

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la  
Recherche Scientifique**

**CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED**

**INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**LICENCE ACADIMIQUE**

Domaine : Sciences techniques

Spécialité : génie des procédés

Option : génie des procédés

Présenté par :

CHERIF mouna

HADJ SAAD zouhaira

**Thème**

**Inhibition de la corrosion aqueuse de l'acier  
XC52 par l'iodure de  
ferrocénylméthyltriméthylammonium**

Soutenu le 22 juin 2009

Devant le jury composé de :

M	LANEZ TOUHAMI	Pr.	Président
M.	LAOUINI SALAH EDDINE	MA (B)	Examineur
M	KHELEF ABD ELHAMID	MA (B)	Rapporteur

2008-2009

## SOMMAIRE

<b>Introduction général</b>	1
-----------------------------	---

### Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I-1-Définition	2
I-2-Corrosion humide (corrosion aqueuse)	2
I-3-Principaux facteur de la corrosion	2
I-4-Les types de corrosion	3
I-5-les formes de corrosion	4
I-6-Les méthodes de protection contre la corrosion	5
I-7-Les inhibiteurs de corrosion	7

### Chapitre II : Corrosion Electrochimique

II-1- Etude des réactions de la corrosion	9
II-1-1- Introduction	9
II-1-2- Aspect thermodynamique de la corrosion	9
II-2- Diagramme de Pourbaix	10
II-3- Applications de la cinétique électrochimique à la corrosion	11
II-3-1-Les différents types de polarisations	12
II-3-2-Courbe de polarisation	12
II-4-Aperçu sur la cinétique de la corrosion électrochimique	13
II-4-1- Droites de Tafel	13
II-4-2-Expression de la vitesse de corrosion	16
II-5- Mesure la vitesse de la corrosion	17
II-5-1- Les essais par immersion	17
II-5-1-1- Méthode pondérale (perte de poids)	17
II-5-1-2- Méthode analytique	17
II-5-1-2-1-Dosage volumétrique	17
II-5-1-2-2- Méthode inométrique	18
II-5-2- Essais électrochimiques	18

### Chapitre III : Synthèse de l'inhibiteur

III-1- La découverte du ferrocène :	20
III-2- La correction de la structure de ferrocène :	20
III-3- Les grandes réactions du ferrocène	22
III-4- Synthèse d'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	24

### Chapitre VI : résultats expérimentaux et discussion

VI-1-Introduction	25
VI-2-Etude électrochimique du comportement de l'acier dans le milieu corrosif	25
VI-2-1- Equipement et accessoires utilisés	25
VI-2-2- Préparation de l'échantillon	26

VI-2-3- Choix de milieu corrosif	26
VI-2-4- l'acier	26
VI-2-5- Préparation des solutions	27
VI-2-5-1-Solution de $KMnO_4$	27
VI-2-5-2- Solution $H_2SO_4$	27
VI-2-6- Méthode de dosage volumétrique	28
VI-2-6-1-Principe de la méthode	28
VI-2-6-2- Dédution de la relation du vitesse de corrosion	28
VI-3-Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse par l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	29
VI-3-1- En absence de l'inhibiteur	30
VI-3-2- Avec l'inhibiteur	30
VI-3-3-L'interprétation de la courbe de dosage $m=f(t)$ sans utilisation de l'inhibiteur	31
VI-3-4- Interprétations et discussions	32
<b>Conclusion générale</b>	32
<b>Références bibliographique</b>	33



# *Remerciements*

Nous voudrions remercier tout d'abord le Dieu tout puissant de nous avoir soignés et aidés.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur "**Mr. Khelef abd elhamid**" qui tout au long de la réalisation de notre thèse, n'a cessé de nous faire preuve de soutien et d'encouragement, ses nombreux conseils nous ont éclairé le chemin, nous lui devons tous nos remerciements les plus distingués.

Nos remerciements vont également à :

- Tous les enseignants de l'institut génie des procédés , université d'EL –OUED.
- Nos collègues de la promotion 2008-2009 pour leurs encouragements et aides .
- Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail par l'aide, la sympathie et le soutien moral.

*Merci.*

## **Résumé**

Ce travail consiste à étudier le pouvoir inhibiteur d'un composé ferrocénique (l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium) vis-à-vis la corrosion de l'acier XC52 dans un milieu d'acide sulfurique aqueux.

Le pouvoir inhibiteur du (l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium) est évalué par la méthode dosage volumétrique, basée sur le titrage avec une solution de  $\text{KMnO}_4$  la masse de fer dissout dans le milieu corrosif ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) suivi par le tracé des courbes de variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus on constate que le composé proposé a un plus grand pouvoir inhibiteur.

## **Introduction générale**

La lutte contre la corrosion nécessite de grands efforts, soit en remplaçant les équipements détériorés ou en dépensant sur leur protection.

Pour lutter contre la corrosion, plusieurs méthodes ont été utilisées comme le revêtement et les deux protections cathodique et anodique.

Les inhibiteurs sont des complexes chimiques qui s'ajoutent en petites quantités au milieu corrosif en contact avec le métal et qui arrête la corrosion ou ralentie sa vitesse. Les inhibiteurs se classent en deux catégories : organiques et minérales.

La méthode d'inhibition s'utilise beaucoup pour protéger les équipements qui sont en contact avec des solutions aqueuses corrosifs comme les eaux Albiennes, les eaux des tours de refroidissement et les échangeurs de chaleur.

Plusieurs recherches ont étudié l'effet inhibiteur des dérivés ferrocéniques dans des différents milieux corrosifs en utilisant des divers métaux. Ces recherches essaient jusqu'à présent de trouver des complexes organiques et organométalliques valables en étudiant leur efficacité inhibitrice.

C'est dans ce domaine que notre projet s'inscrit ; dans laquelle, on essaye d'étudier l'efficacité inhibitrice d'un dérivé ferrocénique (l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium) sur la corrosion de l'acier XC52 dans un milieu corrosif.

# Chapitre I : Généralités sur la corrosion

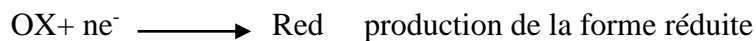
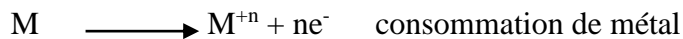
## I-1-Définition

Le terme "corrosion", du latin corrodre, signifie ronger, attaquer.

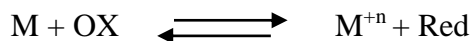
La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant dégradation du métal par action du milieu environnant, par contre un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'emploi et au temps d'exposition.

La corrosion pourra être un phénomène souhaitable car elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature ,et demandée dans certains procédés industriels

A l'échelle microscopique on peut définir la corrosion comme étant une réaction inter faciale irréversible d'un métal avec son environnement, qui implique une oxydation du métal et une réduction d'un composant de l'environnement. [1]



L'équation générale de la corrosion est:



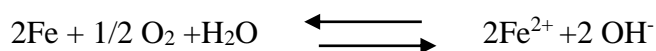
$M^{+n}$ : forme oxydée du métal M.

OX: oxydant existe dans l'environnement du métal.

Red: forme réduite.

## I-2-Corrosion humide (corrosion aqueuse)

La corrosion humide ou corrosion à température ambiante est la corrosion causée par un milieu corrosif aqueuse, l'agent corrosif dans ce cas est les molécules d'oxygène dissous si le milieu est basique.par exemple la corrosion de fer dans l'eau naturelle.



Si le milieu est neutre ou légèrement acide ,l'agent corrosif est donc les protons hydratés. Le fer se corrode dans l'eau naturelle légèrement acide suivant la réaction suivante: [1]



## I-3- Principaux facteur de la corrosion

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont:

-les protons solvatés

-L'oxygène dissous

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tel que:

-Des cations métalliques oxydant:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$

-Des anions oxydants:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{OCl}^-$

-Des gaz oxydants dissous :  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$

A haute température, certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve:

-L'oxygène gazeux

-La vapeur d'eau

-Dioxyde carbonique,  $\text{CO}_2$

-Les composés du soufre :  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . [2]

#### **I-4-Les types de corrosion**

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

##### **I-4-1-Corrosion électrochimique**

Ce type de corrosion implique un milieu corrosif conducteur d'électricité (milieux aqueux, sels fondus). Les principaux agents corrosifs dans ce cas sont les protons solvatés, l'oxygène dissous, les cations métalliques et les anions est les gaz dissous. Le milieu corrosif dans ce type de corrosion transporte les oxydants vers la surface du métal et les produits de corrosion vers la solution corrosive. [1]

##### **I-4-2-Corrosion chimique**

La corrosion est dite chimique lorsque le milieu corrosif est un liquide non électrolyte.

On peut dire aussi, la corrosion chimique s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases, une phase solide (métal) et une phase liquide, si le réactif est en phase liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface.

[1], [3]

##### **I-4-3-Corrosion sèche**

La corrosion est sèche que le milieu est un gaz, elle diffère de la corrosion électrochimique par le fait que le milieu corrosif ne se participe pas au déplacement des agents corrosifs vers la surface du métal. [1]

#### **I-4-4-Corrosion bactérienne**

Le Corrosion bactérienne Susceptibles de provoquer des nuisances dans l'industrie pétrolières.

Les bactéries prolifèrent dans de très nombreux milieux et dans des conditions très variées : elles se développent en milieu aéré comme en absence d'oxygène. [6]

#### **I-5- Différentes forme de corrosion**

Généralement on classe les différentes formes de corrosion suivant les aspects dans lesquelles elle se manifeste.

##### **I-5-1-Corrosion uniforme**

Elle représente environ 35% des cas de corrosion rencontrés dans l'industrie. Elle est la conséquence de la dissolution de tous les points constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macrographique, par une diminution globalement régulière de l'épaisseur, par opposition à la corrosion localisée.[4]

##### **I-5-2-Corrosion par piqûre**

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'oxydant dans le milieu accroît également les risques de piqûres. [3]

##### **I-5-3-Corrosion intergranulaire**

Elle se manifeste d'une façon sélective aux joints des intergranulaires, elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation d'un produit de corrosion aux joints de grains. [1]

##### **I-5-4-Corrosion galvanique**

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux immergés dans une solution corrosive.si ces deux

métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux.[1]

### **I-5-5-Corrosion par érosion**

Corrosion par érosion est due à l'accélération ou retardement de la corrosion d'un métal par le mouvement relative entre le milieu corrosif et la surface du métal.

Les métaux se trouvant dans des conditions d'écoulement rapide d'un fluide dans les canalisations par exemple, subissent une dégradation mécanique: c'est l'enlèvement mécanique de la matière. La réaction chimique s'ajoute à ce transport de matière en constituant le phénomène corrosion- érosion. [3][1]

### **I-5-6-Corrosion sous contrainte**

Ce type de corrosion est généré par l'action simultanée de contraintes de tension (les contraintes de compression ne provoquent aucun dommage) et d'un milieu agressif. Elle se caractérise par le développement de fissures branchées qui peuvent être soit trans granulaires soit inter granulaires dont la propagation peut être très rapide (quelque mm/h). [5]

### **I-5-7-Corrosion sélective**

Corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.[2]

### **I-5-8-corrosion sous tension**

Se manifeste sur des pièces soumises à des contraintes mécanique est superficielles, et se produit sur la surface, elle est dite aussi corrosion fissurant. [2]

### **I-5-9-Corrosion par cavitation**

La cavitation est une forme d'attaque par corrosion provoquée par la formation et réunion des bulles de vapeur dans un liquide au voisinage de la surface du métal. [2]

## **I-6-Les méthodes de protection contre la corrosion**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pèle-mêle. Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

Et pour éviter la corrosion, les principales procédures de protection contre la corrosion sont:

- ✓ Les choix de métal ou d'alliages adéquats dans leur place qui conviennent.
- ✓ Améliorer la résistance contre la corrosion pour le métal ou l'alliage
- ✓ Traitement de l'environnement ou bien le milieu qui cause la corrosion
- ✓ L'utilisation de matériaux non métalliques. [2], [7]

### **I-6-1-Protéctions électriques (active)**

Il s'agit de modifier le comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif, par l'intermédiaire d'un courant électrique.

Pour supprimer le phénomène de corrosion; il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. [9]

#### **I-6-1-1-Protection cathodique**

La protection cathodique est également réalisée à l'aide d'une source extérieure de courant qui permet de porter le potentiel du métal à une valeur suffisamment négative pour que la réaction d'oxydation n'ait pas. [9]

#### **I-6-1-2-Protection anodique**

Il est possible d'envisager une protection anodique c'est-à-dire avec passivation du matériau métallique, elle peut être obtenue en appliquant un potentiel élevé à ce métal au moyen d'un oxydant fort. Cette technique peut être dangereuse car elle peut provoquer une corrosion localisée; par piqûres. [10]

### **I-6-2-Protection par revêtement**

Ces revêtements isolent le matériau de l'électrolyte. Ils nécessitent toute une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Ils peuvent être métalliques, non métalliques, chimiques. [5]

#### **I-6-2-1 - Revêtements métalliques**

Il existe deux types de revêtements métalliques, suivant les places relatives qu'occupe dans la classification électrochimique, le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger ainsi dans le cas du fer, le revêtement de zinc, cadmium et aluminium sont anodiques les revêtements de plomb, étain, nickel, cuivre, argent, or et platine sont cathodiques. [5]

### **I -6-2-2- Revêtements non métalliques**

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et au gaz, grande adhérence, stabilité chimique.[5]

### **I -6-2-3-Revêtements chimiques**

L'oxydation et la phosphatation électrochimique et chimique forment les revêtements chimiques.

- ☒ **L'oxydation** : C'est l'application d'un film d'oxyde comme protection, comme l'anodisation de l'aluminium.
- ☒ **La phosphatation** : C'est l'application d'un film protecteur de phosphate améliorant l'adhérence des peintures. Ce le film bleu foncé à reflets verts est poreux et fragile. il se détruit en eau basique et acide.[11], [12]

### **I-7-Les inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteur de corrosion sont des substances qui sont ajoutées en faible quantité au milieu agressif, qui est ralenti ou stoppe le corrosion d'un acier ou métal placé au contact de ce milieu

Et pour être considéré comme bon inhibiteur un produit doit abaisser la vitesse de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques du métal.

#### **I-7-1-Principe des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion se déposent à la surface du métal et (empoisonnent) le processus de corrosion suivant les produits et les milieux considérés, le dépôt peut être organique ou minérale, épais ou monomoléculaire, adhérent ou faiblement adsorbé. L'inhibiteur peut s'adsorber, soit sans modification, soit après réaction avec le milieu corrosif ou les produits de corrosif déposés sur le métal.

L'inhibition peut être due à une isolation physique du métal (par dépôt protecteur) ou au blocage chimique d'une au moins des réactions participant au processus de corrosion. [13].[5]

#### **I-7-2-Les types d'inhibiteurs**

On peut différencier trois types d'inhibiteurs en fonction de leur influence sur la réaction électrochimique partielle:

**I-7-2-1-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. [5]

**I-7-2-2-Les inhibiteurs cathodiques** au contraire agissent sur les surfaces cathodiques des systèmes de corrosion électrochimique. Ils supposent aux transferts 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. [5]

**I-7-2-3-Les inhibiteurs mixtes** diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [14].

### **I-7-3-La solubilité d'inhibiteur**

Les inhibiteurs possèdent suivant leur formulation, différent caractère de solubilité.

-Soluble dans les hydrocarbures//insoluble dans l'eau.

-Insoluble dans les hydrocarbures//soluble dans l'eau.

-Soluble dans les hydrocarbures//dispersible dans l'eau.[13]

### **I-7-4-Efficacité d'un inhibiteur**

Un inhibiteur est efficace si son degré d'inhibition R (rendement d'inhibiteur) qui caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur est minimal. [9]

$$R = (V_0 - V) / V_0 \quad (1)$$

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

## Chapitre II: Corrosion électrochimique

### II-1- Etude des réactions de la corrosion

#### II-1-1- Introduction

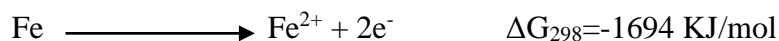
Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive plusieurs comportements peuvent se manifester :

- Corrosion du métal.
- Immunité du métal.
- Passivité du métal.

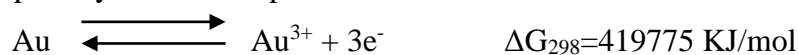
L'explication de ces diverses possibilités demande l'étude de déroulement, prévention de comportement du matériau. Il faut exposer les bases de la thermodynamique et de la cinétique.

#### II-1-2- Aspect thermodynamique de la corrosion

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



Donc le fer est oxydable à température ambiante au contraire l'or ne peut donc pas être attaquée 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  $\Delta G$  est positifs sont les métaux nobles[10].

L'énergie libre s'écrit comme suit :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[ox]}{[Red]} \quad (2)$$

Avec :  $\Delta G_0 = nFE_0$

$$\Delta G = nFE$$

$\Delta G_0$  : changement de l'énergie libre (standard).

R : constante des gaz parfait (8,3142J/mol K).

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

n : nombres d'électrons échangés.

F : faraday (1F=96500 C).

E : potentiel d'équilibre.

$E_0$  : potentiel standard.

Ceci limite donc l'intérêt pratique des considérations thermodynamiques, car elles ne permettent pas de prévoir la cinétique de la réaction de corrosion.

Cependant, la relation de Nernst est utile pour faire l'étude thermodynamique de nombreux systèmes électrochimiques [10].

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \text{Log} \frac{[ox]}{[Red]} \quad (3)$$

## II-2- 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.

$$E = E_{app} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (4)$$

$$E_{app} = E_0 + KpH \quad (5)$$

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 :

$K$  : 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 différenciant régions correspondantes aux différentes possibilités de comportement du métal.

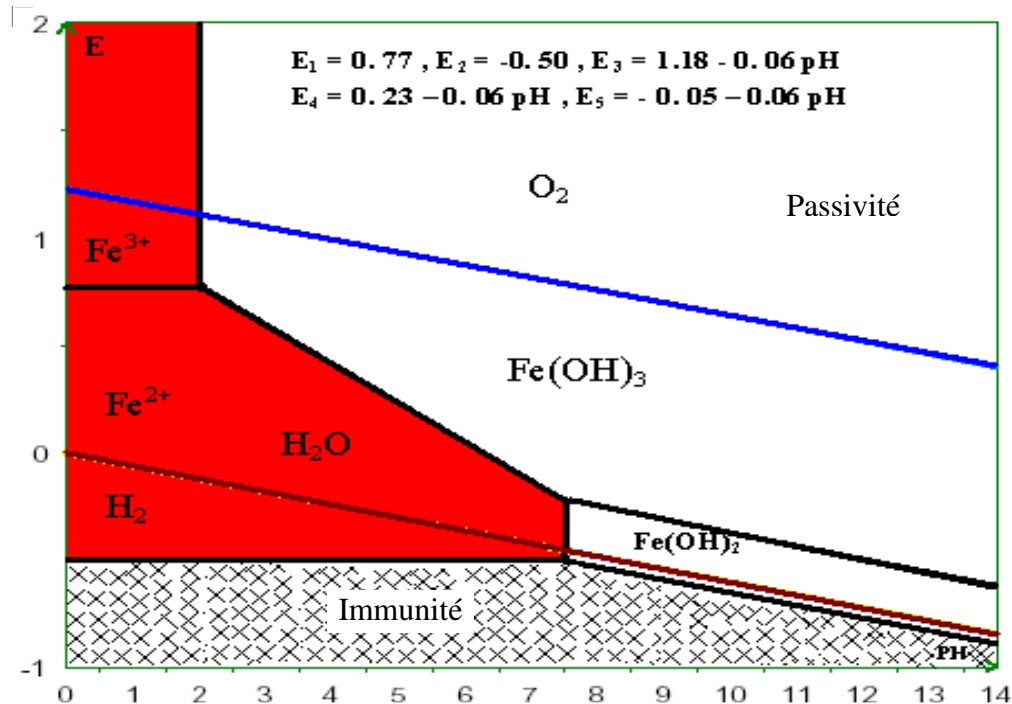
Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important ; on tient compte de deux oxydes le  $Fe(OH)_2$  et le  $Fe(OH)_3$ .

On distingue trois domaines de stabilité.

- **Corrosion** : celle ci intervient en milieu acide, le fer étant oxydé en ion  $Fe^{2+}$  puis éventuellement en ion  $Fe^{3+}$ .

- **Immunité** : s'étend dans tout le domaine de stabilité du métal.
- **Passivité** : résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice pour des pH intermédiaires [15].

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



*Schéma II-1 : Diagramme E-pH du fer (T=25°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.

### II-3-Applications de la cinétique électrochimique à la corrosion.

#### Courbes de polarisation et couplages galvaniques

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte (comme l'eau de mer contenant 3% de NaCl) a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cette solution : C'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans de nombreuses applications industrielles (accouplements acier laiton, assemblages soudés de différentes natures...).

Il s'établit alors un courant électrique qui tend à

Rééquilibrer le système ; la valeur de la variation de potentiel, causée par un courant qui entre ou qui sort d'une électrode est appelée polarisation. On définit alors la

surtension, notée  $\eta$ , comme la différence entre le potentiel de l'électrode lorsque le courant n'est pas nul et son potentiel d'équilibre.

### II-3-1-Les différents types de polarisations

On distingue trois types:

- La polarisation de concentration, qui dépend de l'évolution de la concentration en ions métalliques de la solution entourant l'électrode.
- La polarisation d'activation : c'est une polarisation provoquée par une réaction d'électrode lente, nécessitant une énergie d'activation pour se produire.
- La polarisation de résistance : elle est la conséquence de la chute de potentiel due à l'électrolyte entourant l'électrode et/ou au film produit par la réaction du métal à la surface de celui-ci [5].

### II-3-2-Courbe de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité de courant, selon la loi de Faraday. La densité de courant mesuré en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu. Selon la méthode employée, contrôle du potentiel ou contrôle du courant, on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique  $i=f(E)$  ou de polarisation galvanostatique  $E=f(i)$  [22].

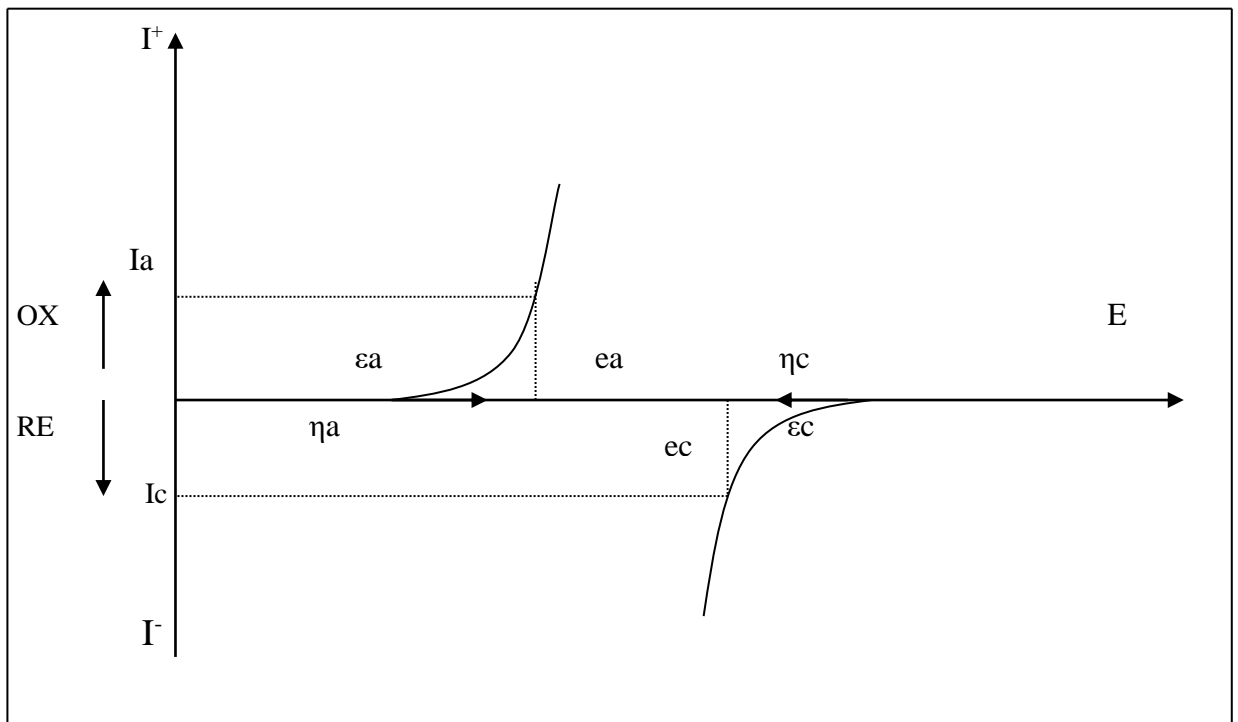


Schéma II-2 : Courbe de polarisation

## II-4-Aperçu sur la cinétique de la corrosion électrochimique

La vitesse d'une réaction de corrosion électrochimique est définie comme le nombre d'électrons échangés par unité de temps ou le nombre de coulombs de charge électrique qui circulent par unité de temps. Elle est ainsi 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.

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

Les relations suivantes établissent la proportionnalité entre le courant faradique et la vitesse de l'électrolyte.

$$I = \frac{dq}{dt} \text{ (coulombs / sec)} \quad (6)$$

$$v = \frac{dn}{dt} \text{ (mole / sec)} \quad (7)$$

$$v = \frac{i}{nFs} = \frac{I}{nF} \text{ (mole } s^{-1} \cdot \text{cm}^2) \quad (8)$$

$n$  : nombre d'électrons échangés.

$F$  : le faraday.

$s$  : surface d'électrode (métal) ( $\text{cm}^2$ ).

$v$  : vitesse de la réaction.

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  $I=f(E)$  [20]. 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 cathodique et anodique et représente l'effet global qui est la somme algébrique des courbes élémentaires.

### II-4-1- Droites de Tafel

Dans le cas de corrosion uniforme, la détermination du courant de corrosion est possible moyennant un certain nombre d'hypothèses dites hypothèse de Tafel [20].

- La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode.
- Les micro-anodes sont le siège d'une seule s : surface d'électrode (métal) (cm<sup>2</sup>).
- 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 [21].

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

$$\eta = a + b \log i \quad (9)$$

$\eta$  : Surtension

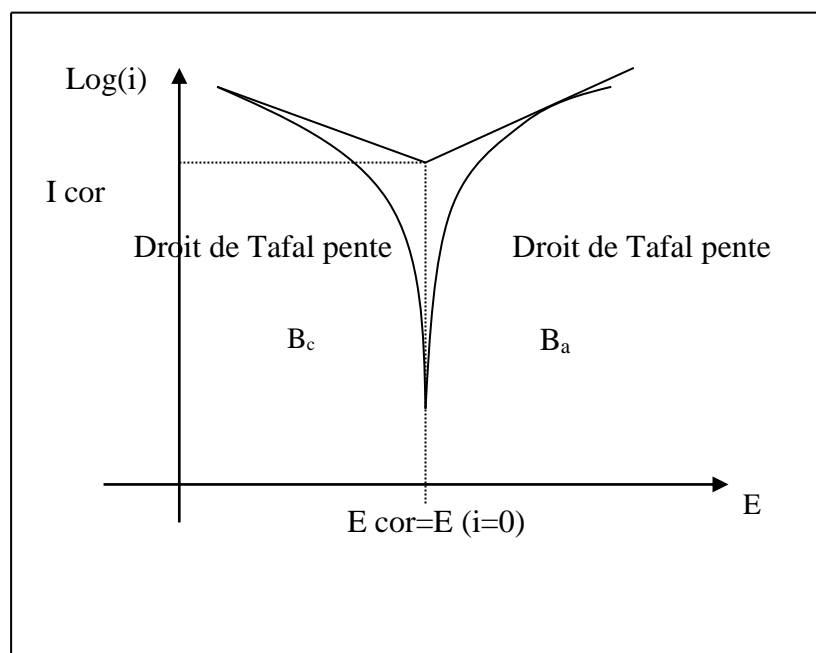
a et b : constantes dépendantes du système métal-électrolyte.

i : 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.

Par exemple la figure II.2 représente la polarisation logarithmique du fer dans une solution acide.



*Schéma II-3 : Droites de Tafel*

A l'équilibre les deux réactions (dépôt et dissolution) en lieu à la même vitesse ; c'est-à-dire le courant anodique du à l'oxydation est égal au courant cathodique du à la réduction.

Si les deux courants se compensent, on a un courant global nul.

$$I = i_a + i_c = 0 \quad (10)$$

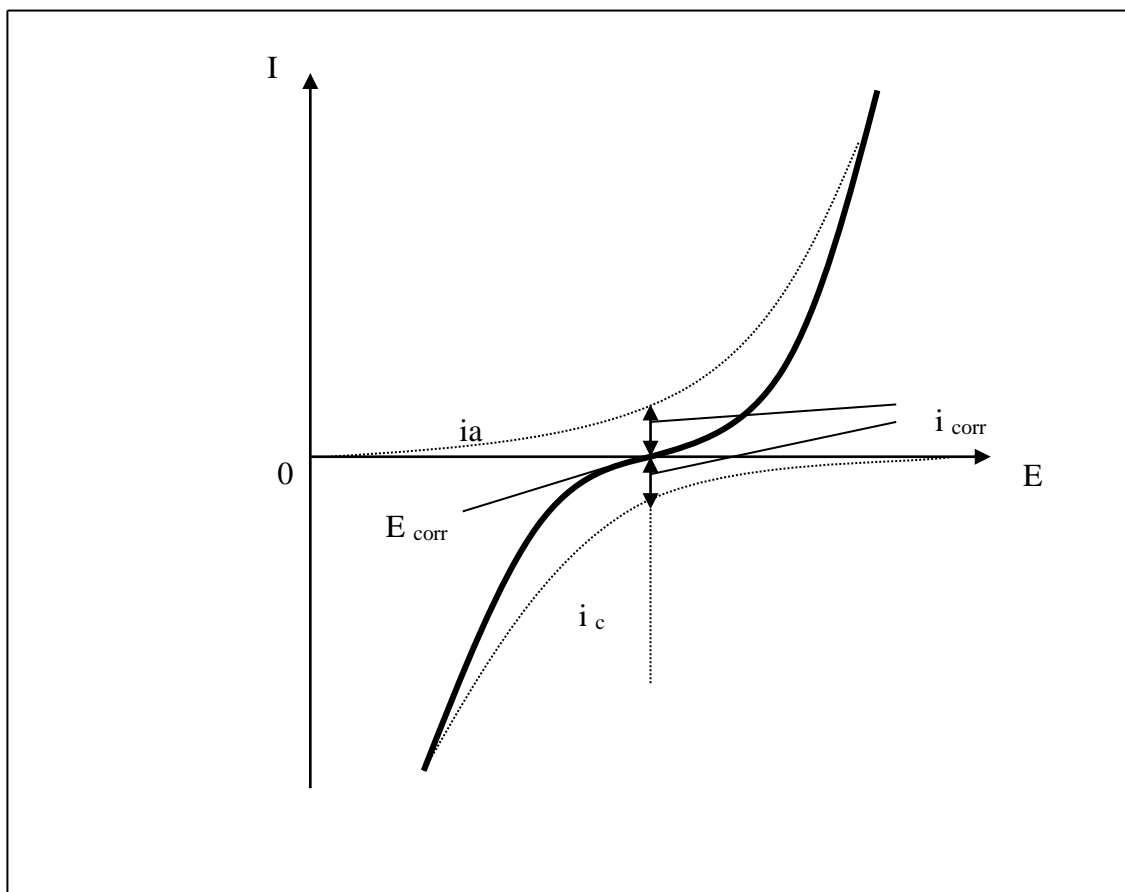
$i_a$  : courant anodique.

$i_c$  : courant cathodique.

On utilise la courbe de Tafel anodique et la courbe cathodique pour obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante a la densité de courant [16].

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\zeta}{Ba}\right) - I_0 \exp\left(-\frac{\zeta}{Bc}\right) \quad (11)$$

L'équation de Butler-Volmer s'écrit pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique.



**Schéma II-4 :** Densité de courant mesurée et densité de courant partiel anodique et cathodique près du potentiel de corrosion

Aux valeurs élevées de la polarisation, généralement plus élevées en valeur absolue que 50 à 100 millivolts, et dans une direction de polarisation donnée, le second terme de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable, et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel de corrosion fournit alors la valeur de  $I_{cor}$ .

## II-4-2-Expression de la vitesse de corrosion

La technique sert à déterminer le courant de corrosion  $I_{cor}$ , par la loi de Faraday, et à connaître la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos, dans la solution corrosive.

La région de Tafel cathodique, selon l'équation précédente, correspond à l'équation suivante :

$$I = -I_{cor} \exp\left(-\frac{\zeta}{Bc}\right) \quad (12)$$

$\zeta$  : polarisation cathodique.

$I_{cor}$  : densité du courant de corrosion.

Au potentiel de corrosion  $\zeta=0$ , le courant vaut  $I=I_{cor}$  et la vitesse de corrosion est :

$$V_c = \frac{I_{cor}}{nFS} \quad (13)$$

Avec :

$$i_{cor} = \frac{I_{cor}}{S} \quad (14)$$

S : surface de l'électrode de travail.

F: Faraday=96500 C.

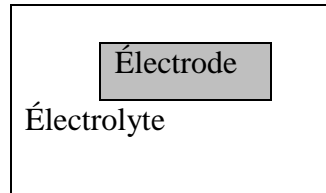
n : nombre d'électrons mise en jeux [22]

## II-5-Mesure de vitesse de la corrosion

Il y a deux types pour mesurer la vitesse: la méthode d'immersion et la méthode d'essais électrochimique.

### II-5-1-Les essais par immersion

Elles regroupent les différentes méthodes utilisées pour mesurer la perte de masse d'un métal corrodé et consiste à une exposition de matériaux dans le milieu pour une période prédéterminée. On cite ces méthodes ci-après. [17]



### **II-5-1-1-Méthode pondérale (perte de poids)**

Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après un temps d'exposition défini à un milieu corrosif.

#### **Avantages de cette méthode**

- Détermination de taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Fournit les évidences physiques les plus faibles possible.
- peut préciser la nature de corrosion à travers l'analyse des ses produits de corrosion.[2]

#### **Leurs inconvénients**

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids esurable.
- Elle utilise un grand nombre d'échantillons métalliques destinés aux teste corrosion et une grande qualité de milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation.[2]

### **II-5-1-2-Méthode analytique**

Cette méthode est basée sur le détermination de la concentration du métal dans le milieu corrosif selon un processus analytique ,cette concentration est déterminé soit par un dosage volumétrique ou par ionométrie. [2]

#### **II-5-1-2-1-Dosage volumétrique**

Elle détermine la masse de métal dissoute dans le milieu corrosif par dosage avec une solution de concentration connue ou solution standard[2]

#### **Les avantages de la méthode**

- Elle donne des résultats précis
- Elle utilise un seul récipient pour le milieu corrosif et un seul échantillon métallique.[2]

#### **Leurs inconvénients**

- Elle exige aussi un temps considérablement long pour avoir une différence de concentration entre deux prélèvements successifs de milieu corrosif.

- Risque d'interface lorsque le milieu corrosif contient beaucoup des ions (cas d'eau salée).[2]

### **II-5-1-2-2-Méthode ionométrique**

Ne diffère pas de la méthode de dosage volumétrique, la concentration de métal qui passe dans la milieu corrosif est déterminée selon la méthode ionométrique par l'analyse d'un échantillon prélevé du milieu corrosif par ionomètre.

#### **Inconvénients de la méthode**

- 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 électrode; il ya toujours le risque d'interface
- Les électrodes utilisées pour cette méthode sont coûteuses.

### **II-5-2-Essais électrochimiques**

Afin d'éviter la lourdeur des méthodes par immersion, précités avant et vu le nombre important d'échantillon à mettre en ouvre.

On peut utiliser un seul échantillon et mesurer l'intensité qui il faut appliquer pour le polariser à un potentiel donnée que l'on peut faire varier, non trace ainsi les courbes de polarisation  $I = f(E)$  .

- Cathodique pour  $E < E_{corr}$

- Anodique pour  $E > E_{corr}$

En outre , les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels, par contre les méthodes d'essais électrochimiques donnent des informations sur la cinétique de la vitesse de corrosion,par exemple en a deux techniques pour les essais électrochimiques :

- L'extrapolation des droits de Tafe .

- La mesure de la résistance de polarisation.

Ces deux techniques sont appliquées dans les cas ou les réactions sont contrôlées uniquement par un transfert de charge mais si le mécanisme suit un transfert de masse.

L'équation de buter-volmer s'écrit comme suit :

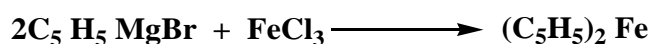
$$i = i_l \left( 1 - \exp \left( - \frac{nF}{RT} \eta \right) \right) \quad (15).$$

$i_l$  :densité de courant limite . [2]

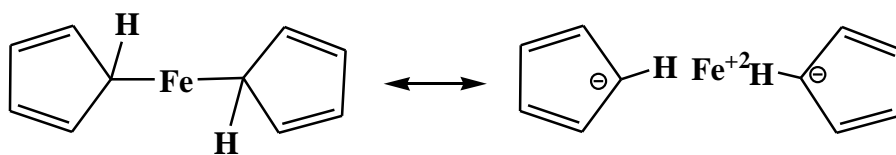
## Chapitre III : Synthèse de l'inhibiteur

### III-1- La découverte du ferrocène

La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux anglais et aux américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [27] au journal Nature, la synthèse de bis(cyclopentadiényl) fer ou ferrocène (1). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation ci dessous. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le Schéma I.2.



*Schéma III-1 : La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951.*

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [28]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique.

### III-2- La correction de la structure de ferrocène

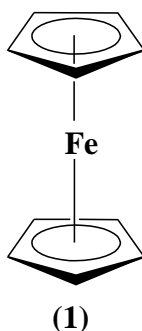
C'était le chimiste anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer carbone dans le bis(cyclopentadiényl) fer, appelé ferrocène (1).

La structure correcte de ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [29]. En 1952, E.O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands. Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [30]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires.

Les chimistes de l'époque ont été choqués; voici un rapport récent rédigé par l'un des plus grands spécialistes de la chimie structurale, J. D. Dunitz [31]: un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante; il était aussi sceptique. Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée. Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure".

L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [32]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [33].

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène (**1**), a constitué le point de départ de l'expansion rapide de la chimie organométallique et ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.



*Schéma III-2: Structure du Ferrocène.*

### **III-3- Les grandes réactions du ferrocène**

Les ferrocènes substitués peuvent être préparés directement ou indirectement. Dans la préparation indirecte, la molécule de ferrocène est utilisée comme un point de départ pour la synthèse des autres dérivés ferrocéniques, tandis que dans la synthèse directe, le ferrocène substitué est préparé par la réaction d'un composé dérivé de cyclopentadiène convenablement substitué avec le fer par des méthodes semblables à celles utilisées pour la préparation du ferrocène lui-même. Seulement, les bases fortes telles que le réactif de Grignard, les organothalliums, les réactifs de lithium ou de sodium, peuvent donner de bons rendements de dérivés ferrocéniques à partir de cyclopentadiènes substitués [34],[35].

Le schéma. III-3 représente quelques chemins réactionnels du ferrocène.

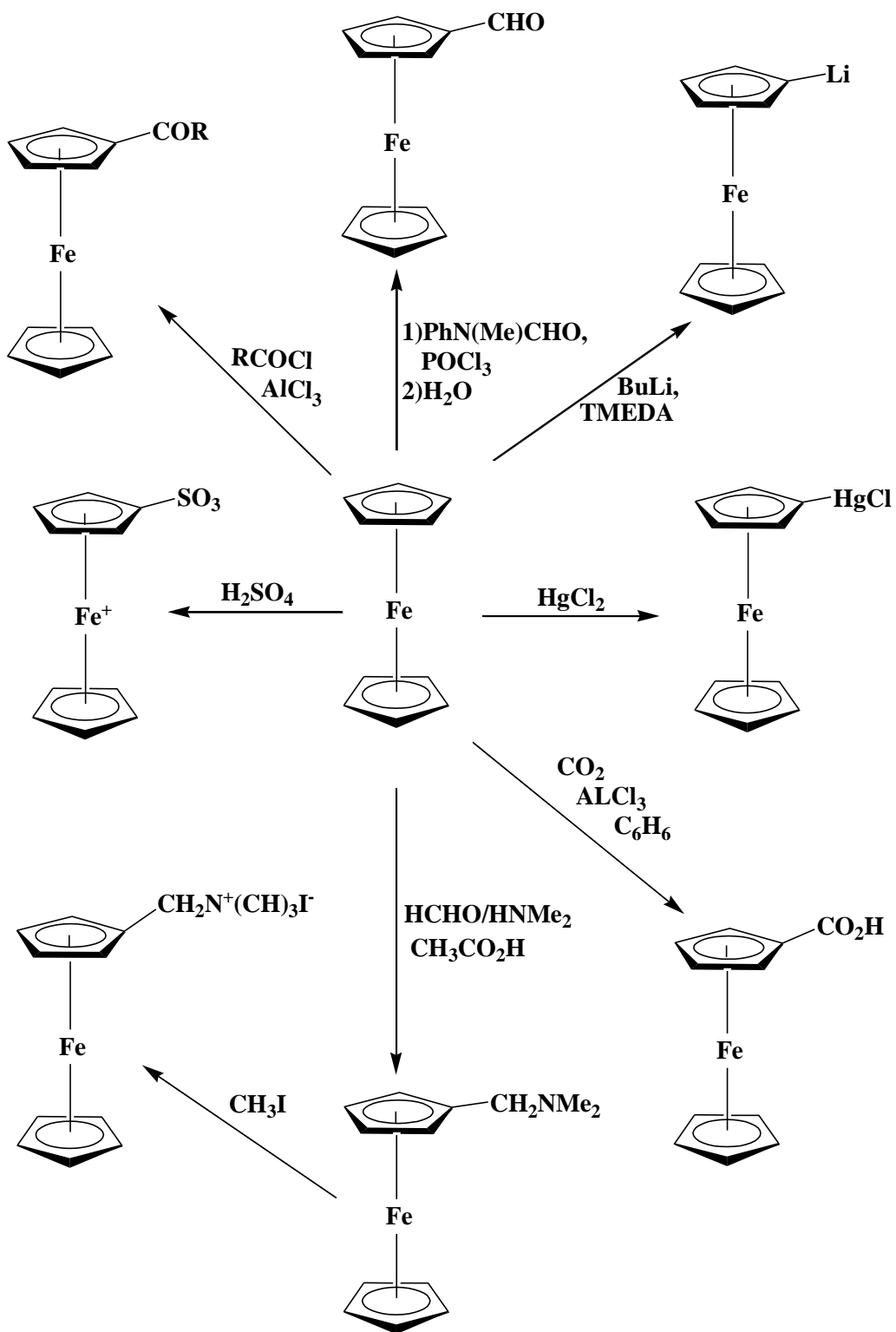
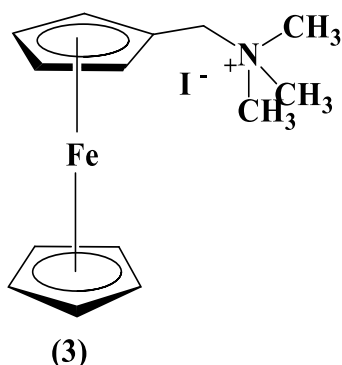


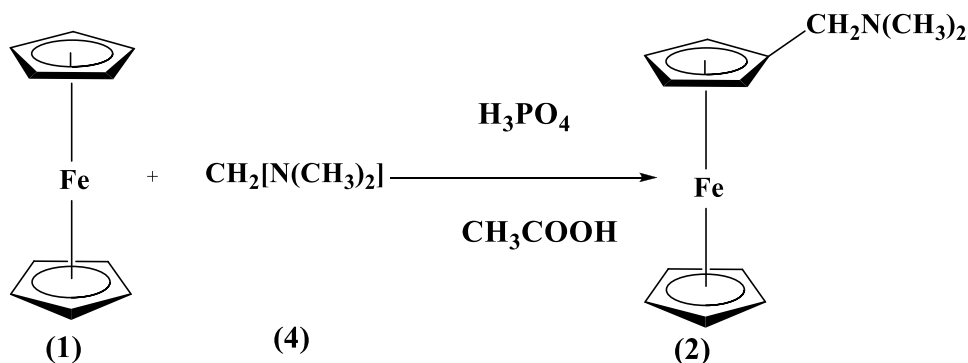
Schéma III-3: Quelques chemins réactionnels du ferrocène.

L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (3) [36] est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.



**Schéma III-4 :** Synthèse de ferrocénylméthyl diméthylamine (5)

Le ferrocénylméthyl diméthylamine (2) est préparé par une aminométhylation du ferrocène (1). Cette aminométhylation, peut être effectuée par la réaction avec le formaldéhyde et le diméthylamine dans l'acide acétique ou par l'utilisation de la base méthylène-bis-diméthylamine (4) comme un agent d'aminométhylation [37.38] schéma III.5. Le rendement de la réaction en utilisant le méthylène-bis-diméthylamine est supérieur à celui utilisant un mélange de formaldéhyde et le diméthylamine [38].

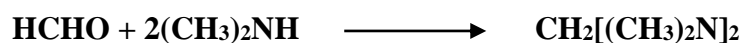


**Schéma III-5:** Synthèse de l'amine tertiaire

L'amine tertiaire (2) est aussi obtenue sous forme du sel iodé (3) schéma III.7, en utilisant en plus de l'acide acétique, l'acide phosphorique [38],[39].

Ce type de réaction se déroule avec une variété des composés porteurs d'un atome d'hydrogène actif, tel que l'ester acétoacétique, le thiophène, les phénols et certaines oléfines réactives, mais aucune réaction avec le benzène.

Le méthylène-bis-diméthylamine est préparé par la réaction de condensation du formaldéhyde et le diméthylamine en présence d'hydroxyde de potassium selon la réaction suivante [40], Schéma III.6.

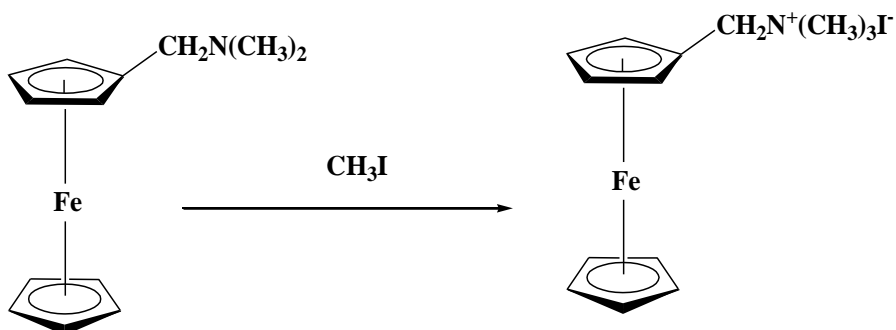


*Schéma III-6: Synthèse du méthylène-bis-diméthylamine*

### III-4-Synthèse d'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium(3)

L'amine (5) est précipitée sous forme du sel quaternaire (3) par un excès d'iodure de méthane dans le méthanol, schéma III.7. [41].

La structure de ce sel quaternaire (3) est également confirmée par les mêmes analyses spectroscopiques citées précédemment:



*Schéma III-7: Synthèse du sel quaternaire*

## Chapitre VI : résultats expérimentaux et discussion

### VI.1- Introduction

Cette partie expérimentale consiste à mettre en évidence l'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité inhibitrice de produits organiques (*l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 dans un milieu corrosif.

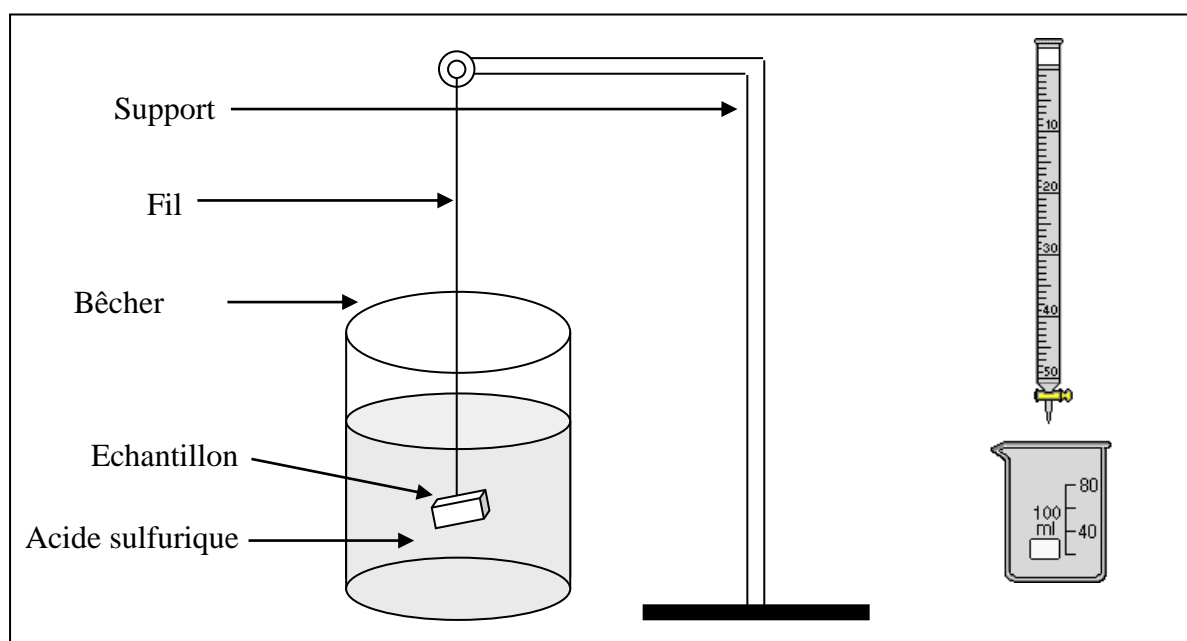
Avant de mettre à l'examen la qualité inhibitrice de notre composé sur la corrosion de l'acier, nous avons réalisé une étude électrochimique sur le comportement de l'acier dans le milieu corrosif (solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en absence de toute action inhibitrice.

### VI.2- Etude électrochimique du comportement de l'acier dans milieu corrosif:

#### VI.2.1- Equipement et accessoires utilisés

Notre étude est basée essentiellement sur le dosage de milieu corrosif qui contient un échantillon de l'acier XC52 par une solution de  $\text{KMnO}_4$  ; c'est la méthode de dosage. Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (figure VI-1) constitué par un béccher qui contient le milieu corrosif, un échantillon de l'acier immergé dans le milieu, une burette pleine de  $\text{KMnO}_4$ , et une montre pour mesurer le temps.

Après chaque 10 mn on fait un prélèvement de 15 ml et on le divise en 3 quantités de 5ml de chaque'une ; ensuite on les titre par la solution de  $\text{KMnO}_4$  jusqu'à on atteint le point de virage.

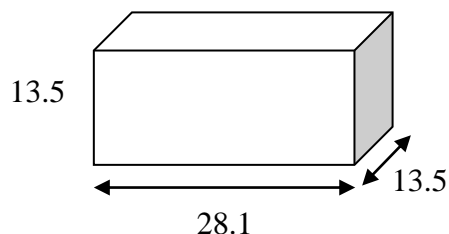


*Schéma VI : dispositif expérimental*

### VI.2.2- Préparation de l'échantillon :

Les échantillons utilisés dans notre expérience sont :

Géométriquement, chimiquement et physiquement uniformes, nettoyés, dégraissés et polies est se présentent sous la forme suivante:



Un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique sur la surface de travail de l'électrode. On a utilisé un papier abrasif à finesse de 400, 600 ,800 et en fin de 1000 $\mu$ m pendant 15 minutes. En même temps, un jet d'eau assure le dégagement de la chaleur pour éviter de gâcher la surface de l'électrode ; Après le lavage à l'eau, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillé de nouveau et finalement séché à l'air.

### VI.2.3- Choix de milieu corrosif :

Le milieu corrosif utilisé est constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à la Concentration 1 mol/l, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique à 92% de densité  $d=1.83$

On a utilisé l'acide sulfurique par ce qu'il est très agressif, il permet de prévoir la vitesse maximal de corrosion.

### VI.2.4- l'acier

L'acier utilisé dans notre étude est de type XC52, sa composition chimique a été déterminée au laboratoire ANABIB à Ghardaïa

Composition chimique			C %	SI %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %
Acier XC 52			0,0960	0,0981	1,366	0,0097	0,0059	0,0100	0,0050
Ni %	AL %	Co %	Cu %	Nb %	Ti %	V %	W %	Sn%	Fe%
0,0066	0,0354	0,0500	0,0100	0,0658	0,0348	0,0050	0,0500	0,0050	98,3

## VI.2.5- Préparation des solutions :

### VI.2.5 - 1- Solution de $\text{KMnO}_4$

La préparation de la solution de  $\text{KMnO}_4$  (0.01mole/l) a été faite a partir d'une solution mère a la concentration 1 mol/litre en appliquant la relation :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (15)$$

$C_1$  = la concentration de solution mère de  $\text{KMnO}_4$  (0.5M)

$V_1$  = le volume de  $\text{KMnO}_4$

$C_2$  = la solution à préparer (0.01M)

$V_2$  = le volume à prélever (500 ml)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{0.01 \cdot 500 \cdot 10^{-3}}{0.5} = 0.01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

### VI.2.5 - 2- Solution $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

On a préparer 500 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( 1M ) a partir la relation

$$V_i = \frac{C \cdot V \cdot M}{\rho \cdot d \cdot p}$$

C : la concentration molaire

V : la volume on synthétiser

M : la masse molaire  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98\text{g/mol}$

$\rho$  : la masse volumique

P: 0.92

d : 1.83

$V_i$  = le volume initial tiré à partir de solution de concentration inconnue

$$V_i = \frac{1 \cdot 500 \cdot 98}{1 \cdot 1.83 \cdot 0.92} = 23.10 \text{ ml}$$

## VI.2.6- Méthode de dosage volumétrique :

### VI.2.6.1-Principe de la méthode

La masse de fer dissout dans le milieu corrosif (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)est déterminée suivante la méthode analytique par le titrage avec un solution de KMnO<sub>4</sub>.

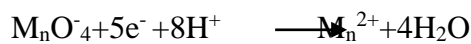
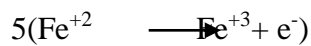
### VI.2.6.2- Dédution de la relation du vitesse de corrosion

Dans cette experiences il y a des réactions d'oxydo réduction se déroule comme suit :

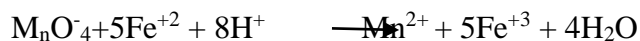
Les ions de Fe<sup>2+</sup> s'oxyde aux ions de Fe<sup>3+</sup> au même temp il y a une reduction du MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> aux ions Mn<sup>2+</sup> comme le montre les réactions suivantes :

Pour calculer la masse de fer dissout dans un miliu corrosif , nous poureons montrer la relation par les étapes suivant:

On a les demis réactions suivante:



Alos les réactions globale



Nous avons observer le sens de ions de KmnO<sub>4</sub>

On a la loi de titrage volumique suivant:

$$N_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = N_{\text{K}} V_{\text{K}} \dots\dots\dots (1)$$

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{K}} \cdot V_{\text{K}}}{V_{\text{Fe}}} \dots\dots\dots (2)$$

$$M_{\text{Fe}} = \frac{n}{V_{\text{T}}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M \cdot V_{\text{T}}} \dots\dots\dots (3)$$

$$N_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} E \Rightarrow N_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot E}{M \cdot V_{\text{T}}} \dots\dots\dots (4)$$

En remplaçant (3) dans (4), On obtient:

$$N_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot E}{M \cdot V_{\text{T}}} \Rightarrow m_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{Fe}} \cdot M \cdot V_{\text{T}}}{E} \dots\dots\dots (5)$$

En remplaçant (2) dans (5), On obtient:

$$M_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{K}} \cdot V_{\text{K}} \cdot M \cdot V_{\text{T}}}{E \cdot V_{\text{Fe}}} \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{On a : } V_{\text{T}} = (V_0 - nV_{\text{P}}) \dots\dots\dots (7)$$

$$N_{\text{K}} \cdot M$$

$$K = \frac{m}{V_{Fe}} \dots\dots\dots(8)$$

en remplaçant (7) et (8) dans (6) , On obtient:

$$m_{Fe} = K.V_K . (V_0 - nV_p)\dots\dots\dots(9)$$

$$V_{corr} = \frac{m}{S.t} \dots\dots\dots(10)$$

en remplaçant (9) dans (10), On obtient:

$$V_{corr} = \frac{K.V_K . (V_0 - nV_p)}{S.t} \dots\dots\dots(11)$$

tel que :

K: coefficient qui concerne la concentration de  $KMnO_4$  et volume d' échantillon

$V_K$ : La quantité suffisante de  $KMnO_4$  pour le dosage du volume prélevé à chaque fois.

$V_0$ : volume initial.

$V_p$  : volume prélevé à chaque fois de solution  $H_2SO_4$

n : nombre de prélèvement.

S: Surface d'échantillon.

$M_{Fe}$  : la masse totale qui accumulée après un intervalle de temps

T : le temps .

Calcule la valeur de constante K:

$$K = \frac{N_k . M}{V_{Fe}}$$

$$= \frac{0,01 \times 55,86}{2,50 \times 10^{-3}} = 2,2344 \text{ g/L}^2$$

### **VI.3- Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse par l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium**

Avant de mettre à l'examen la qualité inhibitrice de notre composé sur la corrosion de l'acier, nous avons réalisé une étude électrochimique sur le comportement de l'acier dans le milieu corrosif (solution d' $H_2SO_4$ ) en absence de l'inhibiteur.

#### **VI.3.1- En absence de l'inhibiteur :**

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

<b>n</b>	<b>t (min)</b>	<b>V<sub>K</sub>(ml)</b>	<b>m<sub>Fe</sub>(g)</b>	<b>V<sub>corr</sub> ( g. min<sup>-1</sup>. m<sup>-2</sup>)</b>
1	10	1.5	0.0130	0.6900
2	20	4.5	0.0360	0.956
3	30	6.3	0.0480	0.8500
4	40	7.5	0.0530	0.7040
5	50	12.3	0.0800	0.8500
6	60	17.4	0.1036	0.9100
7	70	21.9	0.1180	0.8950
8	80	24.9	0.1205	0.7970
9	90	33.6	0.1438	0.8440
10	100	38.1	0.1418	0.7490

### **VI.3.2- Avec l'inhibiteur :**

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

<b>n</b>	<b>t (min)</b>	<b>V<sub>K</sub>(ml)</b>	<b>m<sub>Fe</sub>(g)</b>	<b>V<sub>corr</sub> ( g. min<sup>-1</sup>. m<sup>-2</sup>)</b>
1	10	3	0.0262	1.3922
2	20	3.9	0.0319	0.8475
3	30	6	0.0450	0.7970
4	40	6.6	0.0466	0.6202
5	50	10.08	0.0654	0.6959
6	60	13.5	0.0800	0.7000

7	70	14.25	0.07690	0.5837
8	80	18.09	0.0875	0.5811
9	90	21.6	0.0925	0.5461
10	100	27.69	0.1031	0.5482

On résume les résultats de deux tableaux en deux figures l'une est de la masse en fonction de temps et l'autre est de vitesse de corrosion en fonction de temps, chaque figure contient deux courbe avec et sans inhibiteur. La manipulation précédente de l'étude de l'effet inhibiteur de composé l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium est fait à la cocentration 40 ppm

On utilise pour tracer les courbes le logiciel OriginPro 7.5. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

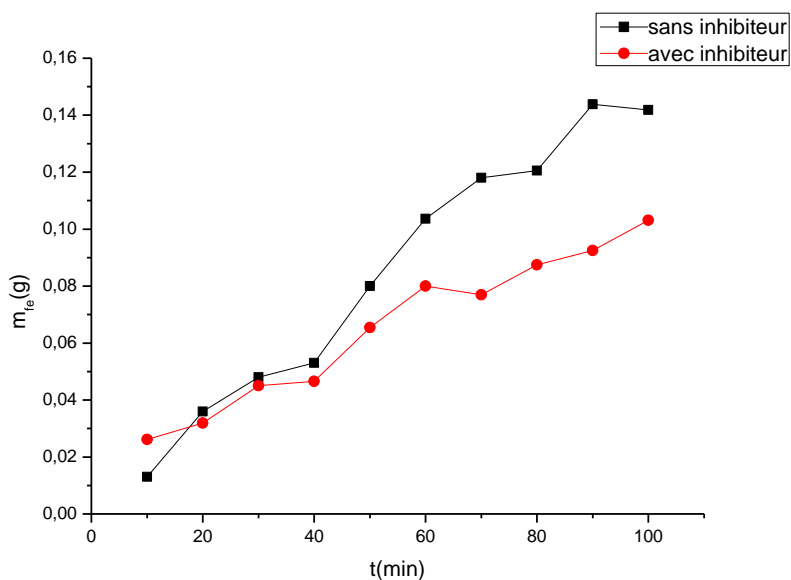


Figure VI.2- variation de la masse de fer dissoute en fonction du temps

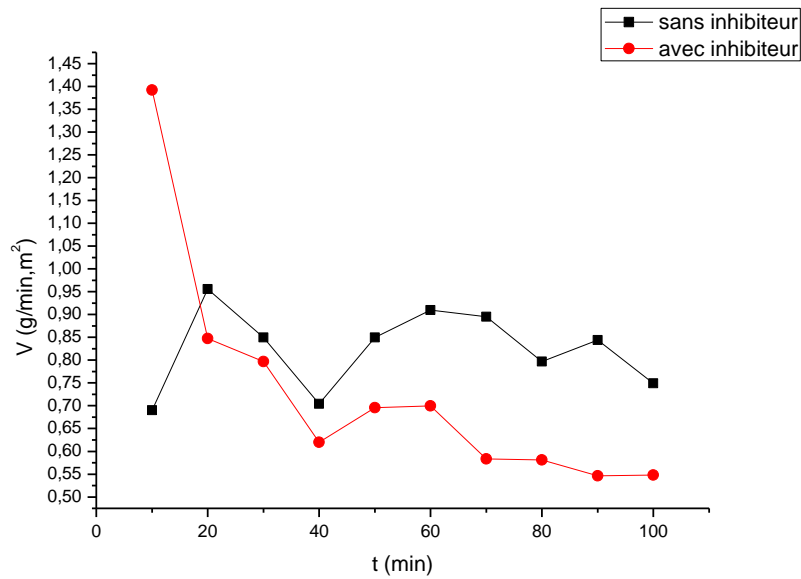


Figure VI.2- variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps

### VI.3.2- Interprétations et discussions :

D'après les résultats du tableau III.4 et de la courbe III.19, on observe que l'addition du composé fc22 au milieu corrosif provoque une diminution de la vitesse de la corrosion pour les concentrations 10, 20 ppm, puis il y a une augmentation de la vitesse de corrosion pour des concentrations supérieures à 20 ppm (à cette concentration il y a un déplacement de potentiel de corrosion vers les zones anodiques.), le taux d'inhibition à

cette concentration optimal est de 77.46%.

La vitesse de corrosion le plus élevée est égale à 2.24 mm /an, elle est obtenue à une concentration de 10 ppm, alors que la plus faible est de 1.03 mm/an obtenu pour une concentration de 20 ppm. Cette dernière valeur représente une bonne protection de l'acier.

Pour déterminer l'influence de la concentration de l'inhibiteur sur le potentiel de corrosion de l'acier, nous avons tracé la courbe de variation de ce dernier en fonction de

la concentration. On remarque qu'à partir d'une concentration de 60 ppm le potentiel commence à diminuer pour atteindre une valeur minimale correspond à 80 ppm.

Cette

variation renseigne sur le comportement cathodique de l'inhibiteur à ces concentrations.

## Références Bibliographique

- [1] <http://site.google.com/site/laneztsite>.18 janvier2009
- [2] **F.Haji** (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, Centre universitaire de OUARGLA2001.
- [3] **B.Lzhar**, *Influence des inhibiteurs organiques et inorganique sur la corrosion électrochimique d'acier en milieu acide*, Mémoire de fin d'étude, Centre universitaire de OUARGLA1998.
- [4] **K. Cheikh**, modèle statistique sur le mode d'action des inhibiteurs de la corrosion, mémoire de magister, centre universitaire de LAGHOUAT 2001.
- [5] **A.khelef**  
(Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse par le N,N-ferrocénylméthyl diméthylamine)  
Mémoire de fin d'étude, Centre universitaire de OUARGLA2004
- [6] **J.Jacques Lamoureux** *baralisg-maeder.precis de metllurgie nathar*.1990.
- [7] [http:// www.protection le corrosion](http://www.protectionlecorrosion.com).28 Avril 2009
- [8] *corrosion et inhibition de collecees*(sonatrac/hbk)1992.
- [9] dahmane lachcene (centre universitaire de ouaregla.1999)
- [10] **bouthi elrezzak** (*l'etude l'inflionce de vitesse d'ecoulement sur la corrosion et la protection avec l'utilisation* ) un inhibiteur hba .1999.
- [11] **A.Hannani**, *journée technique corrosion et protection service S.H.D. Berkaoui*, 2001.
- [12] **J-Jacques Lamoureux**, *Précis de corrosion, Edition Beauchemin* 1994.
- [13] ceca-prochinor(sonatrach /hbk)usa 1987.
- [14] **J C. SCULLY**, *corrosion protection, principe fondamentaux*, Paris 1995.
- [15] **M.Pourbaix**, *Atlas of potentiel /PH diagrammes*, Pergamon.Oxford, 1962.

- [16] **J F. Bosich**, *prévention de la corrosion* , 1977.
- [17] gerard et al (le livre de l'acier .
- [18] *cours de pg. physique de solide. session. 2001.*
- [19] **A.A Issaoui**. (1998) *optimisation des dosage d'inhibiteur de corrosion pour gaz ec*  
1185A.m2moire de magister.universit2 ouaregla p
- [20] **G.Milazzo**, *électrochimie* .Tome 1, 1996.
- [21] **M.Gonikbfrg**, *L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pression*,  
édition mir, 1974.
- [22] **Cours de PG**, *physique de solide. Session, 2001.*
- [23] **T.J. Kealy et P.L. Pauson**, *Nature*, 1951, 168, 1039.
- 24 **G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting et R.B. Woodward**, *J. Am. Chem. Soc.* ,1952,74, 2125.
- [25] **K.L. Rinchart et coll**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4111.
- [26] **G.D. Broadhead and A.R. Day**, *J. Org. Chem.*, 1955, 367.
- [27] **T. J. Kealy et P. L. Pauson**, *Nature*, (1951), 168, 1039.
- [28] **S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine**, *J. Chem. Soc.* (1952), **632**. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 185.
- [29] **G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward**, *J. Am. Chem Soc.* (1952), **74**, 2125.
- [30] **E. O. Fischer, W. Pfab**, *Z. Naturforsch. B* (1952), **7**, 377.
- [31] **J. D. Dunitz**, *Origins Life and Evolution of the Biosphere* (1997), **27**, 421. See also "Forty Years of Ferrocene": J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Ed.: M.V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (1993), 9.

- [32] **L. E. Orgel, J. D. Dunitz, Nature** (1953), **171**, 121.
- [33] The felicitous coining of the name "ferrocene" is due to Mark Whiting and occurs in the second Harvard paper, R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc. (1952), **74**, 3458.
- [34] **T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature**, (1951), 204,
- [35]. **G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B.Woodward, J. Am. Chem Soc.** (1952), 63
- [36] **D. Lednicer and C. R. Hauser, Org. Syn.**, (1960), 40, 31.
- [37] **J.K.Lindsay and C.R.Hanser, J.Org.Chem.**,1957, 22, 355.
- [38] **J.M.Osgerby and P.L.Pauson, J.Am.Chem.Soc.**,1958, 642.
- [39] **D.Lednicer and C.R.Hauser, Org.Syn.**,1960, 40 ,31.
- [40] **A.N.Nesmeyanov, V.S.Pekhi, Khin**, 1955, 14, 16.
- [41] **G.D.Broadhead and A.R.Day, J.Org.Chem.**,1955,367.