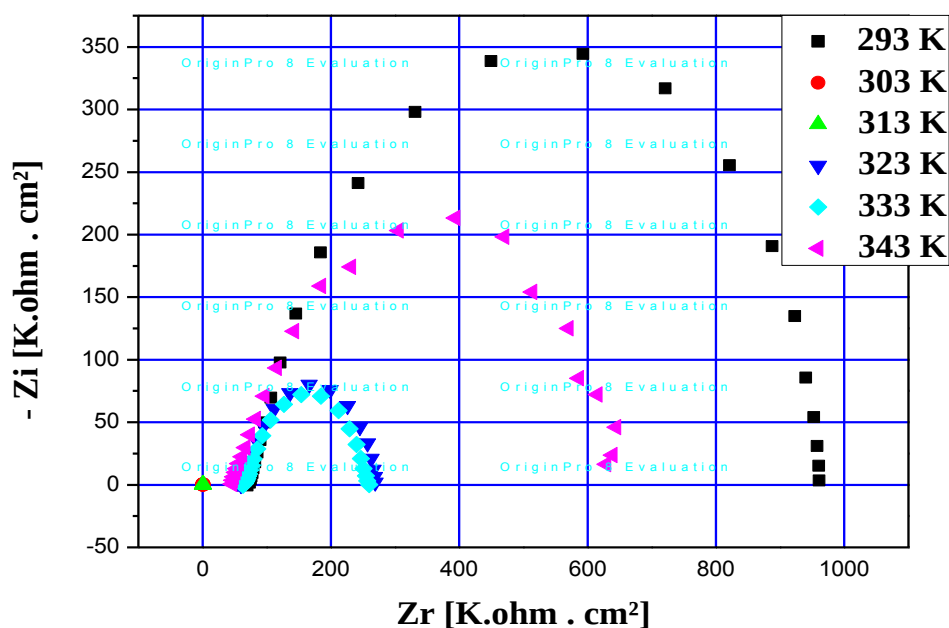


Figure II.11: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(Z_{réel})$ de a 20 PPM.

Tableau. II. 5: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 20 PPM .

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
293	30	-556	77.66	894.8	7.114
303	30	-560	81.61	1085	3.666
313	30	-580	79.25	1247	3.188
323	30	-560	63.77	207	7.688
333	30	-560	66.99	190.6	8.345
343	30	-590	53.40	588.3	2.705

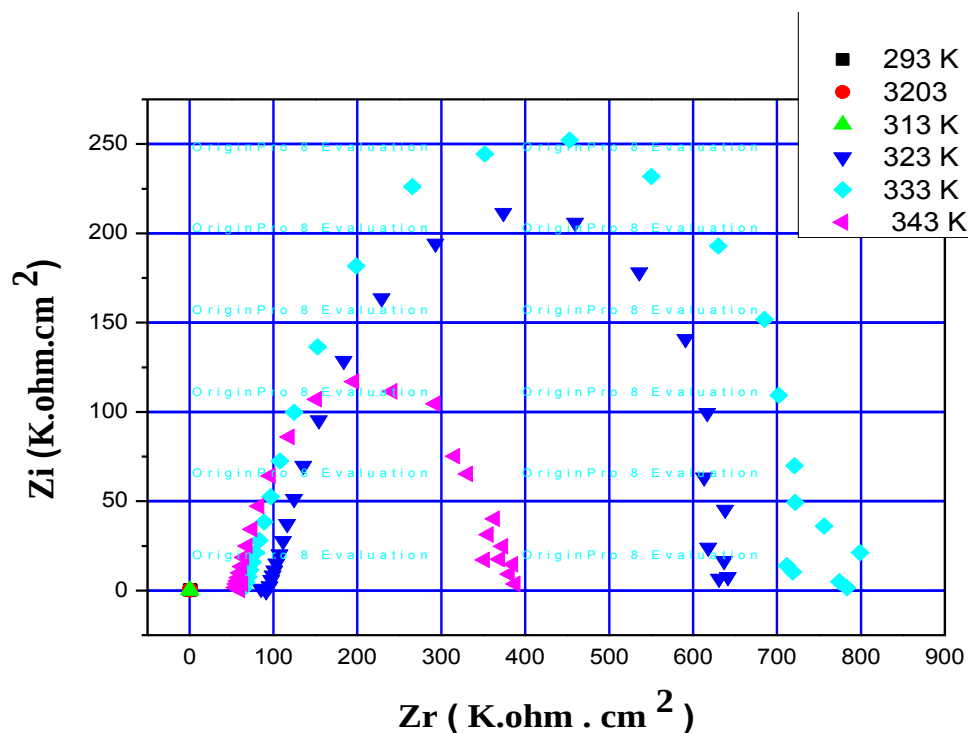


Figure II.12: Courbes d'impédance électrochimique $Z_{im} = f(z \text{ réel})$ de a 50 ppm.

Tableau. II. 6: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 50 ppm

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
293	30	-565	122.7	1724	3.690
303	30	-567	108.9	1231	5.170
313	30	-580	115.6	987.2	4.030
323	30	-581	100.7	544.5	4.617
333	30	-586	70.87	688.1	3.654
343	30	-586	57.20	320.6	4.963

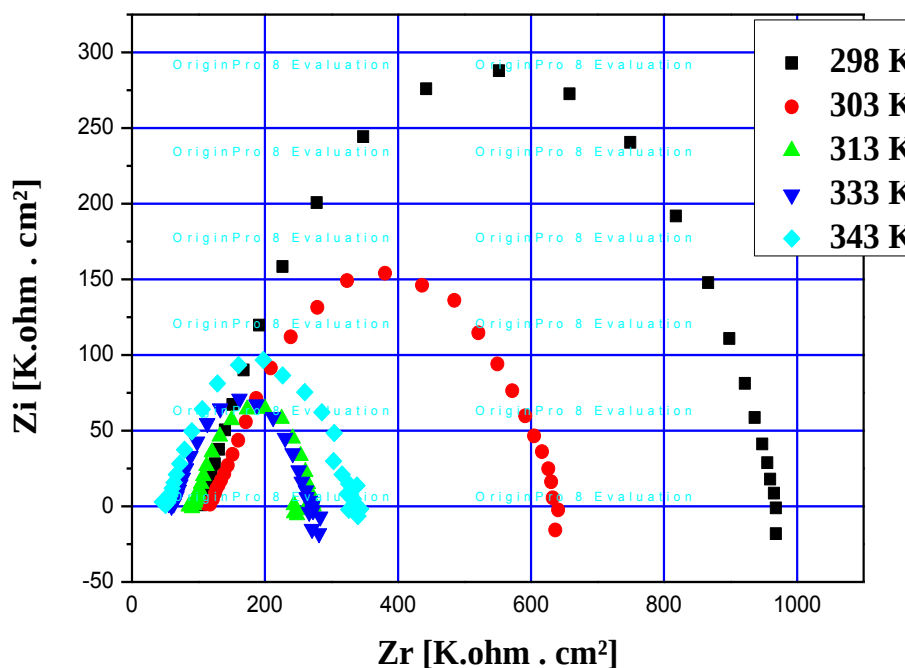


Figure II.13: Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à Différentes température circuit ouvert à milieu Acide Sulfurique 0,1 M. à 100 ppm.

Tableau. II. 7: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 100 PPM .

$T[k]$	$t [min]$	$E[mv]$	$R_s[ohm.cm^{-2}]$	$R_{tc}[ohm.cm^{-2}]$	$C_{dc}[\mu F.cm^{-2}]$
303	30	-545	110	4.637	4.637
313	30	-557	122.7	7.702	7.702
323	30	-550	94.11	8.895	8.895
333	30	-550	62.75	7.786	7.786
343	30	-568	53.20	5.687	5.687

Tous les diagrammes de Nyquist montrent la présence d'un demi-cercle capacitif, la première intersection de ce demi-cercle avec l'axe de Z réel nous donne la résistance de la solution R_s , et la deuxième intersection avec le même axe nous donne la résistance de transfert de charge R_{tc} .

II.4. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Par analogie, le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est composé de l'association de trois capacités électriques en série à savoir : la capacité de l'interface métal/précipité, l'interface précipité/précipité et l'interface précipité/solution. Ces trois capacités sont couplées en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , le tout étant en série avec la résistance de solution R_s . La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

II.4.1. Circuit équivalent :

La figure (II.18) représente le schéma électrique équivalent, la capacité de double couche C_{dc} est couplée en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , la résistance de solution R_s est couplée en série avec les deux éléments précédents.

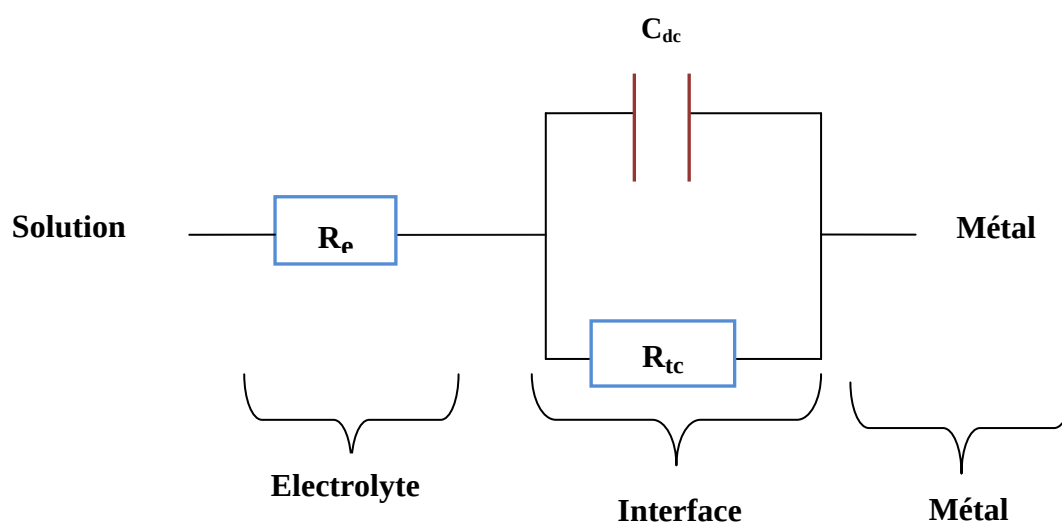


Figure II.14 Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion.

La capacité totale mesurée par l'impédancemétrie électrochimique peut être considéré comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (II.0.1) suivant :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (II.0.1)$$

Avec :

$C_{M/pré}$: La capacité de l'interface métal/précipitées généralement négligeable.

$C_{pré}$: La capacité de la couche du précipité.

C_{dc} : La capacité de l'interface précipité/solution, appelée double couche diélectrique.

D'après la littérature scientifique et d'après les résultats obtenus dans le tableau (II.5), les valeurs de la capacité de la double couche diélectrique C_{dc} , sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité ce qui permet d'écrire :

$$C_{pré} \ll C_{dc} \quad (II.02)$$

D'où cette capacité de la double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (II.10) et on obtient :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (II.03)$$

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous donne l'impédance équivalente du précipité:

$$Z_{im} = R_s + \frac{1}{C\omega} \quad (II.04)$$

Où R_s est la résistance en série avec la capacité, sa valeur d'après le tableau II.5 est très faible, on peut la considérée négligeable.

$$Z_{im} = \frac{1}{C\omega} = \frac{1}{2\pi fC} \quad (II.05)$$

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi f \quad (II.06)$$

La valeur de la capacité totale C est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante :

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (II.08)$$

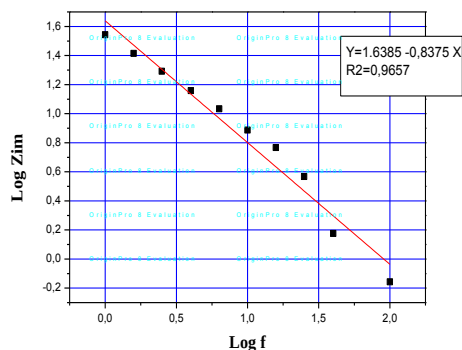


Figure II.15: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ A
($T = 303 \text{ K}$)

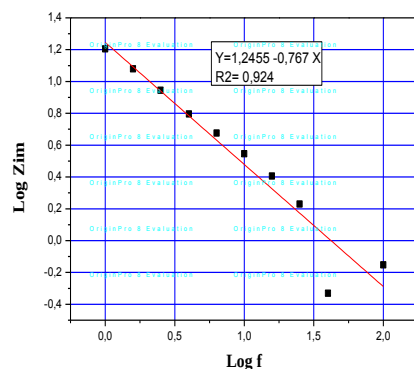


Figure II.16: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ A
($T = 313 \text{ K}$)

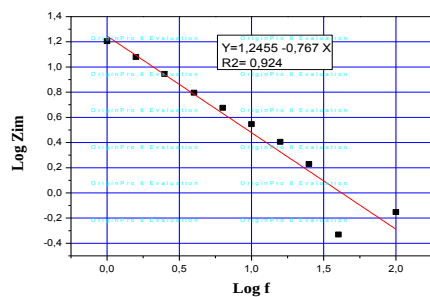


Figure II.17: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$
A ($T = 323 \text{ K}$)

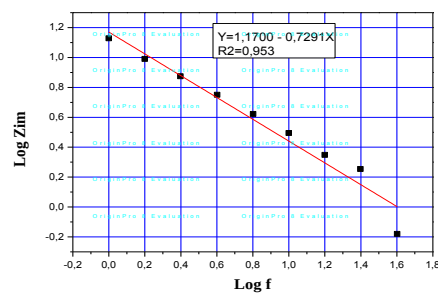


Figure II.18: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ A ($T = 333 \text{ K}$)

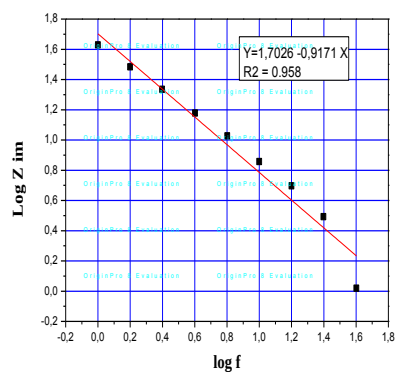


Figure II.19: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ T
 $= 293 \text{ K}$

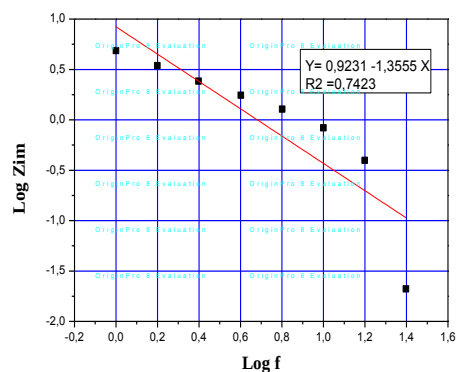


Figure II.20: courbes fitting $Z_{im} = f(\text{frequence})$ T
 $= 343 \text{ K}$

Tableau. II. 8: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 0 PPM.

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = 1.702 - 0.917X$	0.95	0.000310248	2.3	11.277
298	$y = 1.803 - 0.851 X$	0.92	0.000245872	2	14.230
303	$y = 1.656 - 0.752 X$	0.96	0.000344913	6.2	10.144
313	$y = 1.638 - 0.837X$	0.96	0.000359509	2.05	9.732
323	$y = 1.245 - 0.767X$	0.92	0.000888606	1.09	3.937
333	$y = 1.17 - 0.729X$	0.95	0.001056111	4.74	3.313
343	$y = 0.923 - 1.355X$	0.74	0.001865131	1.06	1.876

Tableau. II. 9: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 5PPM.

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = - 1.198 x + 1.77$	0.75	0.000262246	2.3	13.342
298	$y = -0.911 - 0.677 X$	0.98	0.127265112	2	0.027
303	$y = - 0.737 x + 1.75$	0.93	0.000275873	6.2	12.683
313	$y = - 0.562 x + 1.89$	0.98	0.000199393	2.05	17.547
323	$y = - 0.757 x + 1.85$	0.82	0.000408987	1.09	8.555
333	$y = - 0.850 x + 2.053$	0.97	0.000138264	4.74	25.305
343	$y = - 0.798 x + 1.713$	0.84	0.000302489	1.06	11.567

Tableau. II. 10: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 10PPM.

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = 1.84 - 0.733x$	0.92	0.000225792	2.3	15.496
298	$y = 2.178 - 0.694x$	0.99	0.000103683	2.3	33.745
303	$y = 2.178 - 0.694x$	0.99	0.000403375	6.2	8.674
313	$y = 1.588 - 0.883x$	0.95	0.000483848	2.05	7.231
323	$y = 1.509 - 0.747x$	0.96	0.000219134	1.09	15.966
333	$y = 1.853 - 0.752x$	0.93	0.000581714	4.74	6.015
343	$y = 1.429 - 0.6439x$	0.96	0.001302295	1.06	2.687

Tableau. II. 11: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 15 PPM.

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = 1.897 - 0.77x$	0.95	0.00019802	2.3	17.669
298	$y = 1.744 - 0.846x$	0.81	0.00028165	2.3	12.422
303	$y = 1.744 - 0.846x$	0.81	0.000100626	6.2	34,770
313	$y = 2.191 - 0.717x$	0.99	0.00023052	2.05	15.178
323	$y = 1.831 - 0.610x$	0.97	0.000187374	1.09	18.673
333	$y = 1.921 - 0.588x$	0.98	0.000428262	4.74	8.170

Tableau. II. 12: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 20 ppm

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = 1.739 - 0.823x$	0,96	0.000284911	2.3	12.280
298	$y = 1.867 - 0.768x$	0.93	0.000212182	2	16.490
303	$y = 1.867 - 0.768x$	0.98	0.000128739	6.2	27.177
313	$y = 2.084 - 0.701x$	0.97	0.000183954	2.05	19.020
323	$y = 1.929 - 0.678x$	0.96	0.000613351	1.09	5.704
333	$y = 1.406 - 0.6517x$	0.94	0.000760693	4.74	4.599
343	$y = 1.3125 - 0.6251x$	0.86	0.000163572	1.06	21.390

Tableau. II. 13: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 50 ppm

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
293	$y = 2.049 - 0.8641x$	0.92	0.000139543	2.3	25.073
303	$y = 1.948 - 0.884x$	0.88	0.00017608	6.2	19.870
313	$y = 2,073 - 0,996x$	0.86	0.000132041	2.05	26.497
323	$y = 1.794 - 0.828x$	0.96	0.000251021	1.09	13.938
333	$y = 1.915 - 0.7928x$	0.92	0.000189981	4.74	18.416
343	$y = 1.59 - 0.700x$	0.8	0.000401522	1.06	8.713

Tableau. II. 14: Paramètres extraits du fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ à 100 ppm.

<i>T [K]</i>	<i>Equation</i>	<i>R²</i>	<i>C [F]</i>	<i>E %</i>	<i>d [pm]</i>
303	$y = 1,962 - 0,887x$	0,91	0,000170494	6.2	20,521
313	$y = 1,7525 - 0,719x$	0,90	0,000276191	2.05	12,668
323	$y = 1,363 - 0,740x$	0,91	0,000677188	1.09	5,167
333	$y = 1,495 - 0,805x$	0,70	0,0004997	4.74	7,002
343	$y = 1,608 - 0,712x$	0,87	0,00038522	1.06	9,083

Tableau. II. 15: Calcul de Tafel pour les variations de température de l'acier XC 70 à 0 ppm.

<i>T [K]</i>	<i>E(i=0) [mv]</i>	<i>R_p [Kohm.cm2]</i>	<i>i_{corr} [μA/cm2]</i>	<i>B_a [mv]</i>	<i>B_c [mv]</i>	<i>Vitesse de corrosion [μm /an]</i>
298	-540	1.05	4.4247	25.8	-33.1	51.75
303	-543.7	0.654	7.7164	26.6	-35.1	90.25
313	-550.7	0.3706	13.2039	27,6	-34.4	154.4
323	-540.7	0.1366	34.5497	28.9	-32.2	404.1
333	-537.4	0.1107	44.8856	28.7	-33.7	524. 9
343	-522.3	0.5938	88.6356	28,6	-34.2	1013

Tableau. II. 16: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 5 PPM .

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
293	30	-528	103	508.6	7.821
303	30	-550	99.74	902.1	7.057
313	30	-557	79.20	1028	3.869
323	30	-553	67.42	276	5.766
333	30	-584	110.8	951	2.644
343	30	-567	62.64	404.3	6.218

Tableau. II. 17: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier à 10 PPM .

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
293	30	-550	60.11	2052	4.901
303	30	-550	78.86	480.6	8.277
313	30	-560	69.49	390.1	6.445
323	30	-580	63.76	694.4	3.621
333	30	-567	61.78	195.6	8.133
343	30	-580	62.49	108.1	14.71

Tableau. II. 18: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier à 15 PPM .

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
293	30	-551	51.12	1803	5.576
303	30	-565	62.43	2349	2.705
313	30	-571	72.96	939.8	4.233
323	30	-578	67.83	939.1	2.677
333	30	-567	54.27	218.9	4.594

Tableau. II. 19: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 20 PPM .

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
293	30	-556	77.66	894.8	7.114
303	30	-560	81.61	1085	3.666
313	30	-580	79.25	1247	3.188
323	30	-560	63.77	207	7.688
333	30	-560	66.99	190.6	8.345
343	30	-590	53.40	588.3	2.705

Tableau. II. 20: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 50 PPM.

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
293	30	-565	122.7	1724	3.690
303	30	-567	108.9	1231	5.170
313	30	-580	115.6	987.2	4.030
323	30	-581	100.7	544.5	4.617
333	30	-586	70.87	688.1	3.654
343	30	-586	57.20	320.6	4.963

Tableau. II. 21: Paramètres électrochimique de la SIE de l'acier XC 70 à 100 PPM .

<i>T[k]</i>	<i>t [min]</i>	<i>E[mv]</i>	<i>Rs[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Rtc[ohm.cm⁻²]</i>	<i>Cdc[μF.cm⁻²]</i>
303	30	-545	110	4,637	4,637
313	30	557-	122,7	7,702	7,702
323	30	550-	94,11	8,895	8,895
333	30	-550	62,75	7,786	7,786
343	30	568-	53,20	5,687	5,687

Tableau. II. 22: Calcul de Tafel pour les variations de température de l'acier XC 70 à 0 PPM d'inhibiteur.de corrosion.

T [K]	$E(i=0)$ [mv]	R_p [Kohm.cm2]	i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [$\mu m /an$]
298	-540	1.05	4.4247	25.8	-33.1	51.75
303	-543.7	0.654	7.7164	26.6	-35.1	90,25
313	-550.7	0.3706	13.2039	27,6	-34.4	154.4
323	-540.7	0.1366	34.5497	28.9	-32.2	404.1
333	-537,4	0.1107	44.8856	28.7	-33.7	524. 9
343	-522,3	0.5938	88.6356	28,6	-34,2	1013

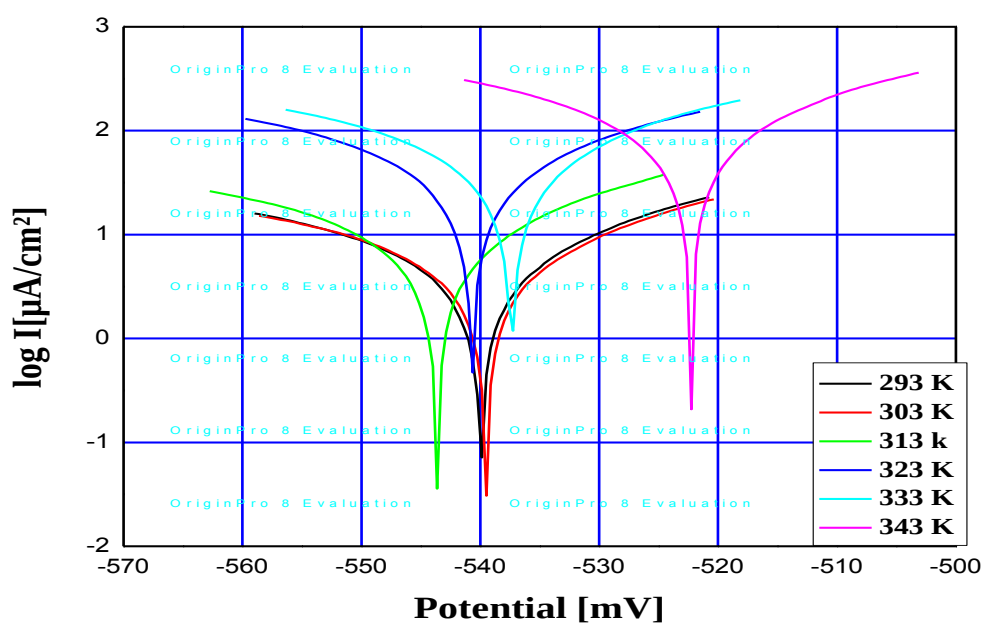
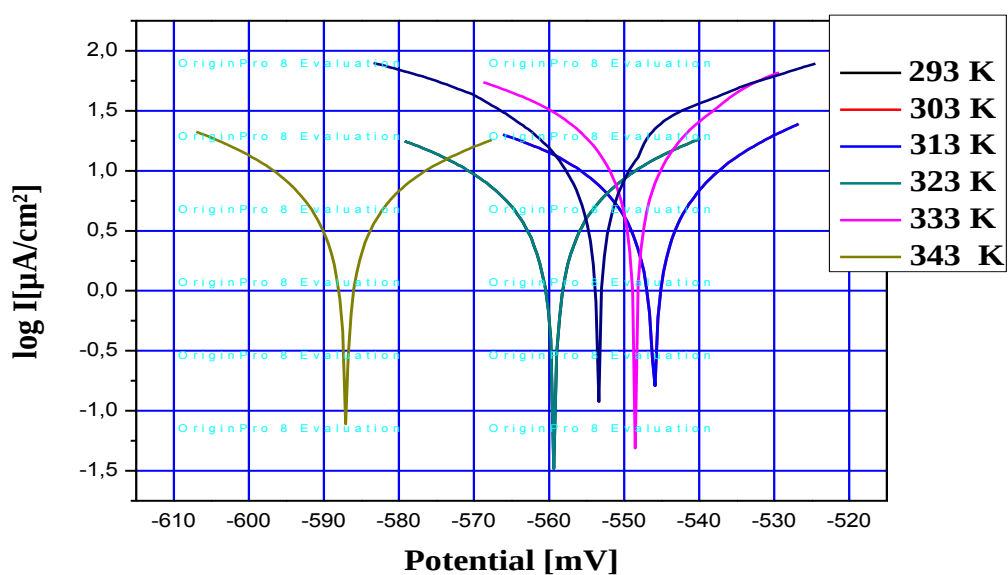


Figure II.21: Courbes de polarisation $\log i=f(E)$ de l'acier XC70 dans un milieu acide sulfurique aqueux 0.1M. à 0ppm

Tableau. II. 23: Calcul de Tafel pour les variations de température de concentration

5 PPM.

T [K]	E ($i=0$) [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
293	-527.1	0.57023	11.8346	36.4	- 48.2	138.4
303	-546.1	0.91741	7.8007	39.0	- 49.7	91.23
313	-559.3	0.1100	6.5131	43.3	- 46.8	76.17
323	-548.5	0.33889	23.1616	42.9	-54.1	270.9
333	-587	0.99869	5.3431	36.4	-32.7	62.49
343	-553.4	0.41967	16.6261	39.8	- 41.6	194.4

**Figure II.22:** Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration à 5 PPM.

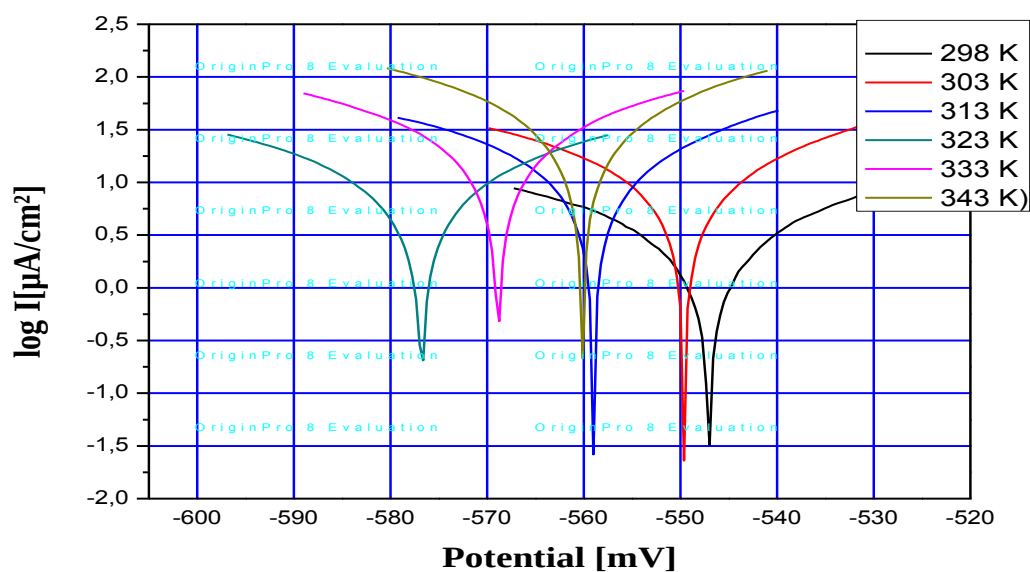


Figure II.23: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de Concentrations à 10 PPM.

Tableau. II. 24: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 10 PPM.

$T [K]$	$E (i=0)$ [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
293	-547.1	0.2220	3.9592	50.3	-57.5	46.30
298	-573.2	0.2800	3.1830	54.1	-56.0	37.22
303	-549.6	0.59518	15.1240	46.6	-59.7	176.8
313	-559.0	0.45906	16.5009	41.4	-51.5	192.9
323	-576.8	0.71251	10.5896	45.6	-47.4	123.8
333	-568.9	0.27549	29.6526	48.7	-53.6	346.8
343	-560.2	0.17582	53.5506	54.2	-56.2	626.3

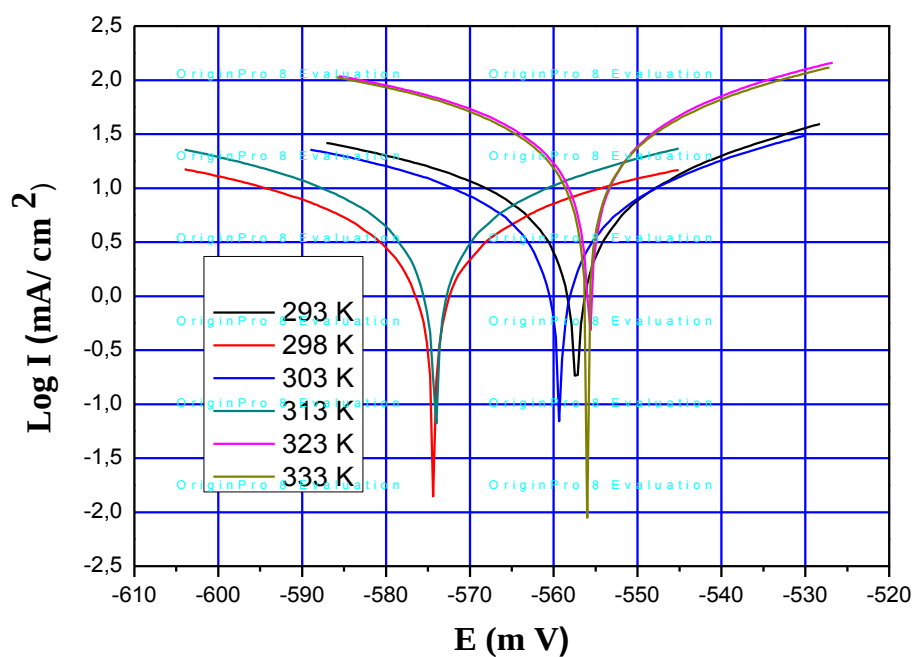


Figure II.24: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration à 20 PPM.

Tableau. II. 25: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 20 PPM.

$T [K]$	$E (i=0)$ [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
293	-557.3	0.1030	7.6061	40.4	-54.3	88.96
298	-559.3	0.1210	5.9641	40.4	- 48.9	69.75
303	-574.4	0.2010	3.3825	43.3	- 42.6	39.56
313	-574.1	0.1370	4.9573	41.5	- 42.3	57.98
323	-555.7	0.24693	34.1322	45.6	-58.4	399.2
333	-556.0	0.25966	32.3495	46.9	-57.1	378.3
343	-600.1	0.61281	14.6429	59.6	-53.8	171.2

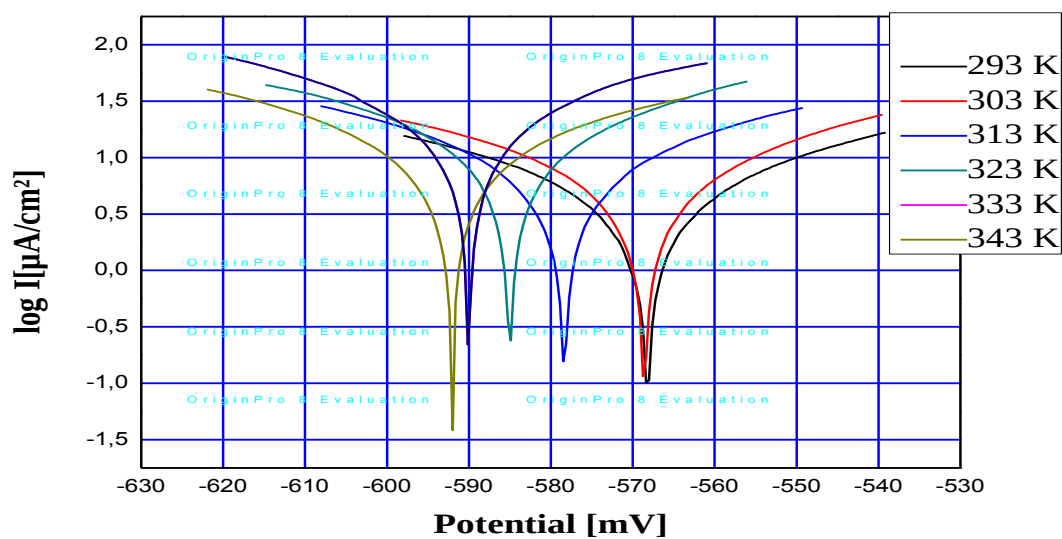


Figure II.25: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration 50 PPM.

Tableau. II. 26: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 50 PPM.

T [K]	E ($i=0$) [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
293	-568.2	0.1910	4.4265	50.0	-54.0	51.77
303	-568.6	0.1400	6.0839	48.1	-53.8	71.15
313	-578,4	0.1090	7.6289	51.3	-51.3	89.23
323	-585,0	0.63971	9.3931	39.1	-39.8	109.8
333	-592.0	0.79207	9.9432	52.7	- 47.7	116.2
343	-590.0	0.40810	17.6806	45.4	- 44.3	206.7

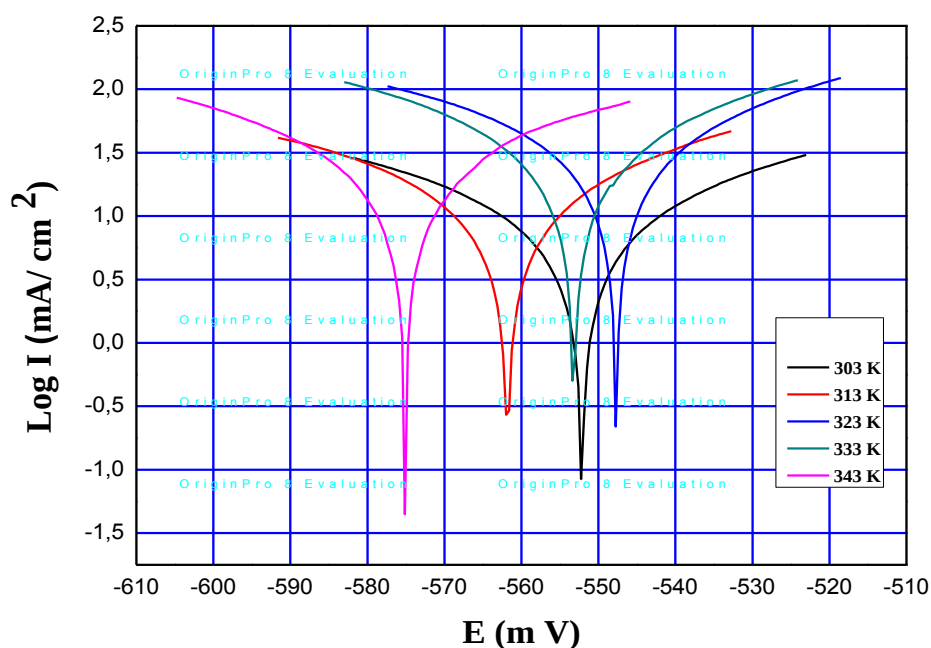


Figure II.26: Courbes de Tafel de l'acier XC 70 à différentes températures et de concentration 100 PPM

Tableau. II. 27: Calcul de Tafel pour les variations de température et de concentration 100 PPM.

$T [K]$	$E (i=0)$ [mv]	R_p [Kohm.cm ²]	i_{corr} [μA/cm ²]	B_a [mv]	B_c [mv]	Vitesse de corrosion [μm /an]
303	-552.2	1.03	7.6046	47.6	-50.0	88.94
313	-561.8	0.68202	10.5484	43.4	- 46.9	123.3
323	-547.7	0.26897	32.8255	50.1	-57.9	383.9
333	-553.2	0.26969	28.2365	45.9	- 47.1	330.2
343	-575.1	0.37342	17.4102	39.4	-39.5	203.6

L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

- D'après la loi de Faraday, l'intensité de courant correspond à la quantité de masse qui dissout

II.6. L'étude de l'influence de concentration d'inhibiteur:

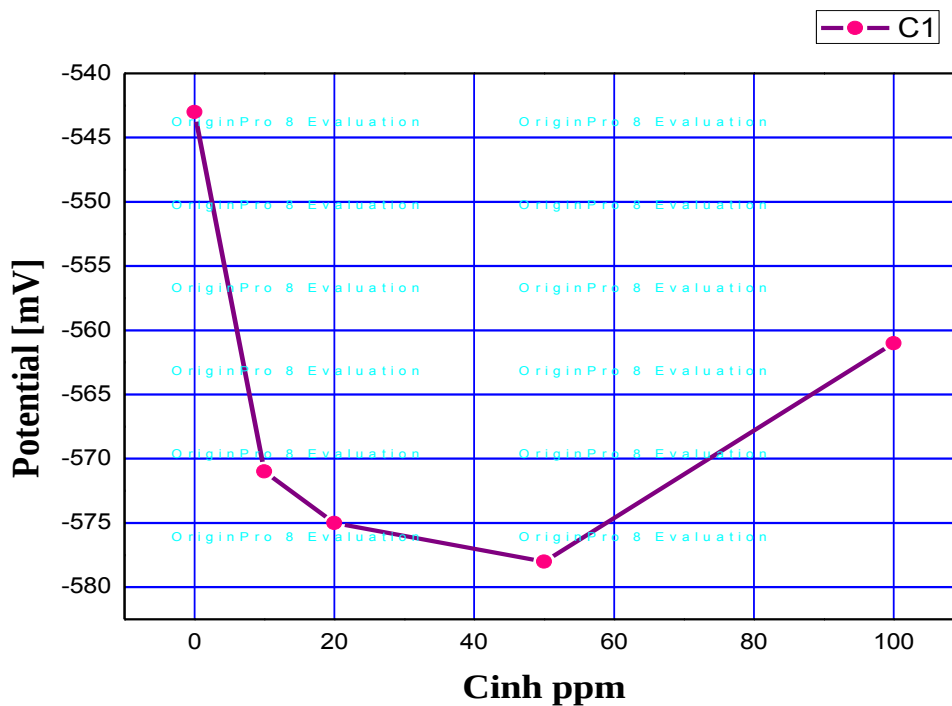


Figure II.27: Potentiel de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur de corrosion.

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est calculée d'après la relation suivante.

$$E\% = \frac{I^{\circ} - I_{inh}}{I^{\circ}} \times 100 \quad (II-9)$$

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation sont récapitulés dans le tableau II .28

Tableau. II. 28: Paramètres électrochimiques relatifs à l'acier XC 70 dans un milieu acide sulfurique 0,1 M à différentes températures et concentrations d'inhibiteur

$T[k]$	$C\text{ inh}$ ppm	$E[mv]$	R_p [ohm.cm ⁻²]	$Ba\text{ (mv)}$	Bc (mv)	I_{corr} mA/cm ²	V_{corr} µm/An	E %
303	0	-543.7	654,65	33,7	-46,9	10,1736	118,9	//
	5	-546.1	917,41	39,0	-49,7	7,8007	91,23	23 %
	10	-549.6	595,18	46,6	-59,7	15,1240	176,8	48 %
	15	-571.7	2560	45,5	-47,5	2,9773	34,82	70%
	20	-574.4	2010	43,3	-42,6	3,3825	39,56	66 %
	50	-568.6	1400	48,1	-53,8	6,0839	71,15	40 %
	100	-552.2	1030	47,6	-50,0	7,6046	88,94	25 %
313	0	-550.7	370,64	42,3	-52,3	19,8052	231,6	//
	5	-559,3	1100	43,3	-46,8	6,5131	76,17	66%
	10	-559,0	459,06	41,4	-51,5	16,5009	192,9	16,68 %
	15	-566,0	888,70	41,5	-49,7	8,3905	98,13	57 %
	20	-574,1	1370	41,5	-42,3	4,9573	57,98	74%
	50	-578,4	1090	51,3	-51,3	7,6289	89,23	61 %
	100	-561,8	682,02	43,4	-46,9	10,5484	123,3	46%
323	0	-540,7	136,63	46,5	-55,6	59,1528	691,8	//
	5	-548,5	338,89	42,9	-54,1	23,1616	270,9	60,80 %
	10	-576,8	712,51	45,6	-47,4	10,5896	123,8	82 %
	15	-582,0	1030	43,8	41,7	6,6289	77,53	88%
	20	-555,7	245,93	45,6	-58,4	34,1322	399,2	42 %
	50	-585,0	639,71	39,1	-39,8	9,3931	109,8	84%
	100	-547,7	268,97	50,01	-57,9	32,8255	383,9	44 %
333	0	-537,4	110,74	44,2	-54,7	72,0009	842,1	//
	5	-587	998,69	36,4	-32,7	5,3431	62,49	92 %
	10	-570	301,69	29,5	-36,1	17,681	206,8	75 %
	15	-569,2	301,69	45,2	-55,0	26,9312	314,9	62 %
	20	-556	259,6	46,9	-57,1	32,3495	378,3	55 %
	50	-592	792,07	52,7	-47,7	9,9432	116,2	86 %
	100	-553,2	269,69	45,9	-47,1	28,2365	330,2	60 %
343	0	-522,3	59,38	49,9	-61,5	153,4772	1795	//
	5	-553,4	419,67	39,8	-41,6	16,6261	194,4	89 %
	10	-560,2	175,82	54,2	-56,2	53,5506	626,3	65 %
	15	-569,2	301,69	45,2	-55,0	26,9312	314,9	82 %
	20	-600,1	612,81	59,6	-53,8	14,6429	171,2	90 %
	50	-590,0	408,10	45,4	-44,3	17,6806	206,7	88 %
	100	-575,1	373,42	39,4	-39,5	17,4102	203,6	88%

L'analyse du tableau II-28 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminués et les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées vers des valeurs moins nobles dans les faibles concentrations d'inhibiteur.

Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur de corrosion réduit la dissolution anodique de l'acier XC 70 décrite par la réaction:

($Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) et retarde l'évolution de la décharge cathodique des protons H^+ suivant la réaction de réduction ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H$).

- La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montre que la réaction de réduction des protons modifiée par l'addition d'inhibiteur de corrosion et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans de nombreux travaux. L'addition de l'inhibiteur de corrosion au milieu corrosif conduit à une diminution importante des densités de courant cathodique. Cette dernière atteint toutefois une valeur limite de la concentration 100ppm en inhibiteur.

II.7. Mesure de l'épaisseur:

On peut estimer l'épaisseur de la couche du précipité formée à partir de la relation qui relie l'épaisseur et la capacité. L'épaisseur de la couche de sulfate formé est calculée par la formule suivante :

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \quad (II. 10)$$

Avec :

d : L'épaisseur de la couche du précipité.

ϵ_0 : La permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$).

ϵ : Le constant diélectrique du l'inhibiteur de corrosion est 40, 30

La surface de l'électrode exposée à la solution (0.0981 cm^2).

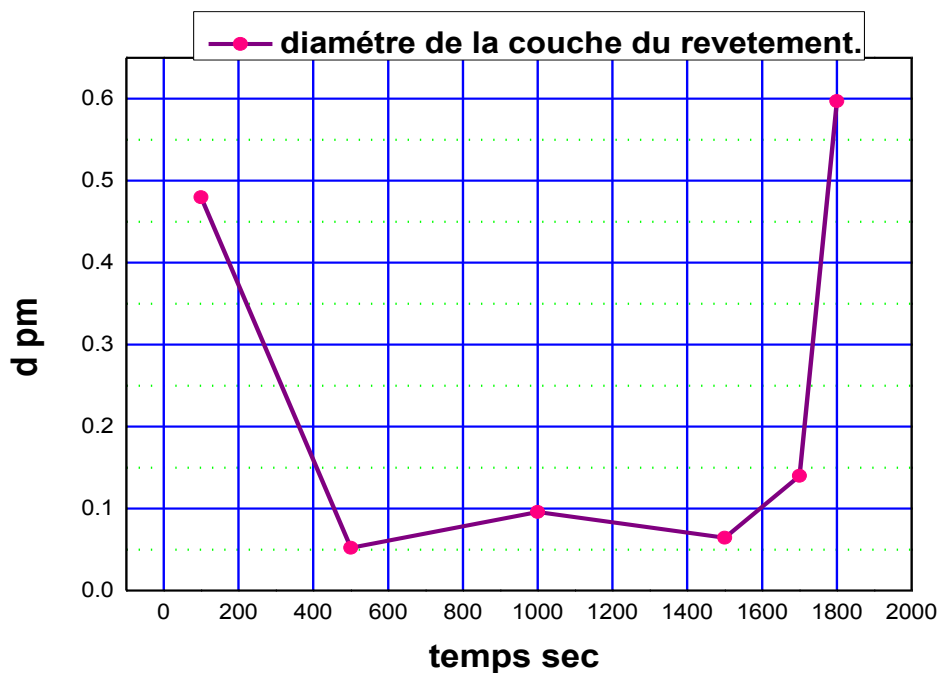


Figure II. 28: représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion.

Cette allure indique qu'il y a une augmentation de l'épaisseur du couche protectrice sur la surface d'un acier au carbone de type XC70.

On remarque que l'épaisseur de la couche du revêtement est relativement invariable donc on peut pas juger l'efficacité de l'inhibiteur uniquement par le diamètre de la couche formé car sa dépend de la composition de la couche elle-même (La détermination de la composition du film , c'est un autres sujet de recherche).

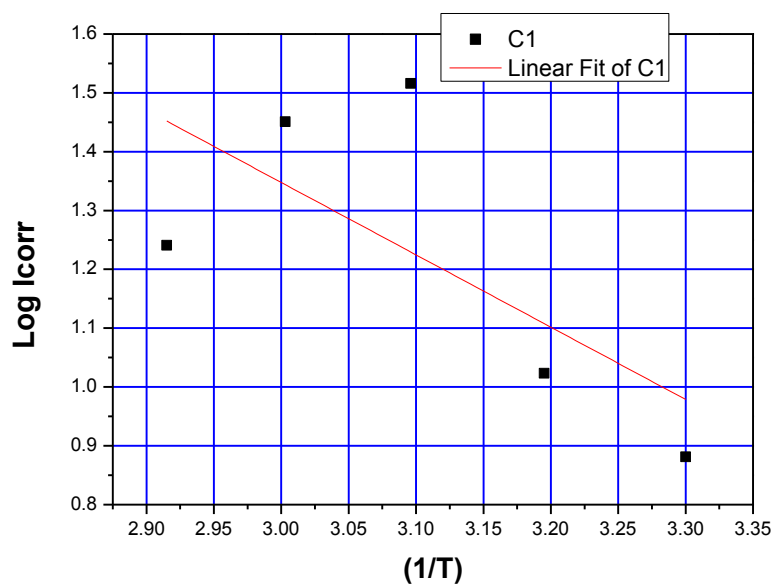


Figure II.29: Variation de $\text{Log}(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. de concentration à 100 ppm

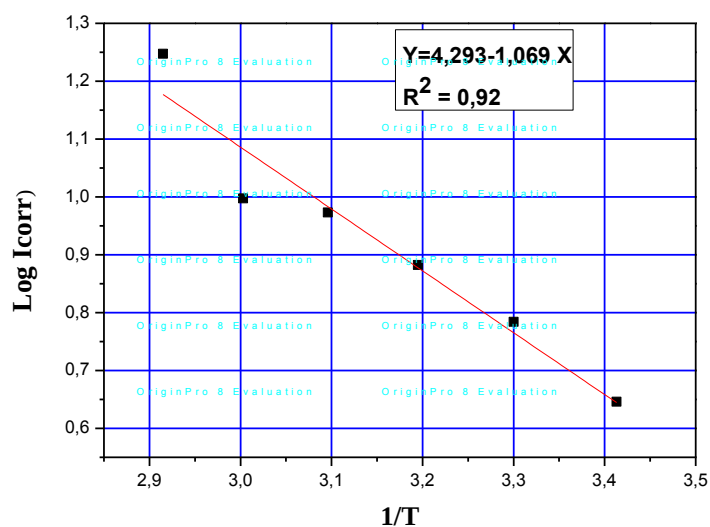


Figure II.30: Variation de $\text{Log}(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. à 50 PPM

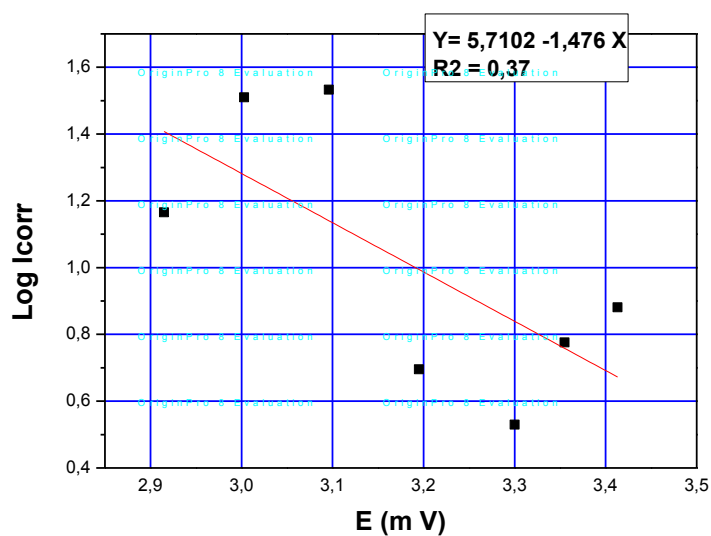


Figure II.31: Variation de $\text{Log } (i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1M. de concentration 20 PPM.

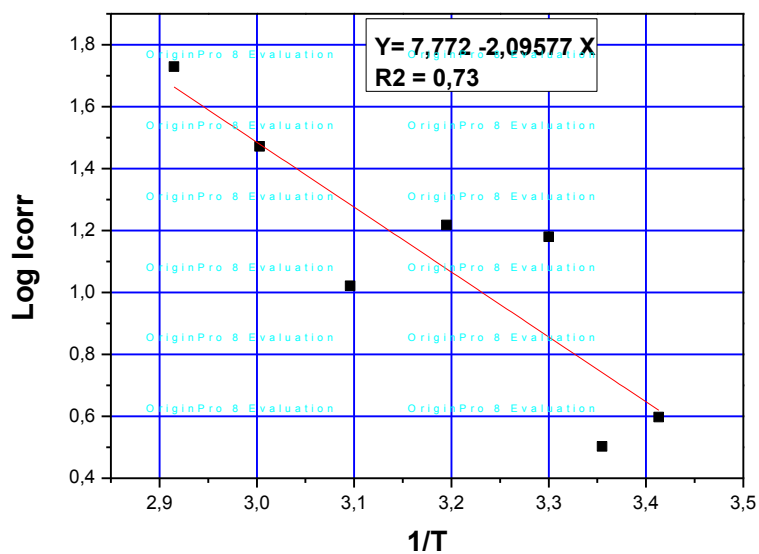


Figure II.32: Variation de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température de milieu. Pour l'acier XC 70 15 ppm

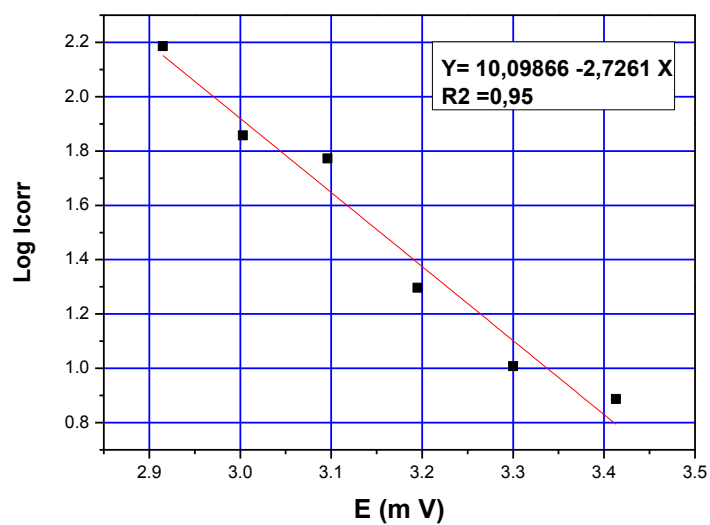


Figure II.33: Variation de courant de corrosion en fonction d 'inverse de la température de milieu. Pour l'acier XC 70 10 ppm

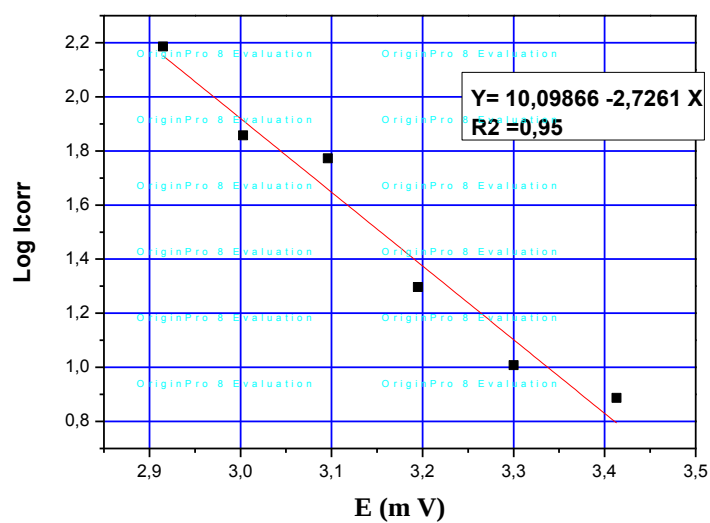


Figure II.34 : Variation de courant de corrosion en fonction d'inverse de la température de milieu. Pour l'acier XC 70 0 ppm

II-5 Détermination de l'énergie d'activation:

La dépendance de type Arrhenius entre le courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur d'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), à différentes températures.

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.11})$$

$$\log i_{corr} = \log A \left(\frac{-E_a}{RT}\right) = \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

E_a : est l'énergie d'activation de la réaction.

A : est le facteur pré exponentiel.

R: est la constante des gaz parfaits ($8.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T: la température en Kelvin.

Le tracé de la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion à différentes températures de la solution , en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC70 dans H_2SO_4 0.1 M, nous donne l'énergie d'activation figuré dans la Figure II-24.

Tableau. II. 29: Les valeurs d'énergie d'activation déduites d'après les équations linéaires en fonction des concentrations d'inhibiteur.

C_{inh} (ppm)	équations	E_a (J.mol^{-1})	R^2
0	$Y=10,098 -2,726 X$	-22,680	0,95
10	$Y=7,772 - 2,095 X$	-17,430	0,73
15	$Y= 6,180 - 1,653 X$	-13,752	0,52
20	$Y=5,702 -1,476 X$	-12, 280 de l	0,37
50	$Y= 4,203 - 1,069 X$	-8,894	0,92
100	$Y=5,0361- 1,2295 X$	-10,231	0,30

Selon l'équation d'Arrhenius, et aussi selon les valeurs obtenus dans nos résultats, l'énergie d'activation est plus faible en présence d'inhibiteur de corrosion qu'en son absence ; la diminution du taux de corrosion de l'acier en présence d'inhibiteur est donc gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel qui reflète l'effet de la variation de l'entropie pendant le processus d'activation.

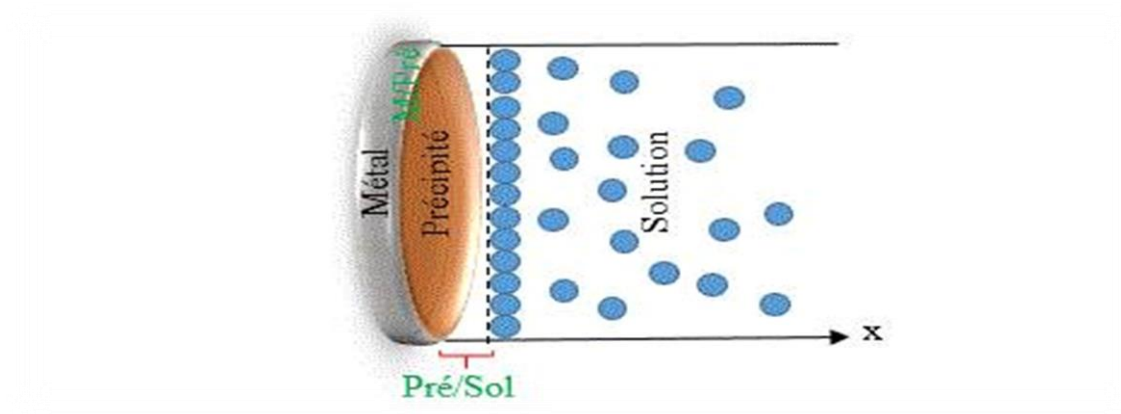


Figure II.35 : Schématisation de l'interface métal/solution.

II.8. Détermination de l'enthalpie :

D'après la courbe précédente dans la figure II.24, on peut observer clairement que la variation $\text{Log}(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$ est sensiblement linéaire suivant la loi d'Arrhénius, aussi bien en différentes température de la solution (R^2 le coefficient de corrélation est de 0,9). Ce résultat nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation, du facteur pré-exponentiel mais également celle de l'enthalpie de dissolution ΔH à partir de la formule :

$$\Delta H = Ea - RT \quad (\text{II.13})$$

Tableau. II. 30: Valeurs de l'enthalpie calculée à 0ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
$\Delta H \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	-2543,64	-2626,84	-2710,04	-2770,56	-2876,38

Tableau. II. 31: Valeur de l'enthalpie calculée) à 5 ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
ΔH (J.mol ⁻¹)	-2525,361	-2608,561	-2691,761	-2774,961	-2858,161

Tableau. II. 32: Valeur de l'enthalpie calculée à 10 ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
ΔH (J.mol ⁻¹)	-2533,24	-2616,44	-2699,64	-2782,84	-2866,04

Tableau. II. 33: Valeur de l'enthalpie calculée à 20 ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
ΔH (J.mol ⁻¹)	-2537,824	-2621,024	-2704,224	-2787,424	-2870,624

Tableau. II. 34: Valeur de l'enthalpie calculée à 50 ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
ΔH (J.mol ⁻¹)	-2533,498	-2616,698	-2699,898	-2783,098	-2866,298

Tableau. II. 35: Valeur de l'enthalpie calculée à 100 ppm.

T (K)	303	313	323	333	343
ΔH (J.mol ⁻¹)	-2533,24	-2616,44	-2699,64	-2782,84	-2866,04

Les valeurs obtenues de l'enthalpie sont négatives, ce qui indique que la réaction est exothermique.

II.9. Détermination de taux de recouvrement :

Le taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur peut se calculer comme suite:

$$\theta = \frac{i_{o,corr} - i_{corr}}{i_{o,corr}} \quad (II.14)$$

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus connu, dû à Langmuir, sert généralement de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion, son utilisation suppose que la surface de solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement; l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la température de la solution par la relation :

$$\frac{\theta}{\theta - 1} = KC inh \quad (II.15)$$

Avec :

K : désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

T : La température de la solution.

θ : Le taux de recouvrement.

Le réaménagement de cette relation donne : $\frac{T}{\theta} = \frac{1}{K} + C inh$ (II.16)

La visualisation de la courbe présentée par la figure II.26 montre que les variations de $\frac{T}{\theta}$ en fonction de la température de la solution, sont linéaires dans l'intervalle des températures explorées.

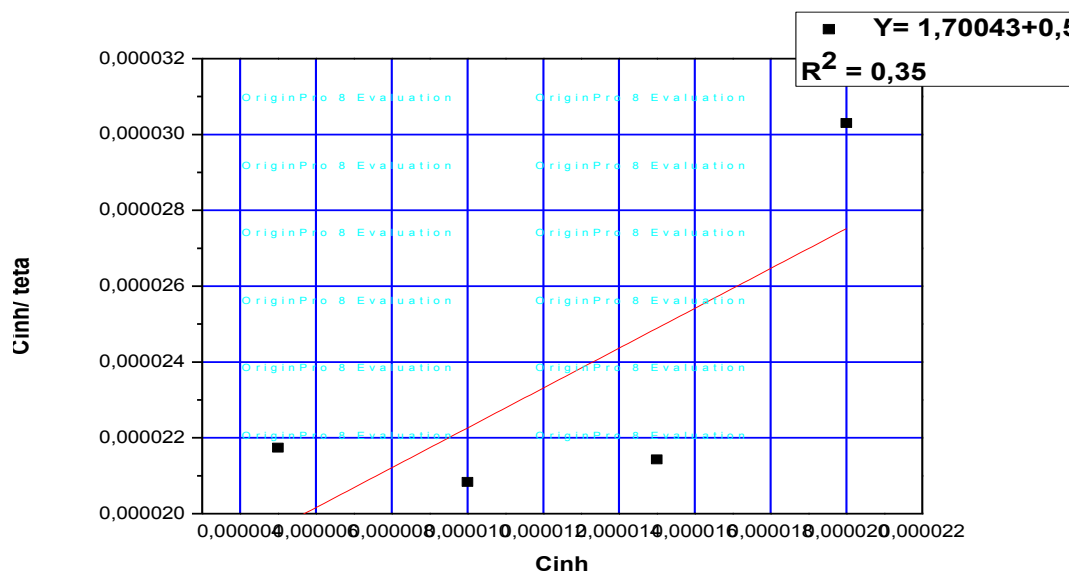


Figure II.36 : Schématisation de l'interface métal/solution. Courbe des variations de $Cinh/\theta$ en fonction de Concentration d'inhibiteur.

On remarque que le trace de $\left(\frac{Cinh}{\theta}\right)$ en fonction de la concentration d'inhibiteur est une droite, ce là indique que l'adsorption de l'inhibiteur suit les isotherme de Langmuir.

D'après la courbe de $\frac{Cinh}{\theta} = f(Cinh)$ on peut calculer l'enthalpie libre d'adsorption par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55.5 x K) \quad (II. 17)$$

$$K_{ads} (M^{-1}) = 58800$$

$$A \quad T = 303 K \quad \Delta G^\circ = -37,7201809 K J . mol^{-1}$$

La valeur d'énergie, libre standard nous indique que l'adsorption est chimique ce que veut dire que l'inhibiteur a construit des liaisons chimiques avec le métal.

L'énergie libre standard d'adsorption peut se calculer et sa variation en fonction de la température permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) par la formule bien connue de Gibbs–Helmholtz;

Les grandes valeurs de K_{ads} cause d'une forte interaction d'inhibiteur et la surface de l'acier XC 70.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (II. 18)$$

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = -2,661 \text{ K J} . mol^{-1} K^{-1}$$

II.9. 1.L'Effet de la Température:

L'effet de la température sur la réaction acide-métal -inhibiteur est très complexe, parce que de nombreux changements se produisent sur la surface métallique, telle qu'une gravure rapide et désorption d'un inhibiteur et même aussi de subir une décomposition et / ou de réarrangement.

La température agit sur le mécanisme de réduction des H^+ à la surface de l'acier dans l'acide seul ou dans le cas des fortes concentrations de l'inhibiteur.

Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes)

II.9. 2.Etude de l'effet de concentration :

1. Résultats des courbes de Tafel :

Nous avons fixé la température pour analyser l'étude sur l'effet de la variation des concentrations d'inhibiteur.

Pour cela nous avons sélectionner la méthode de Tafel pour cette analyse .

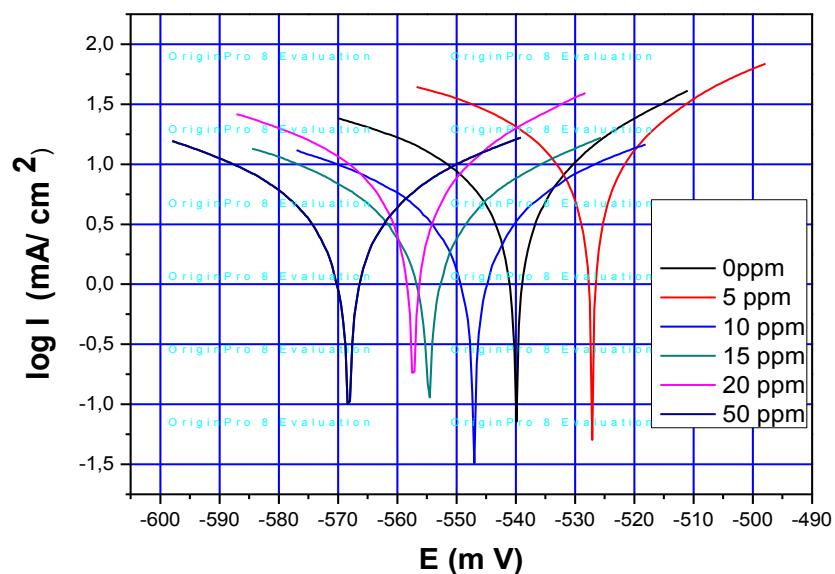


Figure II.37 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur
à 298 K.

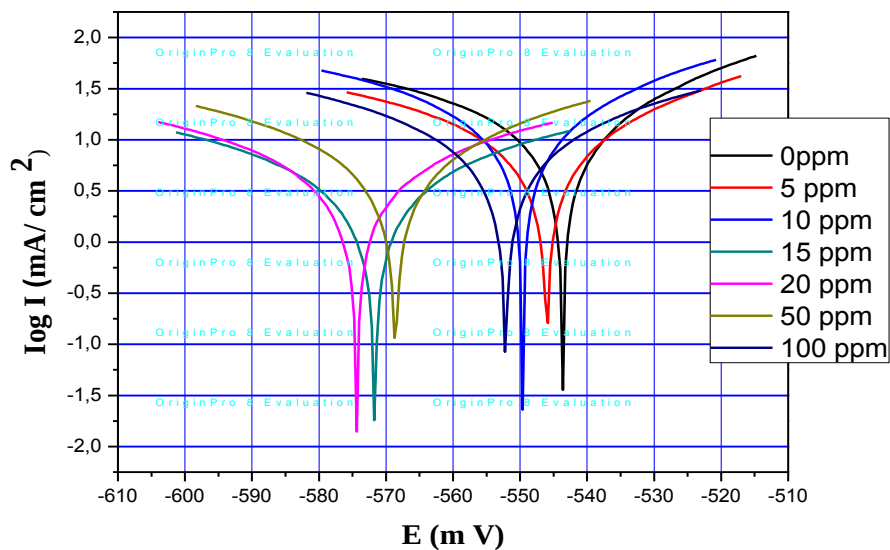


Figure II.38: Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur
à 303 K

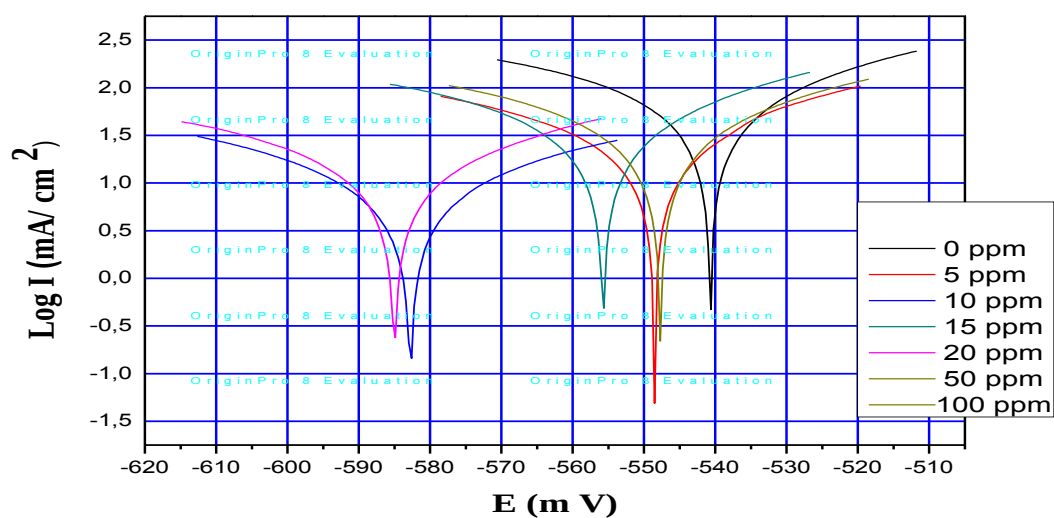


Figure II.39 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur A à 313 K.

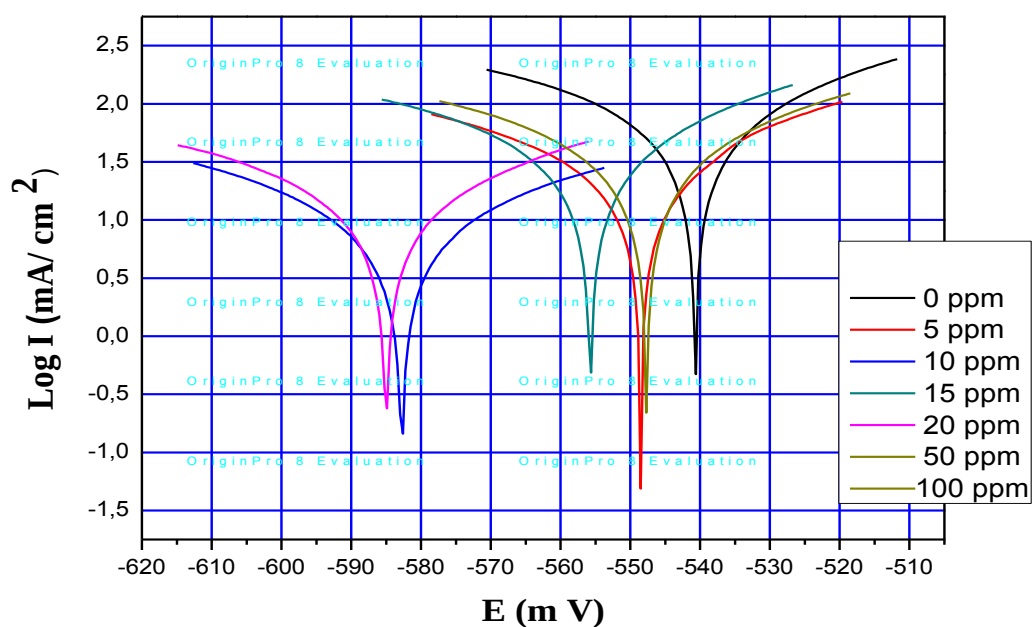


Figure II.40 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 323 K

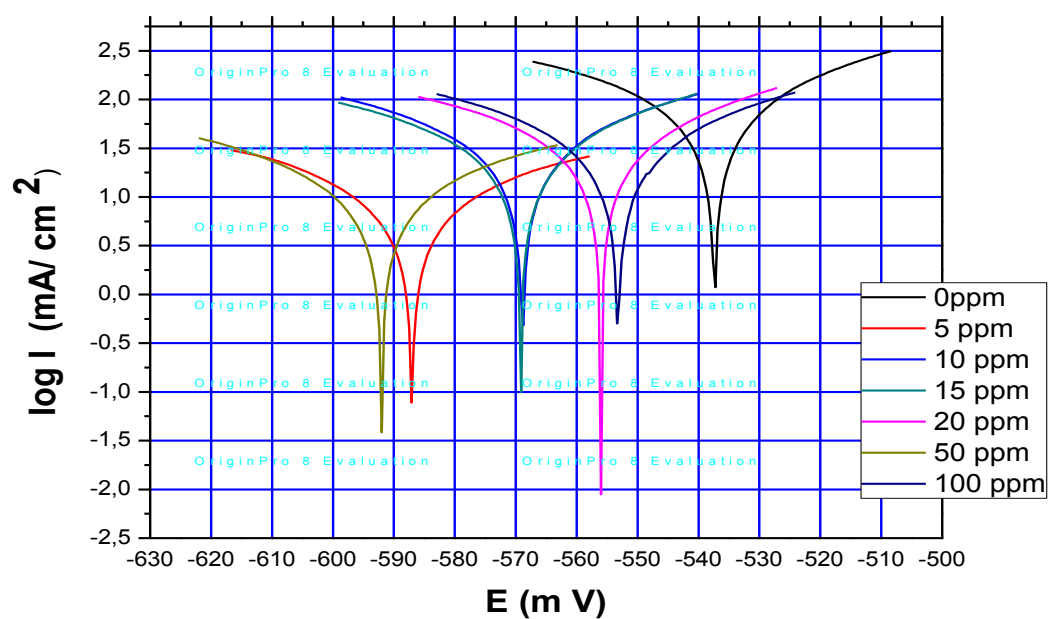


Figure II.41 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 333 K.

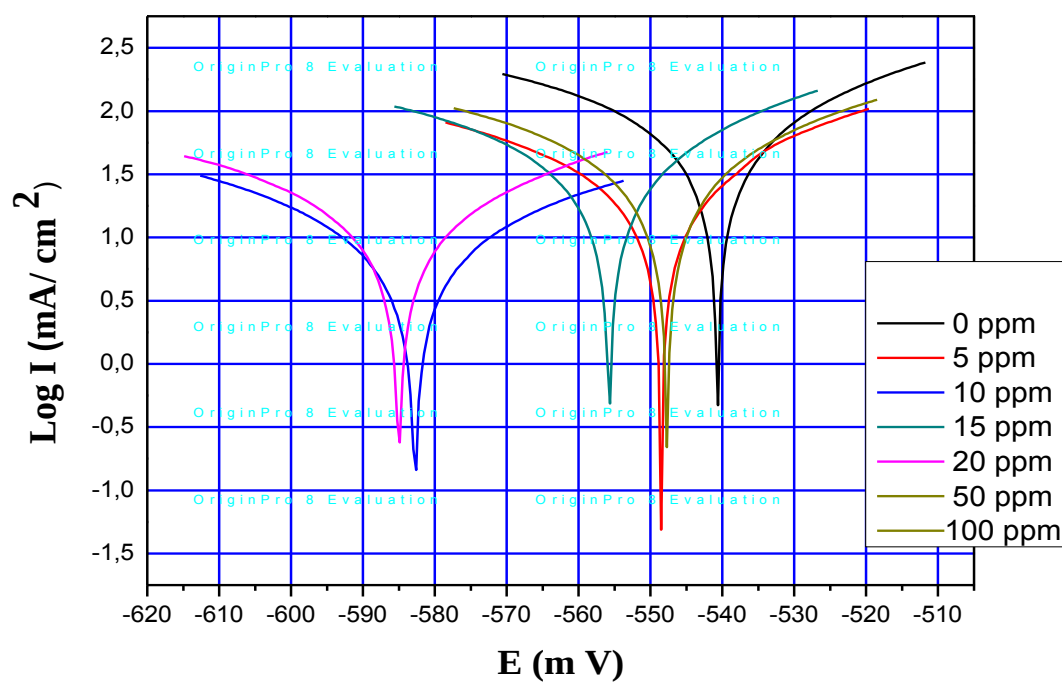


Figure II.42 : Courbes de Tafel exprime la variation de concentration d'inhibiteur à 343 K.

Tableau. II. 35: Calcul des fonctions thermodynamiques d'adsorption d'inhibiteur sur l'acier XC 70 dans un milieu aqueux.

T(K)	Cinh (ppm)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} (K J.mol^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} (K. J .mol^{-1})$	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}(K Jmol^{-1}.K^{-1})$	Kads (M-1)
303	0	-2.543	37.8	-2.667	58800
	10	-2.538	37.8	-2.662	58800
	15	-2.534	37.8	-2.658	58800
	20	-2.533	37.8	-2.657	58800
	50	-2.529	37.8	-2.653	58800
	100	-2.531	37.8	-2.655	58800
T(K)	Cinh (ppm)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} (KJ.mol^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} (K J.mol^{-1})$	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}(K Jmol^{-1}.K^{-1})$	Kads(M-1)
313	0	-2.626	36.9	-2.743	41700
	10	-2.621	36.9	-2.738	41700
	15	-2.617	36.9	-2.734	41700
	20	-2.616	36.9	-2.733	41700
	50	-2.613	36.9	-2.730	41700
	100	-2.614	36.9	-2.731	41700

T(K)	Cinh (ppm)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} (\text{KJ.mol}^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} (\text{K J.mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} (\text{K Jmol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	Kads (M ⁻¹)
323	0	-2.710	40.6	-2.835	17700
	10	-2.704	40.6	-2.830	17700
	15	-2.701	40.6	-2.827	17700
	20	-2.699	40.6	-2.825	17700
	50	-2.696	40.6	-2.822	17700
	100	-2.697	40.6	-2.823	17700

T(K)	Cinh (ppm)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} (\text{K J.mol}^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} (\text{K J.mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} (\text{K Jmol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	Kads(M ⁻¹)
333	0	-2.793	40.9	-2.916	20200
	10	-2.787	40.9	-2.910	20200
	15	-2.784	40.9	-2.907	20200
	20	-2.782	40.9	-2.905	20200
	50	-2.779	40.9	-2.902	20200
	100	-2.780	40.9	-2.903	20200

T(K)	Cinh (ppm)	$\Delta H^{\circ}_{a}(K J.mol^{-1})$	$-\Delta G^{\circ}_{ads}(K J.mol^{-1})$	$\Delta S^{\circ}_{ads}(K J mol^{-1}.K^{-1})$	Kads (M-1)
343	0	-2.876	44	-3.004	69400
	10	-2.871	44	-2.999	69400
	15	-2.867	44	-2.995	69400
	20	-2.866	44	-2.994	69400
	50	-2.862	44	-2.990	69400
	100	-2.863	44	-2.991	69400

II.10. Interprétation des résultats :

Les valeurs obtenues de ΔG_{ads} , sont négatives, ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique à haute température d'après le tableau II 35.

Par ailleurs, il est généralement bien connu que l'adsorption est un phénomène exothermique ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) qui s'accompagne d'une diminution d'entropie. Or, les valeurs de ΔS°_{ads} obtenues dans la présente étude sont faibles et négatives. En effet, en solution aqueuse, l'adsorption à l'interface métal|solution, de molécules organiques venant de la solution (Inh)sol, est généralement accompagnée de la désorption de molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique (H₂O)_{ads}. Cette adsorption est donc considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle.

La meilleure valeur de l'énergie d'activation obtenue à partir de la pente de la droite de la figure II-29 est $E_a = -8,894 \text{ J. mol}^{-1}$ de concentration **50 PPM**.

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC70 par l'inhibiteur de corrosion dans l'acide sulfurique 0,1M.

En procédant , des méthodes électrochimiques telles que la polarisation linéaire et la spectrométrie d'impédance. Nous avons étudié Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur. Cette étude a montré que :

L'inhibiteur de corrosion est un bon inhibiteur pour l'acier en milieu acide, et cela même à très basse concentration. Son efficacité inhibitrice atteint une valeur limite (autour de **90%**) à **20 ppm** en inhibiteur et **88 % à 50 et 100 ppm**.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre (ΔG_{ads}) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption du l'inhibiteur de corrosion , tandis que les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) suggèrent un processus de nature **exothermique** .

Plusieurs facteurs nous a permis de mettre en évidence la nature de la **chimisorption** de l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion:(inhibiteur fait des liaisons chimique avec le métal.

- ✓ l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est plus faible en présence de l'inhibiteur qu'en son absence
- ✓ l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température
- ✓ les grands valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que les valeurs négativesde l'enthalpie d'adsorption.

Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes électrolyte dans le cadre de l'inhibition de la corrosion humide. Ces techniques permettent d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue

- ✓ phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel libre de corrosion caractéristique de la modification de l'interface.

- ✓ L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de corrosion et à

des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode solution.

II.11. Conclusion:

Le travail présenté dans ce mémoire est axé sur l'application de deux méthodes électrochimiques pour étudier l'influence du température et l'inhibiteur de corrosion sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux ainsi l'adsorption de l'inhibiteur sur ce dernier.

La première méthode,est destinée à l'application de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique pour mesurer l'épaisseur de la couche du revêtement . La deuxième appelée "droite de Tafel" concerne la mesure de la vitesse de corrosion. Dans ce contexte l'étude comporte deux parties.

Dans la première partie, on a abordé les différents types de corrosion qui peuvent être apparu dans les métaux et les méthodes d'analyse les plus fréquemment utilisées. L'accent a été mis plus particulièrement sur la méthode de droite de Tafel. Puis, une représentation de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est incluse dans ce chapitre.

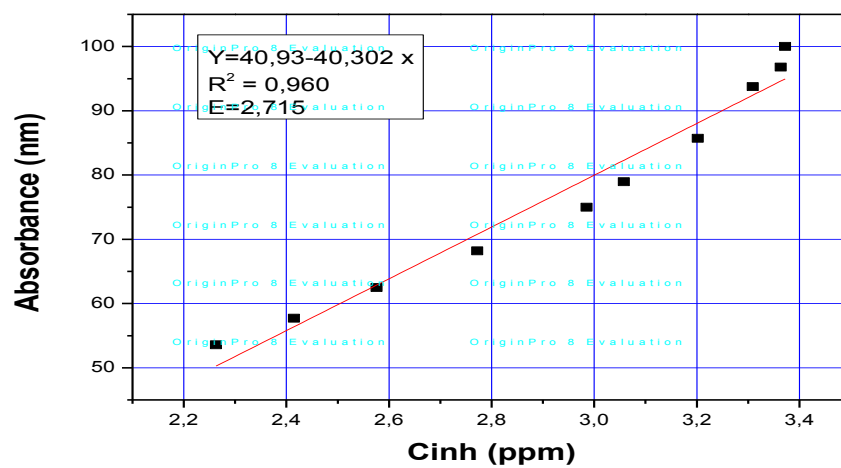
Ce chapitre a été consacrée à l'application de méthodes électrochimiques dédiées à la l'étude de phénomène de corrosion. La méthode de droite de Tafel nous a permis de mettre en évidence la variation la dissolution de l'acier XC70 avec la variation de la température de la solution . Puis, la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche de revêtement

Les résultats des essais électrochimiques montrent qu'en général la vitesse de corrosion V_{corr} décroît et augmente lorsque la température de solution augmente.

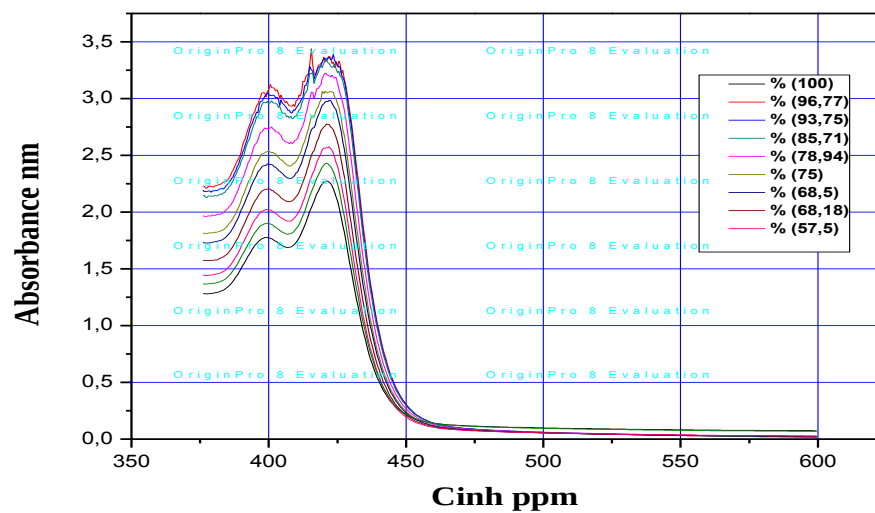
L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est bien montré à 20 PPM avec un pouvoir de **90 %**.

L'acier à adsorbé un taux de l'inhibiteur qui prouve une bonne protection de ce dernier , en prenant compte l'augmentation de la valeur de **K ads**.

ANNEXE



Courbe de fitting $A(nm) = f \text{ cinh}$ De l'inhibiteur de corrosion FQS 2001 (ppm)



**Spectre UV –absorbance =f C inh d'inhibiteur de corrosion
FQS 2001**

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1]: Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [2]: J. Benard, A. Michel, J. Philibert, et al, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [3]: D. LANDOLT, "Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", pages 3;9;10;11,1993.
- [4]: A:\Esirem Modèle de première année Ma 10 Electrochimie, corrosion, protection et cinétique chimique.htm.
- [5]: B. LAZHAR , "Influence des inhibiteurs organiques et inorganique sur la corrosion électrochimique d'acier en milieu acide", Mémoire de fin d'étude, universitaire d'Ouargla, 1998.
- [6]: T. LANEZ, "*Cours de corrosion*" université d'Ouargla, 2010, pages 51-52.
- [7]: M. KHALED, "L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés", Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009, pages 12-13.
- [8]: Cours Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion / troisième partie /aspects électrochimiques de la corrosion
- [9]: G. MILAZZO, "*Electrochimie*", Tome 1, 1996.
- [10]: M.Gonikbfrg, "*L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pression, édition mir*", 1974.
- [11]: N. ARBAOUI, "*Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien*", mémoire de Magister, université de Ouargla, 2004, pages 40 -42.
- [12]: F.HADJI "*montage et validation d'un banc d'essais expérimental pour la mesure de la vitesse de corrosion d'acier en milieu aqueux*" Mémoire de fin d'étude, université de OUARGLA 2001.
- [13]: AIT ALI YAHIA SORAYA, "Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO_2 ", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.

- [14] : JEAN-BAPTISTE JORCIN, "spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ", le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse; 2007, pages 10-12.
- [15]: T.WILDI, "*Electrotechnique*", De Boeck Université Troisième édition 1999.
- [16] : M.G.FONTANA, corrosion engineering, Mc Graw-Hill Book Company, N.Y, 1994.
- [17] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).
- [18] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [19] : L.L. Shreir ,CORROSION Volume I MetaVEnvironment Reactions
- [20] : Mémoire de fin d'étude de ZAIZ Toufik et MOKADEM Mohamed intitulé "Inhibition de la corrosion des concentriques de traitement des puits producteur d'eau albien par des dérivés ferrocéniques"