

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THESE DE MAGISTER

Présentée par

M<sup>me</sup> LARADJ SAMIA  
Née BENGUERGOURA



**CORROSION ACIDE D'UN ACIER AU CARBONE ;  
EFFICACITE INHIBITRICE DU BENZOTRIAZOLE**

Devant la commission d'examen

M. M. BEZZINA , Maître de Conférences.....Président  
M. H. BACHA , Maître de Conférences.....Examinateur  
M. D-E. AKRETCHE , Maître de Conférences.....Examinateur  
M. S-E . AMARA , Maître de Conférences.....Examinateur  
M. N. CHERIET , Chargé de Cours.....Invité  
M. A. BENCHETTARA , Maître de Conférences.....Directeur

Promotion 2002



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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA  
 FACULTE DES SCIENCES  
 DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THESE DE MAGISTER

Présentée par

M<sup>me</sup> LARADJ SAMIA  
 Née BENGUERGOURA

**CORROSION ACIDE D'UN ACIER AU CARBONE ;  
 EFFICACITE INHIBITRICE DU BENZOTRIAZOLE**

Devant la commission d'examen

M. M. BEZZINA , Maître de Conférences.....Président  
 M. H. BACHA , Maître de Conférences.....Examineur  
 M. D-E. AKRETCHÉ , Maître de Conférences.....Examineur  
 M. S-E . AMARA , Maître de Conférences.....Examineur  
 M. N. CHERIET , Chargé de Cours.....Invité  
 M. A. BENCHETTARA , Maître de Conférences.....Directeur

Promotion

2002



## ≡ DEDICACES ≡

- \* *A mon époux à qui je dois tout le respect, le dévouement et la reconnaissance.*
- \* *A mes parents à qui je dois tous les remerciements pour le meilleur qu'ils ont fait pour moi.*
- \* *A mes deux adorables filles, à qui je dois tout mon courage et ma détermination.*

M. D.R. AKRETCHE, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B., Chef de Département de Chimie et physique des Matériaux Inorganiques, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'il en soit chaleureusement remercié.

M. S.E. AMARA, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B., a bien voulu examiner ce travail, qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements.  
M. N. CHERIET, Chargé de Cours à l'U.S.T.S.D., a bien voulu accepter mon invitation, afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je remercie également M. M. TEMAR, Vice-Recteur de la Pédagogie à l'U.S.T.S.D. pour toute l'aide qu'il m'a fournie afin que ce travail puisse voir le jour.



# Remerciements

Cette modeste contribution a été réalisée sous la direction de M. A. BENCHETTARA, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B., Qu'il trouve ici mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche au laboratoire Electrochimie-Corrosion, et pour m'avoir aidée à assimiler les grandes lignes de cette discipline passionnante.

Pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, où se sont déroulées mes recherches, je remercie également M. Brahim Errahmani Chef de Département à l'Institut des Sciences Exactes à l'U.S.T.S.D.

Ce travail n'aurait pu arriver à son terme sans l'aide de M. M. BEZZINNA, Maître de Conférences et Doyen de la Faculté des Sciences Exactes à l'U.S.T.S.D, pour m'avoir soutenue et aidée; je le prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements. Pour m'avoir fait l'immense honneur d'accepter de présider le jury de soutenance, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde considération.

Mes remerciements vont aussi à M. H. BACHA Maître de Conférences et Directeur d'Etudes à l'Institut de Mécanique de l'U.S.T.S.D, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

M. D.E. AKRETCHE, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, Chef de Département de Chimie et physique des Matériaux Inorganiques, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'il en soit chaleureusement remercié.

M. S.E. AMARA, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, a bien voulu examiner ce travail, qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements.

M. N. CHERIET, Chargé de Cours à l'U.S.T.S.D, a bien voulu accepter mon invitation, afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je remercie également M. M. TEMAR Vice Recteur de la Pédagogie à l'U.S.T.S.D pour toute l'aide qu'il m'a fournie afin que ce travail puisse voir le jour.



Je voudrais également remercier mon amie MALEK ZOHRA , chargée De cours à l'U.S.T.S.D , pour l'aide qu'elle m'a apportée durant ces derniers temps au niveau du tronc commun technologie , l'institut ou je travaille .

Je voudrais remercier particulièrement M. ILLOUL YAHIA pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en m'aidant à bien manipuler mon ordinateur .

Que mes parents trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements , pour avoir gardé et veillé sur ma petite fille SARAH à chaque fois ou je me sentais dépassée .

Enfin j'adresse mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon cher époux pour m'avoir soutenue moralement ,pour m'avoir encouragée , pour m'avoir tendu la main afin de me relever à chaque fois ou je baissais les bras . Malgré ses multiples tâches il a toujours essayé de trouver du temps pour mes déplacements , pour l'immense patience et persévérance avec lesquelles il m'incitait à aller jusqu'au bout , je le prie vivement d'accepter mes profonds respects.

Je ne pourrais terminer ces remerciements , sans citer mes deux adorables petites filles SARAH et RYENNE , je leur dis que si maman vous a négligé par moment au cours de ce travail , c'est pour que dans l'avenir vous serez fières d'elle



## SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 1

### CHAPITRE I -

#### STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE D'UNE INTERFACE METAL -SOLUTION EN ABSENCE D'ABSORPTION SPECIFIQUE.

1-1- Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte ..... 3

1-1-1- Isotropie ..... 3

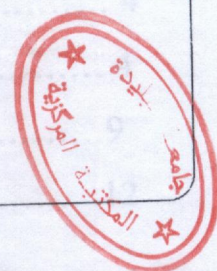
1-2- Modèle de Helmholtz ..... 4

1-3- Modèle de Gouy ..... 4

1-4- Modification de Stern ..... 4

1-5- Conclusion ..... 4

## SOMMAIRE



### CHAPITRE II

#### CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

1- Vitesse et cinétique d'une réaction électrochimique ..... 14

1-1- Relation entre le courant électrique et la vitesse d'une  
réaction d'électrode ..... 14

1-2- polarisation stationnaire d'électrode ..... 17

1-3- Surtension électrique ..... 17

1-3-1- Surtension positive ..... 18

1-3-2- Surtension négative ..... 18

1-4- Régimes cinétiques ..... 19

1-4-1- Convection ..... 20

1-4-2- Migration ..... 20

1-4-2- Diffusion ..... 20



## SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 1

### CHAPITRE - I -

STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE D'UNE..... 24

INTERFACE METAL -SOLUTION EN ABSENCE D'ABSORPTION..... 26

SPECIFIQUE..... 28

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1-1- Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte ..... | 3  |
| 1-1-1- Isotropie.....                                        | 3  |
| 1-2- Modèle de Helmholtz.....                                | 4  |
| 1-3- Modèle de Gouy Chapman.....                             | 4  |
| 1-4 - Modification de Stern.....                             | 9  |
| 1-5- Conclusion .....                                        | 12 |

### CHAPITRE II

#### CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1- Vitesse et cinétique d'une relation électrochimique.....                              | 14 |
| 1-1- Relation entre le courant électrique et la vitesse d'une réaction d'électrode ..... | 14 |
| 1-2- polarisation stationnaire d'électrode.....                                          | 17 |
| 1-3- Surtension électrique .....                                                         | 17 |
| 1-3-1- Surtension positive.....                                                          | 18 |
| 1-3-2- Surtension négative .....                                                         | 18 |
| 1-4 Régimes cinétiques .....                                                             | 19 |
| 1-4-1- Convection .....                                                                  | 20 |
| 1-4-2- Migration .....                                                                   | 20 |
| 1-4-2- Diffusion .....                                                                   | 20 |



|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2- Régime pur de transfert de charges .....                                                                                                                         | 21  |
| 2-1- Effet de la double couche électrique sur l'énergie d'activation, et relation entre énergie libre chimique $\Delta G^*$ et électrochimique $\Delta G^*_e$ ..... | 21  |
| 2-2- Expression de la vitesse de réduction et de la vitesse d'oxydation.....                                                                                        | 23. |
| 2-3 – Equation du courant faradique en fonction du potentiel .....                                                                                                  | 24  |
| 2-4-Formes des courbes potentiel- courant en cinétique d'activation .....                                                                                           | 26  |
| 2-5 Régime mixte d'activation-diffusion.....                                                                                                                        | 28. |
| 2-6 - Régime pur de diffusion .....                                                                                                                                 | 30  |
| 3 - Exploitation des courbes courant – potentiel .....                                                                                                              | 31  |
| 3-1- Traitement d'une courbe $i - E$ représentative d'une cinétique pure d'activation .....                                                                         | 32  |
| 3-1-1- Equation de la surtension au voisinage de l'équilibre .....                                                                                                  | 32  |
| 3-1-2 – Détermination de la résistance de polarisation d'activation .....                                                                                           | 33  |
| 3-1-3- Equation des droites de Tafel d'une électrode réversible.....                                                                                                | 33  |
| 3-2-6- Corrosion cavemieuse .....                                                                                                                                   | 37  |
| 3-2-7- Corrosion biologique .....                                                                                                                                   | 37  |
| 3-2-8- Corrosion par usure, et par contrainte mécanique .....                                                                                                       | 37  |
| 3-3- Représentation schématique des différentes formes de corrosion.....                                                                                            | 38  |
| 4- Les facteurs de la corrosion .....                                                                                                                               | 39  |
| 5 – Étude de la corrosion par les méthodes électrochimiques .....                                                                                                   | 40  |
| 5-1- Introduction .....                                                                                                                                             | 40  |
| 5-2 – Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte.....                                                                                                        | 40  |
| 5-2-1 – potentiel d'une électrode .....                                                                                                                             | 40  |
| 5-2-1-A- Potentiel d'équilibre .....                                                                                                                                | 40  |
| 5-2-1-B- Potentiel de corrosion.....                                                                                                                                | 42  |
| 5-3 – Mesure des potentiels de dissolution .....                                                                                                                    | 43  |



**CHAPITRE – III –** ..... 44

**NOTIONS THEORIQUES SUR LA CORROSION ET LA** ..... 44

**PROTECTION** (B) ..... 47

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1- Définition de la corrosion.....                                       | 35 |
| 2- Corrosion électrochimique .....                                       | 35 |
| 3 – Morphologie de la corrosion .....                                    | 36 |
| 3-1-Corrosion uniforme ou généralisée:.....                              | 36 |
| 3-2- Corrosion localisée .....                                           | 36 |
| 3-2-1- Corrosion par piqûres .....                                       | 36 |
| 3-2-2- Corrosion intragranulaire .....                                   | 36 |
| 3-2-3- Corrosion intergranulaire .....                                   | 37 |
| 3-2-4- Corrosion sélective .....                                         | 37 |
| 3-2-5- Corrosion galvanique .....                                        | 37 |
| 3-2-6- Corrosion caverneuse .....                                        | 37 |
| 3-2-7- Corrosion biologique .....                                        | 37 |
| 3-2-8- Corrosion par usure, et par contrainte mécanique .....            | 37 |
| 3-3- Représentation schématique des différentes formes de corrosion..... | 38 |
| 4 - Les facteurs de la corrosion .....                                   | 39 |
| 5 – Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques .....        | 40 |
| 5-1- Introduction .....                                                  | 40 |
| 5- 2 – Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte.....            | 40 |
| 5-2-1 – potentiel d'une électrode .....                                  | 40 |
| 5-2-1-A- Potentiel d'équilibre .....                                     | 40 |
| 5-2-1-B- Potentiel de corrosion.....                                     | 42 |
| 5 – 3 – Mesure des potentiels de dissolution .....                       | 43 |



|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5- 4- Cinétique électrochimique d'une électrode mixte.....                      | 44. |
| 5-4-1- Electrode mixte .....                                                    | 44  |
| 5-4-2- Courbe de polarisation mixte d'une électrode mixte.....                  | 44  |
| 5-4-2-A-Diagramme $i = f(E)$ .....                                              | 47  |
| 5-4-3- Définition de $E_{corr}$ et $i_{corr}$ .....                             | 48  |
| 5-4-4- Approximation de Tafel .....                                             | 50  |
| 5-4-5- Facteurs influençant la vitesse de corrosion.....                        | 51  |
| 5-4-6- Résistance de polarisation .....                                         | 53  |
| 5-4-7- Energie d'activation $\Delta G^*$ .....                                  | 55  |
| 5-5- Méthodes principales d'études et de contrôle de la corrosion.....          | 56  |
| 5-5-1- Méthodes visuelles et optiques .....                                     | 56  |
| 5-5-2- Méthodes pondérales .....                                                | 56  |
| 5-5-3- Méthodes électrochimiques .....                                          | 56  |
| 5-6- Méthodes de mesure des potentiels de corrosion .....                       | 57  |
| 5-6-1- Variation du potentiel en fonction du temps .....                        | 57  |
| 5-6-2- Variation du potentiel en fonction de pH de la solution .....            | 59  |
| 5-7- Principaux types de corrosion rencontrés dans l'industrie pétrolière ..... | 61  |
| 5-7-1- Corrosion fragilisante .....                                             | 61  |
| 5-7-2- Corrosion carbonique .....                                               | 61  |
| 5-7-3- Corrosion par le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) .....                    | 62  |
| 5-7-4- Corrosion par l'oxygène .....                                            | 62  |
| 4-1- Adsorption des inhibiteurs organiques.....                                 | 69  |
| 4-1-1- Liaisons électrostatiques .....                                          | 69  |
| 4-1-2- Liaison chimique .....                                                   | 70  |
| 4-2- Mécanisme de protection de la surface métallique .....                     | 71  |
| 4-2-1- Blocage non réactif de la surface .....                                  | 72  |
| 4-2-2- Détermination du max de recouvrement $\theta$ par l'inhibiteur .....     | 72  |



## CHAPITRE - IV -

### LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 - Etude du problème et importance économique .....                          | 63 |
| 2 - Moyen de lutte contre la corrosion .....                                  | 64 |
| 2 -1- Protection par revêtements .....                                        | 64 |
| 2 -1- 1- Revêtements non métalliques.....                                     | 64 |
| 2 -1 - 2- Revêtements métalliques .....                                       | 64 |
| 2 - 2 - Protection électrochimique .....                                      | 64 |
| 2 - 3 - Protection par inhibition .....                                       | 64 |
| 3 - Les inhibiteurs de corrosion .....                                        | 65 |
| 3 - 1 - Définition d'un inhibiteur de corrosion .....                         | 65 |
| 3 - 2 - Conditions d'utilisation et fonctions essentielles .....              | 65 |
| 3 - 3 - Utilisations industrielles courantes .....                            | 65 |
| 3 - 4 - Mécanisme de l'inhibition .....                                       | 66 |
| 3 - 4 -1- Inhibition par interface .....                                      | 66 |
| 3 - 4 -2- Inhibition par interphase.....                                      | 66 |
| 3 - 5 - Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides.....             | 67 |
| 4 - Les inhibiteurs organiques .....                                          | 67 |
| 4 -1- Adsorption des inhibiteurs organiques.....                              | 69 |
| 4 -1 -1- Liaisons électrostatiques .....                                      | 69 |
| 4 -1- 2- Liaison chimique .....                                               | 70 |
| 4 -2- Mécanisme de protection de la surface métallique .....                  | 71 |
| 4 -2-1- Blocage non réactif de la surface .....                               | 72 |
| 4 -2- 2- Détermination du taux de recouvrement $\theta$ par l'inhibiteur..... | 72 |



|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4-2-3- Isothermes d'adsorption.....                                            | 73 |
| 4-3 - Inhibiteurs inorganiques .....                                           | 75 |
| 4-3-1- Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde .....                  | 75 |
| 4-3-2- Formation de produits insolubles .....                                  | 75 |
| 4-4 - Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion .....                     | 76 |
| 4-4-1- Mesure du potentiel de corrosion .....                                  | 76 |
| 4-4-2- Tracé des courbes stationnaires intensité - potentiel .....             | 76 |
| 4-4-3- Mesure de la résistance de polarisation .....                           | 77 |
| 4-4-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                         | 77 |
| 4-5 - Méthodes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion ..... | 77 |
| 4-6 - Critères de choix des inhibiteurs et leurs importance .....              | 78 |

1-2- Techniques expérimentales .....

1-2-1- Protocole expérimental .....

1-2-2- Mesure du potentiel libre .....

1-2-3- Tracé des courbes de polarisation .....

2- Étude potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu acide  
 pH = l'effet de concentration du benzotriazole.....

2-1- Introduction .....

2-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition .....

2-3- Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....

2-4- Courbes de polarisation .....

2-5- Résultats et discussion .....



## CHAPITRE - V-

### 1/- TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1-1- Matériel et Montage .....                                           | 80        |
| 1-1-1- Cellule de mesure .....                                           | 80        |
| 1-1-2- Les électrodes .....                                              | 81        |
| 1-1-3- Matériau étudié .....                                             | 81        |
| 1-1-4- Produits utilisés .....                                           | 82        |
| 1-1-5- Préparation de l'échantillon .....                                | 82        |
| 1-2- Techniques expérimentales .....                                     | 83        |
| 1-2-1- Protocole expérimental .....                                      | 83        |
| 1-2-2- Mesure du potentiel libre.....                                    | 83        |
| 1-2-3- Tracé des courbes de polarisation .....                           | 83        |
| <b>2-/ Etude potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu acide</b> |           |
| <b>pH = 1 effet de concentration du benzotriazole.....</b>               | <b>85</b> |
| 2-1- Introduction .....                                                  | 85        |
| 2-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition .....       | 85        |
| 2-3- Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....             | 85        |
| 2-4 -Courbes de polarisation .....                                       | 85        |
| 2-5- Résultats et discussion.....                                        | 90        |



**3 -/ Etude du comportement de l'acier sans et avec inhibiteur, pour différentes températures à pH = 1.....91**

3-1- Résultats et discussion.....93

3-1-1- Potentiel libre .....93

3-1-2- Potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  .....93

3-1-3- Densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ .....97

3-1-4- Résistance de polarisation  $R_p$ .....97

3-1-5- Energie d'activation  $\Delta G^*$  .....105

3-1-6- Les pentes anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  .....105

3-1-7- Isotherme d'adsorption de Langmuir .....105

Conclusion de l'étude à pH = 1.....108

**4-/ Etude potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu acide  
pH = 2.5.....110**

4-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition .....110

4-2-1- Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....110

4-2-2- Courbes de polarisation .....110

4-2-3- Résultats et discussions .....110

a / Potentiel de corrosion .....113

b / Courant de corrosion .....113

c / Efficacité inhibitrice .....113

**5-/ Etude du comportement de l'acier sans et avec inhibiteur, pour différentes températures à pH = 2.5 .....113**

5-1- Résultats et discussions .....115



|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 5-1-1- Potentiel libre .....                                       | 115 |
| 5-1-2- Potentiel de corrosion $E_{\text{corr}}$ .....              | 115 |
| 5-1-3- Densité de courant de corrosion $I_{\text{corr}}$ .....     | 115 |
| 5-1-4- Résistance de polarisation $R_p$ .....                      | 115 |
| 5-1-5- Energie d'activation $\Delta G^*$ .....                     | 120 |
| 5-1-6- Les pentes anodique $\beta_a$ et cathodique $\beta_c$ ..... | 123 |
| 5-1-7- Isotherme d'absorption de Langmuir .....                    | 123 |
| Conclusion de l'étude à $\text{pH} = 2.5$ .....                    | 123 |

## 6-/ Etude potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu acide

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| $\text{pH} = 4$ .....                                              | 127 |
| 6-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition ..... | 127 |
| 6-2-1- Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....     | 127 |
| 6-2-2- Courbes de polarisation .....                               | 127 |
| 6-2-3- Résultats et discussion .....                               | 127 |
| a / Potentiel de corrosion .....                                   | 129 |
| b / Courant de corrosion .....                                     | 129 |
| c / Efficacité inhibitrice .....                                   | 129 |

## 7-/ Etude du comportement de l'acier sans et avec inhibiteur pour différentes températures à $\text{pH} = 4$ .....

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 7-1- Resultats et discussion .....                                 | 131 |
| 7-1-1- Potentiel libre .....                                       | 131 |
| 7-1-2- Potentiel de corrosion $E_{\text{corr}}$ .....              | 131 |
| 7-1-3- Densité de courant de corrosion $I_{\text{corr}}$ .....     | 131 |
| 7-1-4- Résistance de polarisation $R_p$ .....                      | 131 |
| 7-1-5- Energie d'activation $\Delta G^*$ .....                     | 135 |
| 7-1-6- Les pentes anodique $\beta_a$ et cathodique $\beta_c$ ..... | 135 |



7-1-7- Isotherme d'absorption de Langmuir .....135

Conclusion de l'étude à pH = 4. ....140

**CONCLUSION GENERALE**

**BIBLIOGRAPHIE**

INTRODUCTION



## INTRODUCTION

# INTRODUCTION

La corrosion, phénomène naturel et universel, existe apparemment depuis fort longtemps. En réalité, la corrosion est la cause de l'altération ou de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou artificiels ; au XX<sup>ème</sup> siècle, les problèmes de corrosion ont pris une importance considérable, surtout pendant les quatre dernières décennies.

Par ailleurs, elle constitue un véritable problème économique qui ne peut plus être négligé. Les estimations chiffrées atteignent régulièrement des dizaines de milliards de francs par an dans les principaux pays industrialisés. C'est ainsi par exemple que, chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion. Cela représente une perte de 5 tonnes par seconde ; dans les grandes entreprises chimiques mondiales, le coût de la lutte contre la corrosion représente régulièrement plusieurs pour cent du chiffre d'affaires annuel ; de ce fait toute méthode de prévention nécessite une analyse économique ; le choix doit donc porter sur celle dont le coût annuel est le moins élevé.

En général, beaucoup de matériaux sont soumis à des milieux acides (conditions climatiques ; compositions des eaux d'infiltration ; produits de stockage etc...). Pour combattre la corrosion implique de connaître les méthodes préventives et curatives liées à ces diverses manifestations.



## INTRODUCTION

La corrosion, phénomène naturel et universel, existe apparemment depuis fort longtemps. En réalité, la corrosion est la cause de l'altération ou de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou artificiels ; au XX<sup>ème</sup> siècle, les problèmes de corrosion ont vu leur importance grandir considérablement, spécialement durant les quatre dernières décennies.

Par les coûts qu'elle occasionne, la corrosion a alors pris un poids économique qui ne peut plus être négligé. Les estimations chiffrées atteignent régulièrement des dizaines de milliards de francs par an dans les principaux pays industrialisés. On estime par exemple que, chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion. Cela représente une perte de 5 tonnes par seconde ; dans les grandes entreprises chimiques mondiales, le coût de la lutte contre la corrosion représente régulièrement plusieurs pour cent du chiffre d'affaire annuel ; de ce fait toute méthode de prévention nécessite une analyse économique ; le choix doit donc porter sur celle dont le coût annuel est le moins élevé.

En général, beaucoup de matériaux sont soumis à des milieux acides (conditions climatiques ; compositions des eaux d'infiltration ; produits de stockage, etc...). Donc, combattre la corrosion implique de connaître les méthodes préventives et curatives liées à ces diverses manifestations.



Parmi les nombreuses méthodes de lutte contre la corrosion, nous nous sommes intéressés, dans notre recherche, à l'étude de l'efficacité inhibitrice du benzotriazole sur la corrosion en milieu acide, d'un acier au carbone du type *API 5L X 52*, destiné à l'utilisation dans les puits de pétrole.

En premier lieu, nous avons orienté notre travail sur la recherche d'une concentration optimale d'inhibition à  $\text{pH} = 1 - 2,5$  et  $4$  en milieu aéré.

Ce travail a été suivi, d'une étude des paramètres cinétiques de la corrosion, à la concentration optimale d'inhibition en milieu acide, et à différentes températures.

Les résultats obtenus ont été commentés et suivis d'une conclusion sur l'efficacité du benzotriazole comme inhibiteur de corrosion en milieu acide aéré, et à différentes températures.

Le benzotriazole est un inhibiteur qui a donné beaucoup de satisfaction pour le cuivre [1], et comme il n'a pas été utilisé pour l'inhibition des aciers, nous avons pensé l'utiliser comme inhibiteur de corrosion en milieu acide. Notre choix c'est avéré judicieux.



## CHAPITRE - I

### STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE D'UNE INTERFACE METAL - SOLUTION EN ABSENCE D'ADSORPTION SPECIFIQUE :

Potential d'un métal par rapport à un électrolyte :

# STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE D'UNE INTERFACE METAL - SOLUTION EN ABSENCE 'ADSORPTION SPECIFIQUE



#### 1-1-1- Isotropie

Une solution d'électrolyte isotrope, homogène et électriquement neutre, est caractérisée par les propriétés suivantes :

- L'activité chimique de toute espèce chimique est constante en tout point de la solution.
- Pour des solutions d'électrolyte diluées, les charges électriques sont réparties uniformément aux interactions coulombiennes.
- La somme de tous les vecteurs champ électrique des ions, ou molécules étendue à toute la solution conduit à un champ résultant nul [ 2 ].

La structure de la zone interfaciale a été décrite par plusieurs modèles.



## CHAPITRE – I

### STRUCTURE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE D'UNE INTERFACE METAL –SOLUTION EN ABSENCE D'ADSORPTION SPECIFIQUE :

#### 1-1- Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte :

Supposons un métal **M** de valence **n** homogène, sans hétérogénéité physique ou chimique. Si ce métal conducteur électronique est plongé dans un électrolyte conducteur ionique des ions  $M^{n+}$  vont passer dans la solution, tandis que sur le métal apparaissent des charges négatives.



Les ions  $M^{n+}$  passent en solution et se solvatent .Il se forme alors à l'interface **M / S** deux couches électriques de signes contraires désignées sous le nom de **DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE** [ 1a].

A l'interface **M / S**, la solution perd son homogénéité et sa neutralité électrique et par conséquence son isotropie.

#### 1-1-1- Isotropie :

Une solution d'électrolyte isotrope, homogène et électriquement neutre, est caractérisée par les propriétés suivantes :

- L'activité chimique de toute espèce chimique est constante en tout point de la solution.
- Pour des solutions d'électrolyte diluées, les charges électriques sont réparties conformément aux interactions coulombiennes.
- La somme de tous les vecteurs champ électrique des ions, ou molécules étendue à toute la solution conduit à un champ résultant nul [ 2 ].

La structure de la zone interfaciale a été décrite par plusieurs modèles.



### 1-2- Modèle de Helmholtz :

Selon ce modèle l'interface **M / S** est assimilée à un condensateur plan [ 3 ] représenté par deux feuillets parallèles de charge électrique. L'un situé à la surface du métal, l'autre localisé sur la surface de la solution, situé à une distance  $X_2$  du métal et de charge opposée à celui-ci.

La loi d'Ohm appliquée au circuit électrique d'un montage en série d'une source de courant continu et d'un condensateur de capacité **C** est donnée par la relation :

$$q = C \cdot V \quad (1)$$

$q$  : la valeur absolue de la charge électrique sur chacun des deux feuillets.

$V$  : La différence de potentiel appliquée entre les deux feuillets de charges

• La capacité de la double couche électrique selon le modèle de Helmholtz est donnée par l'équation :

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{X_2} \quad (2)$$

$C$  : Capacité de la double couche électrique.

$\varepsilon$  : La permittivité relative du solvant.

$\varepsilon_0$  : La permittivité du vide.

$A$  : L'aire de la surface de l'électrode.

$X_2$  : La distance entre les deux feuillets de charges.

Le modèle de Helmholtz n'est applicable qu'au cas particulier des solutions concentrées ou d'interface fortement chargée.

### 1-3- Modèle de Gouy- Chapman :

La découverte de l'agitation thermique connue sous le nom de mouvement Brownien des solutions a permis à Gouy [ 4 ] et Chapman [ 5 ] d'améliorer le modèle de la double couche d'Helmholtz.



Selon le modèle de Gouy et Chapman :

- Une force d'attraction coulombienne, exercée par le feuillet de charges négatives, a tendance à attirer les cations vers la surface métallique et à les répartir en un feuillet de charges positives.
- L'agitation thermique a tendance à disloquer le feuillet de charges positives et à les éloigner du métal.

L'attraction coulombienne et le mouvement Brownien doivent être considérés simultanément pour qu'il y ait constitution d'une couche diffuse d'épaisseur finie.

L'épaisseur de la couche diffuse dont la charge électrique compense celle du métal, dépend à la fois de la charge  $q^M$  du métal et de la concentration de la solution. L'interface  $M/S$  doit être électriquement neutre, une fois la couche diffuse formée.

- Le modèle de Gouy- Chapman considère que le métal de charge  $q^M$  représente une armature fixe, et qu'à une distance  $X$  de celle-ci existe une armature tridimensionnelle d'épaisseur variable en fonction de la concentration de la solution, et de la charge  $q^M$  du métal. La distance moyenne  $X$  séparant deux ions voisins de la couche diffuse joue le même rôle que la distance  $X_2$  du condensateur compact de Helmholtz.

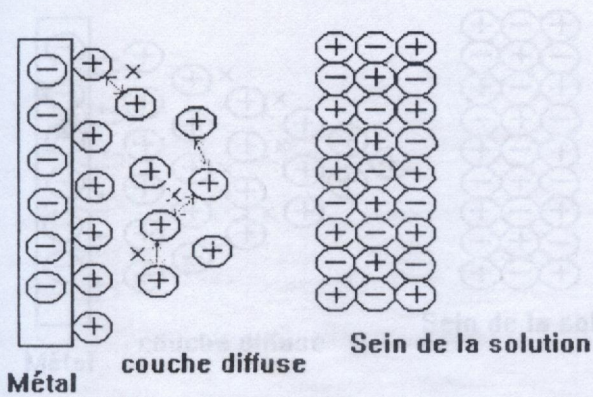
Cette correction permet de retrouver une relation entre la capacité de double couche, la concentration de la solution et le potentiel électrostatique de la solution.

Deux cas sont à envisager sur la variation de la capacité de la double couche.



**Figure - 1 - Double couche selon le modèle de Gouy et Chapman pour une charge  $q^M$  constante.**

**Cas d'une solution concentrée**

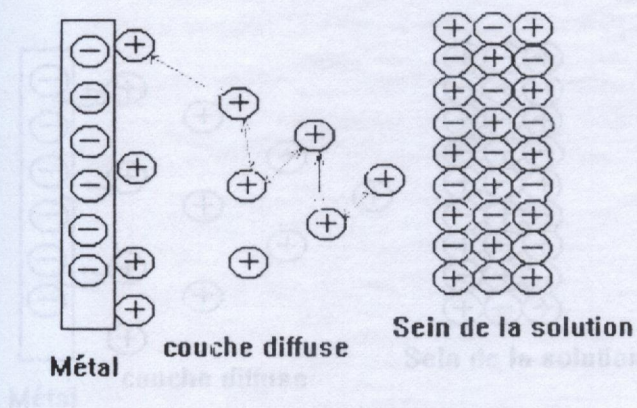


$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{X}$$

X : entre deux ions voisins est petite, donc la capacité de double couche C est grande

**Cas d'une solution diluée**

Cas d'un métal faiblement polarisé



$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{X}$$

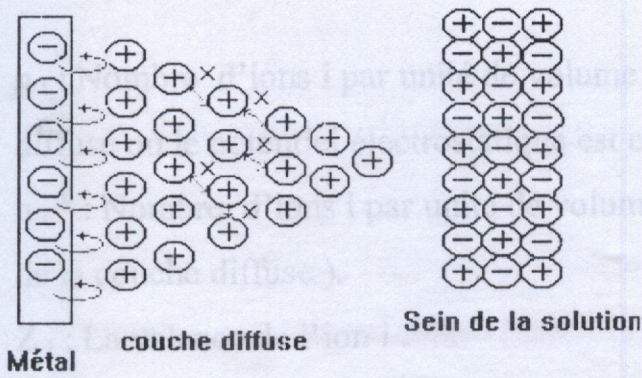
X : entre deux ions voisins est grande, donc C est petite.



**Figure – 2 - Double couche selon le modèle de Gouy et Chapman pour une concentration donnée.**

**Cas d'un métal fortement polarisé**

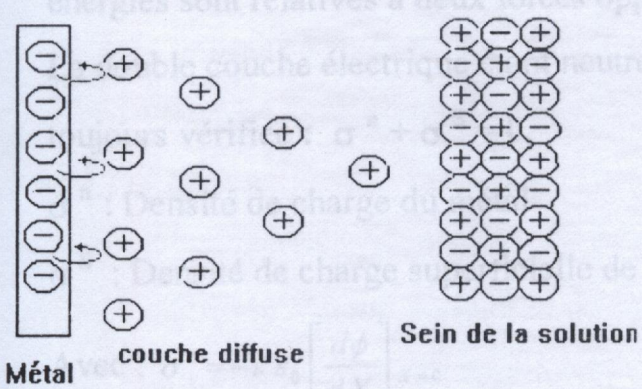
$$n_+ = n_+^0 \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (3)$$



$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{X}$$

Ici il y a une forte attraction des ions de la couche diffuse vers le métal. Donc la distance X entre deux ions voisins est petite, et donc C est grande.

**Cas d'un métal faiblement polarisé**



$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{X}$$

Pour une faible attraction électrostatique, X entre deux ions voisins est grande, donc C est petite.



• Selon la théorie du condensateur diffus de Gouy et Chapman, les ions d'une espèce chimique  $i$  à l'intérieur d'une couche diffuse sont distribués selon l'équation de Boltzman [ 6 ]

$$n_i = n_i^0 \text{Exp} \left[ \frac{-Z_i e \phi}{kT} \right] \quad (3)$$

$n_i$  : Nombre d'ions  $i$  par unité de volume d'un élément de volume de la couche diffuse où le potentiel électrostatique est considéré constant.

$n_i^0$  : Nombre d'ions  $i$  par unité de volume au sein de la solution ( à l'extérieur de la couche diffuse ).

$Z_i$  : La valence de l'ion  $i$ .

$e$  : La charge électrique élémentaire

$\phi$  : le potentiel électrostatique d'un volume élémentaire.

$k$  : La constante de Boltzman.

$T$  : La température absolue de la solution .

Cette relation prend en considération la compétition qui existe entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique , le signe (-) indique que les deux énergies sont relatives à deux forces opposées.

La double couche électrique étant neutre électriquement , l'égalité suivante est toujours vérifiée :  $\sigma^n + \sigma^S = 0$ . ( 4 )

$\sigma^n$  : Densité de charge du métal

$\sigma^S$  : Densité de charge superficielle de la solution.

Avec :  $\sigma^n = -\epsilon \epsilon_0 \left[ \frac{d\phi}{dX} \right]_{X=0}$  ( 5 )

$\phi$  : potentiel électrostatique à la surface du métal



$$\text{et } \sigma^s = \int_0^{\infty} \rho_X dX \quad (6)$$

$\rho_X$  : Densité de charge volumique.

$$\text{Par définition : } C_d = d\sigma^n / d\phi^0 \quad (7)$$

$C_d$  : Capacité différentielle de double couche.

La relation :

$$C_d = \left( \frac{210^3 Z^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 N_A C_M}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \left( \frac{Ze\phi^0}{2kT} \right) \quad (8)$$

montre d'une manière explicite la dépendance de la capacité différentielle  $C_d$ , avec la concentration molaire  $C_M$  de la solution et le potentiel électrostatique  $\phi^0$  du conducteur électronique.

Ce modèle n'est applicable que pour les solutions diluées, et des potentiels proches du potentiel de charge nulle (P.C.N).

#### 1-4 - Modification de Stern :

Stern [ 7 ] a introduit l'idée du plan de moindre approche. En effet les ions en solution aqueuse sont hydratés ce qui fait augmenter leur volume. Les ions de la couche diffuse ne peuvent donc pas s'approcher à moins d'une distance, égale au moins au rayon de l'ion hydraté. Le lieu géométrique des ions les plus proches du métal situé à une distance  $X_2$  de la surface d'électrode est appelé plan de moindre approche. Ce plan de moindre approche divise l'interphase en deux zones distinctes :

##### • 1 ère zone :

Elle est caractérisée par une densité de charge nulle, vu qu'il n'y existe aucun ion. Cette zone s'étend du feuillet de charge à  $X = 0$  ( surface de l'électrode ) à  $X = X_2$  ( plan de moindre approche ), elle peut être donc assimilée à un condensateur compact de Helmholtz de capacité  $C_H$ .



• 2<sup>ème</sup> zone :

Cette zone englobe la totalité de la couche diffuse, elle s'étend de  $X = X_2$  ( plan de moindre approche ) et  $X \rightarrow \infty$  ( sein de la solution ), cette zone est caractérisée par une densité de charge volumique  $\rho_X$  non nulle.

• Profil du potentiel dans l'intervalle  $X = [ 0, X_2 ]$ , ici la densité de charge volumique  $\rho_X$  est nulle et par conséquent :  $\frac{d^2 \phi}{dX^2} = 0$ .

Ce qui entraîne un champ électrique constant donc :  $\frac{d\phi}{dX} = -a$ .

Le signe (-) signifie que le potentiel électrostatique  $\phi$  diminue lorsque  $X$  augmente dans l'intervalle  $[ 0, X_2 ]$ . Après intégration, on obtient l'équation :

$$\phi = -aX + \phi^0 \quad (9)$$

Le potentiel électrostatique décroît linéairement à l'intérieur de l'intervalle  $[ 0, X_2 ]$ , de  $\phi^0$  à la surface de l'électrode à  $\phi_2$  au plan de moindre approche situé à  $X = X_2$ .

• Profil de potentiel dans l'intervalle  $[ X_2, \infty ]$ , ici les bornes d'intégration seront modifiées et vont de  $\phi_2$  à  $\phi$  lorsque  $X$  varie de  $X_2$  à  $X$ .

$$\int_{\phi_2}^{\phi} \frac{d\phi}{\sinh\left(\frac{Ze\phi}{2kT}\right)} = -\sqrt{\frac{8kTn^0}{\epsilon\epsilon^0}} \cdot \int_{X_2}^X dX \quad (10)$$

• Dans la modification de Stern, la capacité différentielle de la double couche aura la forme suivante :

$$C_d = \frac{d\sigma^n}{d\phi^0}$$



$$\text{Avec : } \sigma^n = - \int_{X_2}^{\infty} \rho_v dX$$

Ici :  $\sigma^n$  s'exprime en fonction de  $\phi_2$  et non de  $\phi_0$ , donc on aura :

$$\boxed{\phi_2 = \phi^0 - a X_2} \quad (11)$$

$(-a)$  est la pente de la droite  $\phi^0 = f(X)$ .

En particulier au point d'abscisse  $X = X_2$ , on aura :

$$\boxed{\left[ \frac{d\phi}{dX} \right]_{X=X_2} = -a} \quad (12)$$

En combinant les équations (5) au point  $X = X_2$  et l'expression (11) et (12)

On aboutit finalement à l'équation :

$$\boxed{\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}} \quad (13)$$

$C_H$  : Capacité de la couche compacte d'Helmholtz.

$C_D$  : Capacité du condensateur diffus.

$C_d$  : capacité différentielle.

$$\text{Avec : } \frac{1}{C_H} = \frac{X_2}{\epsilon \epsilon_0} \quad (14)$$

$$\text{Et : } \frac{1}{C_D} = \frac{1}{\left( \frac{2Z^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 n^0}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \left( \frac{Z e \phi_2}{2kT} \right)} \quad (15)$$



### 1-5- Conclusion :

L'équation :  $\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}$  montre que la double couche électrique d'une interface métal / solution est constituée d'une association en série d'un condensateur compact de Helmholtz et d'un condensateur diffus de Gouy et Chapman. Cette équation nous permet de retrouver deux cas limites.

#### 1<sup>er</sup> Cas limite :

La capacité  $C_D$  du condensateur diffus est si grande pour une solution fortement concentrée, où pour une interface fortement chargée, donc le rapport  $(1 / C_D)$  devient négligeable devant  $(1 / C_H)$  et on obtient la relation :

$C_d = C_H$  , condensateur compact conforme au modèle de Helmholtz.

#### 2<sup>ème</sup> cas limite :

Une solution fortement diluée, ou une interface faiblement chargée est caractérisée par un condensateur diffus de faible capacité  $C_D$  donc  $1 / C_H$  devient négligeable devant  $1 / C_D$ , et on aura la relation :

$$C_d = C_D$$

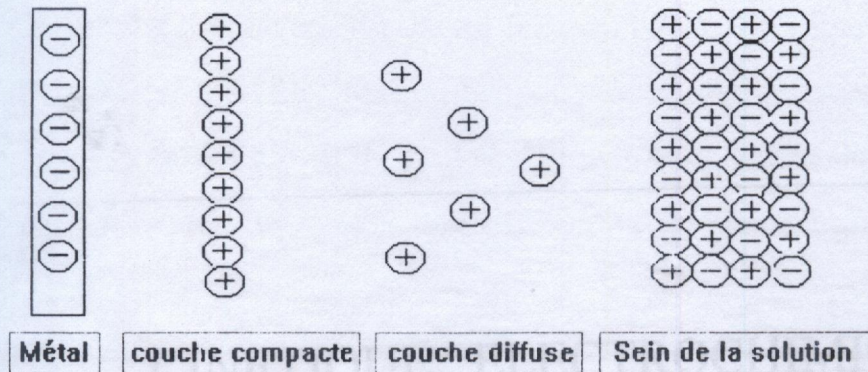
conforme à l'idée du condensateur diffus de Gouy et Chapman.

- Les 3 modèles étudiés conduisent à une double couche électrique formée :
  - D'un premier feuillet de charges électriques, situé sur la surface du conducteur électronique, de potentiel  $\phi^0$  et de densité de charge superficielle  $\sigma^n$ .
  - D'un deuxième feuillet de charges situé à une distance  $X_2$  de la surface de l'électrode de potentiel  $\phi_2$ , ce feuillet de charges est appelé plan de moindre approche de Stern, où plan externe de Helmholtz.



- Et d'une couche diffuse s'étalant du plan externe de Helmholtz jusqu'au sein de la solution.

**Figure – 3 - Structure de la double couche électrique selon le modèle de Gouy- Chapman et Stern .**





CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

1- Vitesse et cinétique d'une réaction électrochimique [2]

Toute réaction où se déroule un échange d'électron à une interface M/S est appelée réaction électrochimique, ou plus particulièrement réaction d'électrode. Une réaction d'électrode peut se dérouler dans le sens de l'oxydation ou dans le sens de la réduction, avec une vitesse plus ou moins grande, ce sens de réaction dépend de :

**CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE**

- La nature du métal.
- Les conditions électriques appliquées.

La cinétique électrochimique étudie la vitesse des réactions d'échange d'électron à une interface M/S, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode indicatrice. Contrairement à la cinétique homogène où l'étude de la vitesse est soumise aux variations des paramètres suivants :

- Concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.
- pH de l'électrolyte.
- Conductivité spécifique.
- L'absorbance, etc...

• La cinétique électrochimique s'étudie au moyen des courbes courant / potentiel.

• La vitesse d'une réaction d'électrode globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente : fig. 4.

1-1- Relation entre le courant électrique et la vitesse d'une réaction d'électrode :

Soit la réaction de réduction à une interface simple :  $pf / ox + red$



## CHAPITRE II

### CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

#### 1- Vitesse et cinétique d'une relation électrochimique [ 2]

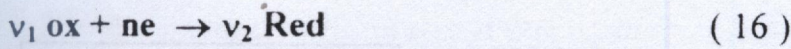
Toute réaction où se déroule un échange d'électron à une interface  $M / S$  est appelée réaction électrochimique, ou plus particulièrement réaction d'électrode. Une réaction d'électrode peut se dérouler dans le sens de l'oxydation ou dans le sens de la réduction, avec une vitesse plus ou moins grande, ce sens de réaction dépend de :

- La composition de l'électrolyte.
  - La nature du métal.
  - Les conditions électriques appliquées.
- La cinétique électrochimique étudie la vitesse des réactions d'échange d'électron à une interface  $M / S$ , en fonction du potentiel appliqué à l'électrode indicatrice. Contrairement à la cinétique homogène où l'étude de la vitesse est soumise aux variations des paramètres suivants :
    - Concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.
    - pH de l'électrolyte.
    - Conductivité spécifique.
    - L'absorbance . etc. ...
  - La cinétique électrochimique s'étudie au moyen des courbes courant / potentiel.
  - La vitesse d'une réaction d'électrode globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente : **fig. 4** .

#### 1-1- Relation entre le courant électrique et la vitesse d'une réaction d'électrode :

Soit la réaction de réduction à une interface simple  $pt / ox$  , red





Sa vitesse de réduction peut s'exprimer par l'une des équations suivantes :

$$V_{\text{Red}} = - \left( \frac{1}{v_1} \right) \frac{dn_{\text{ox}}}{dt} \quad (17)$$

$$V_{\text{Red}} = + \left( \frac{1}{v_2} \right) \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} \quad (18)$$

$$V_{\text{Red}} = - \left( \frac{1}{n} \right) \frac{dn_e}{dt} \quad (19)$$

Où :  $dn_{\text{ox}}$  : Nombre de moles de ox réduit par unité de surface d'électrode .

$dn_{\text{Red}}$  : Nombre de moles de Red formé par unité de surface d'électrode

$dn_e$  : nombre de moles d'électrons consommé par unité de surface .

$v_1$  ;  $v_2$  et  $n$  : coefficients stœchiométriques

L'équation (19) nous permet de mettre en relation  $V_{\text{Red}}$  avec  $I_{\text{Red}}$  de la réaction (16).

$$\text{En effet : } dn_e = \left( \frac{1}{A} \right) dN_e \quad (20)$$

$A$  : l'aire de la surface d'électrode ou se déroule la réaction (16)

$dN_e$  : nombre de moles d'électrons consommé au cours de la réduction.

• 1 mole d'électrons correspond à une quantité d'électricité de  $96500 \text{ C} \cong 1 \text{ F}$ .

$$\text{donc : } dN_e = \frac{dq}{F} \quad (21)$$

$dq$  : quantité d'électricité correspondant au nombre de moles d'électron  $dN_e$

$F$  : le faraday .





$$V_{Red} = - \left( \frac{1}{nFA} \right) \frac{dq}{dt} \quad (22)$$

Sachant que :  $I_{Red} = \frac{dq}{dt}$  (23)

et que :  $i_{Red} = \frac{I}{A}$  (24)

où :

$I_{Red}$  : l'intensité du courant électrique généré par la réduction de ox.

$i_{Red}$  : la densité du courant électrique correspondant.

Les équations (22) ; (24) donnent :

$$i_{Red} = - n F V_{Red} \quad (25)$$

L' équation (25) nous montre que la densité du courant électrique qui accompagne une réaction de réduction cathodique est proportionnelle à sa vitesse de réduction. Donc la mesure de  $i_{Red}$  en fonction du potentiel  $E$  appliqué à une électrode, constitue une méthode de détermination de  $V_{Red}$ .

- De la même manière on aboutit à une relation similaire pour une oxydation anodique

- De manière générale :

$$i = \pm n F V \quad (26)$$

$i$  : densité du courant

$V$  : vitesse de réaction d'électrode.



### 1-2- polarisation stationnaire d'électrode :

Soit la réaction d'électrode suivante :



La cinétique de cette réaction sera étudiée au moyen d'une chaîne électrochimique qui permet de polariser l'électrode et de mesurer à chaque instant l'intensité du courant qui traverse le circuit et le potentiel appliqué à l'électrode. Il existe deux méthodes de polarisation stationnaire.

- la polarisation à potentiel contrôlé.
- La polarisation à intensité contrôlée.

Et il existe deux modes de polarisation :

- le mode de polarisation statique permet d'obtenir les courbes  $I / E$  point par point.
- Le mode de polarisation dynamique permet un enregistrement automatique des courbes  $I / E$ .

Ainsi quatre techniques sont proposées pour obtenir une courbe  $I / E$  de polarisation stationnaire :

- la technique potentiostatique.
- La technique ampérostatique ou intentiostatique.
- La technique potentiodynamique.
- La technique ampérodynamique ou intentiodynamique.

### 1-3- Surtension électrique :

Au potentiel de circuit ouvert et à l'équilibre thermodynamique :

$$E = E_{th} \text{ et } i = i_{ox} + i_{Red} = 0 \quad (28)$$

Au potentiel  $E_{th}$ , les vitesses de réduction cathodique et d'oxydation anodique sont directement opposées, ce qui donne un courant électrique nul.



### 1-3-1- Surtension positive :

En circuit fermé lorsqu'on applique une surtension  $\eta$  à une interface **M / S** on aura :

$$E = E_{th} + \eta \quad (29)$$

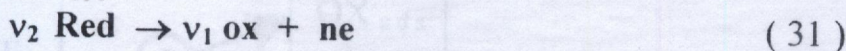
- si  $\eta > 0 \Rightarrow E > E_{th}$  de la solution.

Une réaction d'électrode se produit satisfaisant l'équation de Nernst .

$$E = E_0 + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{(ox)^{v_1}}{(Red)^{v_2}} \quad (30)$$

- Lorsque  $\frac{(ox)^{v_1}}{(Red)^{v_2}}$  augmente, cela entraîne une augmentation du potentiel de la solution .

Sachant que  $v_1$  et  $v_2$  sont positifs, donc l'augmentation de **(ox)** , et la diminution de **(Red)** déplace l'équilibre dans le sens de l'oxydation :



donc si :

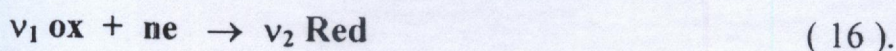
$$\text{si } \eta > 0 \Rightarrow E > E_{th} \Rightarrow \text{oxydation anodique}$$

Le courant circule de l'électrode vers la solution.

### 1-3-2- Surtension négative :

$$\text{si } \eta < 0 \Rightarrow E < E_{th} \Rightarrow \text{Réduction cathodique}$$

Donc l'équation (27) sera déplacée dans le sens de la réduction



Ici le sens du courant sera donc de la solution vers l'électrode.

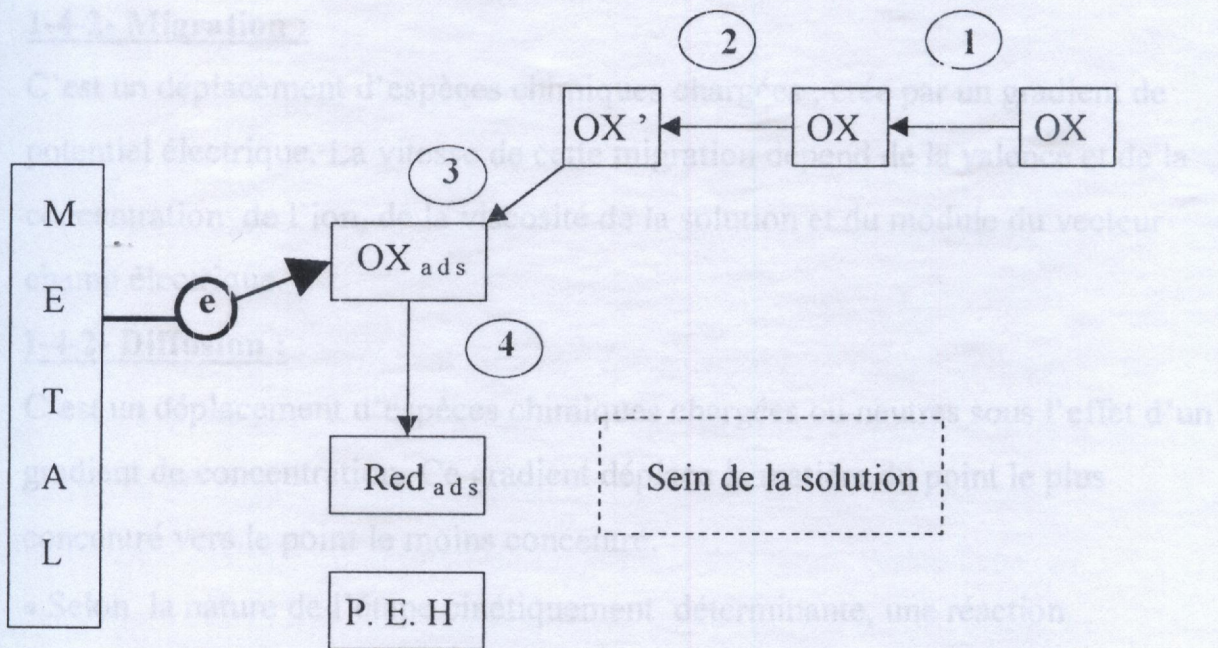


#### I-4- Régimes cinétiques :



Une telle équation ne permet pas d'étudier la cinétique d'une réaction d'électrode. Elle nous renseigne simplement sur la quantité et la qualité des réactifs et des produits. Mais l'acte principal d'une réaction d'électrode est le transfert d'électron entre la surface métallique et les formes oxydée ou réduite en solution. Ce transfert ne se produit que lorsque l'espèce électroactive en solution arrive au plan externe de Helmholtz.

Le schéma de la **figure 4**, donne les différentes étapes par lesquelles passent les espèces électroactives avant de subir le transfert électronique



**Figure - 4 - Mécanisme d'une réaction d'électrode**



Les étapes d'une réaction d'électrode sont :

- 1) Transfert de matière ( de la solution vers le métal )
- 2) Réactions chimiques secondaires ( échange de proton, formation de complexes, précipitation et réaction d'oxydoréduction ).
- 3) Adsorption., elle constitue la dernière étape avant le transfert de charge.
- 4) Transfert d'électron ( du métal vers la solution dans le cas d'une réduction )

• Le transfert de matière du sein de la solution vers le plan externe de

Helmholtz s'effectue selon l'un des trois modes suivants [ 8 ] [ 9 ] :

#### **1-4-1- Convection :**

C'est un déplacement d'espèces électroactives en solution, ce déplacement peut être provoqué par un gradient thermique ( convection naturelle ) ou par un gradient mécanique ( convection forcée ), exemple agitation.

#### **1-4-2- Migration :**

C'est un déplacement d'espèces chimiques chargées , crée par un gradient de potentiel électrique. La vitesse de cette migration dépend de la valence et de la concentration de l'ion, de la viscosité de la solution et du module du vecteur champ électrique.

#### **1-4-2- Diffusion :**

C'est un déplacement d'espèces chimiques chargées ou neutres sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce gradient déplace la matière du point le plus concentré vers le point le moins concentré.

• Selon la nature de l'étape cinétiquement déterminante, une réaction d'électrode est régie par l'un des trois régimes les plus couramment rencontrés.

#### **- Régime pur d'activation:**

La vitesse de la réaction électrochimique est sous contrôle d'activation lorsque l'étape la plus lente d'un processus électrochimique est l'étape de transfert de charge ( **étape (4)** sur **fig. 4** ) .



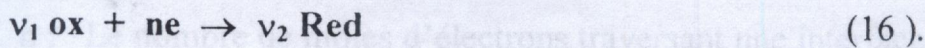
### - Régime mixte d'activation – diffusion :

La vitesse de la réaction électrochimique est contrôlée par ce régime, lorsque les étapes de diffusion et d'activation sont toutes les deux lentes ( **étapes (1) et (4)** sur la **fig. 4** ).

### - Régime pur de diffusion :

Lorsque le transport de matière par diffusion constitue l'étape la plus lente ( **étape (1)** ), ce régime est un régime pur de diffusion.

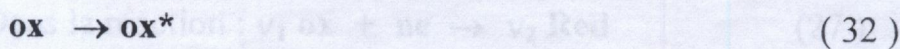
### 2- Régime pur de transfert de charges :



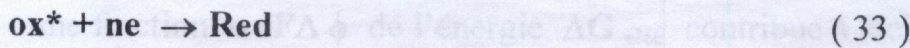
Cette réaction de réduction est supposée sous contrôle d'activation. Donc l'étape de transfert d'électrons de l'électrode vers la solution est l'étape déterminante.

La théorie du complexe activé subdivise l'étape de transfert d'électrons en deux étapes :

- Une étape endoergique où **ox** se transforme en état activé :



- Une étape exoergique où **ox \*** se transforme spontanément en **Red**.



L'énergie libre du complexe activé **ox\*** est plus positive que celle des réactifs **ox + ne**, la différence d'énergie entre les deux définit l'énergie qu'il faut fournir au réactifs pour qu'il se transforment en complexe activé. Et c'est cette différence d'énergie qui représente l'énergie d'activation symbolisée par  $\Delta G^*$ .

### 2-1- Effet de la double couche électrique sur l'énergie d'activation, et relation entre énergie libre chimique $\Delta G^*$ et électrochimique $\Delta G^*_e$ :

soient  $\Delta G^*_0$  et  $\Delta G^*_e$  les énergies libres d'activation chimique et électrochimique de la réaction ( 33 ) respectivement.

- Lorsqu'une réaction de réduction électrochimique s'effectue à une interface de tension interfaciale  $\Delta \phi$  positive ( $\phi^M > \phi^S$ ), le champ électrique crée une force électrique qui s'oppose au mouvement des électrons, dans ces conditions



la double couche électrique crée une force retardatrice par rapport au déplacement des électrons ; le champ électrique étant proportionnel à  $\Delta \phi$ , la réduction est donc d'autant plus difficile que  $\Delta \phi$  est plus grand .

- Au cours de la réaction d'oxydation, la forme réduite perd des électrons au profit du métal, lorsque ces derniers traversent l'interface **M / S**, ils subissent une force électrique accélératrice. Donc à une interface de  $\Delta \phi$  positive, plus le champ électrique est intense, plus la réaction d'oxydation est facilitée.

- Soit :

$n$  : Le nombre de moles d'électrons traversant une interface **M / S**.

$\Delta \phi$  : La différence de potentiel.

$n F$  : La charge électrique.

L'énergie de ces  $n$  moles d'électrons sera :

$$\Delta G_{elec} = n F \Delta \phi \quad (34)$$

Dans la réaction :  $\nu_1 \text{ox} + n e \rightarrow \nu_2 \text{Red}$  (27)

- Une fraction  $\alpha n$  moles participent à la réaction d'oxydation, par conséquent une fraction  $\alpha n F \Delta \phi$  de l'énergie  $\Delta G_{elec}$  contribue à faciliter la réaction d'oxydation, et donc d'abaisser l'énergie d'activation.

$$\Delta G_{e,ox} = \Delta G_0^* - \alpha n F \Delta \phi \quad (35)$$

- Une fraction  $\beta n$  moles participent à la réaction de réduction, par conséquent une fraction  $\beta n F \Delta \phi$ , rend plus difficile la réaction de réduction, et donc d'augmenter l'énergie d'activation :

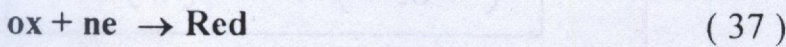
$$\Delta G_{e,Red} = \Delta G_0^* + \beta n F \Delta \phi \quad (36)$$

La double couche électrique a donc un effet énergétique important sur l'énergie d'activation, et sur la vitesse d'une réaction électrochimique.



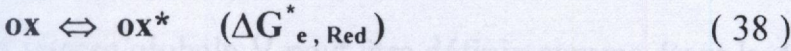
**2-2- Expression de la vitesse de réduction et de la vitesse d'oxydation:**

- Selon la théorie du complexe activé l'équation :



est la somme de deux équations :

- Une équation de l'équilibre thermodynamique entre ox et sa forme activé **ox\***



- Une équation de transfert d'électron qui est : **ox\* + ne → Red** (39)

La vitesse  $V_{Red}$  de (37) est égale à celle de l'étape la plus lente, qui est représentée par l'étape de formation du complexe activé :

**ox → ox\*** donc :

$$V_{Red} = k_{Red} (ox) \quad (40)$$

Avec :

$$k_{Red} = \left( \frac{kT}{h} \right) \frac{(ox^*)}{(ox)} \quad (41)$$

k : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

$$\frac{(ox^*)}{(ox)} : \text{constante thermodynamique de : } ox \rightleftharpoons ox^*$$

A température constante on aura : 
$$\frac{(ox^*)}{(ox)} = \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{e, Red}}{RT}\right) \quad (42)$$

La combinaison de (40), (41), (42) donne :

$$V_{Red} = \left( \frac{kT}{h} \right) (ox) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{e, Red}}{RT}\right) \quad (43)$$

- Donc à partir de (43) on peut déduire que plus  $\Delta G^*_{e, Red}$  augmente plus la vitesse  $V_{Red}$  est lente.

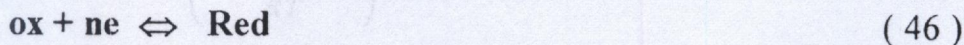
- Soit la réaction d'oxydation : **Red → ox + ne** (44)

De la même manière que précédemment on détermine  $V_{ox}$  et on aura :



$$V_{ox} = \left(\frac{kT}{h}\right) (Red) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{e,ox}}{RT}\right) \quad (45)$$

• Soit la réaction électrochimique :



La vitesse globale  $V$  peut être définie comme étant la différence entre  $V_{ox}$  et

$V_{Red}$ .

On aura donc:

$$V = \left(\frac{kT}{h}\right) \left[ (Red) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{e,ox}}{RT}\right) - (ox) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{e,Red}}{RT}\right) \right] \quad (47)$$

### 2-3 - Equation du courant faradique en fonction du potentiel :

La vitesse  $V$  d'une réaction électrochimique dépend du potentiel d'électrode :

$$V = \left(\frac{kT}{h}\right) \left[ (Red) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta \Phi}{RT}\right) - (ox) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta n F \Delta \Phi}{RT}\right) \right]$$

(48)

$$\text{On pose : } k^0 = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_0}{RT}\right) \quad (49)$$

$k^0$  : constante intrinsèque de transfert de charge

Selon l'équation (48),  $V$  dépend du potentiel absolu de l'électrode, celui-ci n'est pas accessible à la mesure. On exprime donc  $V$  en fonction du potentiel relatif  $E$  de l'électrode :

$$E = \Delta \phi - E_{Ref} \quad (50)$$

$E$  : Potentiel absolu de l'électrode de travail.

$\Delta \phi$  : Différence de potentiel



$E_{Ref}$  : Electrode de référence.

- Pour une électrode de référence donnée posons :

$$k_{ox} = k^0 \exp\left(\frac{\alpha n F E_{Ref}}{RT}\right) \quad (51)$$

$$k_{Red} = k^0 \exp\left(\frac{-\beta n F E_{Ref}}{RT}\right) \quad (52)$$

On obtient alors l'expression suivante de  $V$ .

$$V = k_{ox}(Red) \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) - k_{Red}(ox) \exp\left(\frac{-\beta n F E}{RT}\right) \quad (53)$$

Sachant que :  $i = n F V$  (54)

On aura :

$$i = nF \left[ k_{ox}(Red) \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) - k_{Red}(ox) \exp\left(\frac{-\beta n F E}{RT}\right) \right] \quad (55)$$

$i$  : variation de la densité du courant global en fonction du potentiel  $E$  appliqué à l'électrode .

- $i > 0$  lorsque  $E > E_{\text{équilibre}}$  de l'interface  $M/S$  .
- $i < 0$  lorsque  $E < E_{\text{équilibre}}$  de l'interface  $M/S$  .
- $i = 0$  lorsque  $E = E_{\text{équilibre}}$  de l'interface  $M/S$  .

Dans le cas où  $E = E_{\text{thermodynamique}}$  , donc  $i_{\text{global}} = 0$ . La valeur commune des courants partiels d'oxydation et de réduction définit le courant d'échange  $i_0$  .

$$i_0 = nF k_{ox}(Red) \exp\left(\frac{\alpha n F E_{th}}{RT}\right) \quad (56)$$

ou :

$$i_0 = nF k_{Red}(ox) \exp\left(\frac{-\beta n F E_{th}}{RT}\right) \quad (57)$$



En exprimant ( 55 ) en fonction du courant d'échange  $i_0$  et de la surtension  $\eta$  on obtient l'équation de **Bütler-Völmer** [ 10 ] qui est :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (58)$$

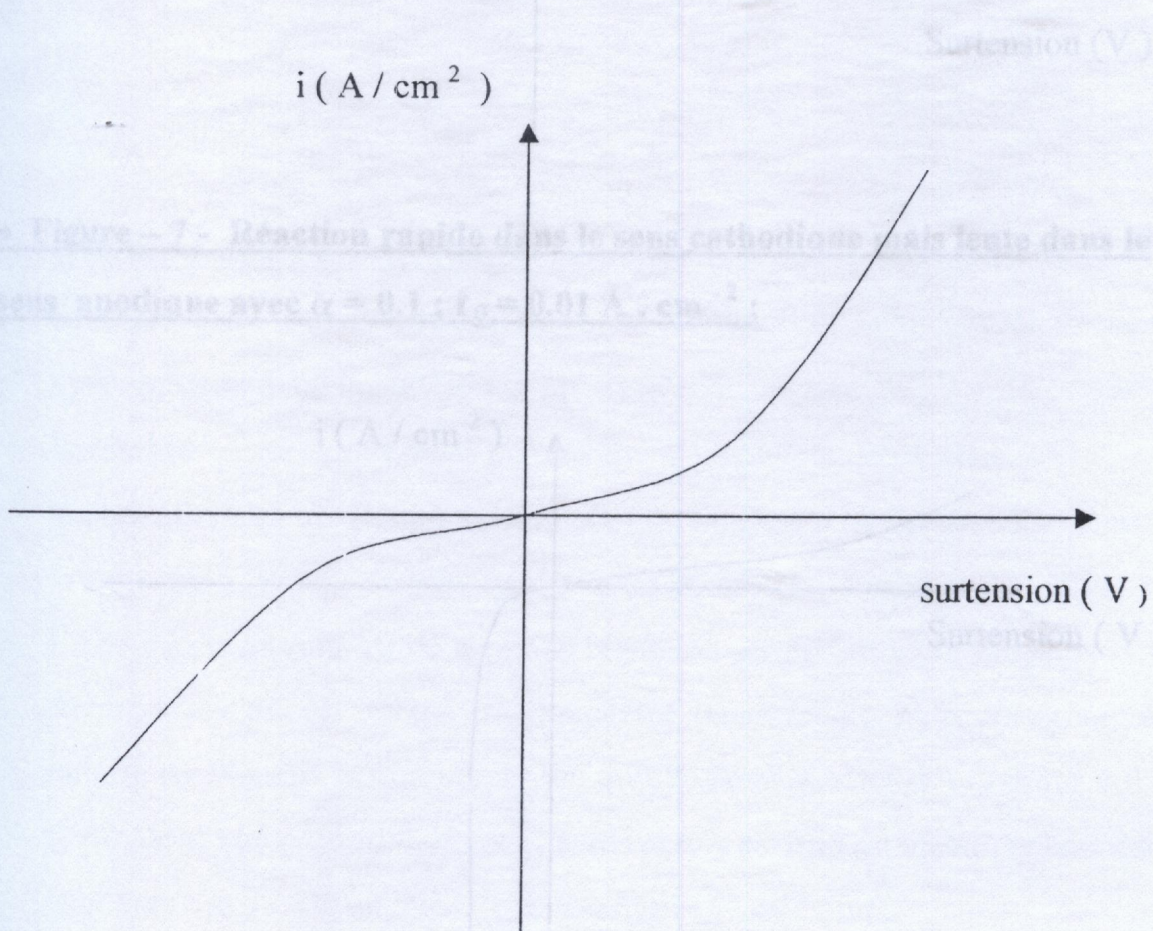
**2-4 -Formes des courbes potentiel- courant en cinétique d'activation [2] :**

La courbe – intensité-potentiel peut avoir différentes formes, selon la valeur du courant d'échange  $i_0$  et celles des coefficients de transfert de charge  $\alpha$  et  $\beta$  .

**• Figure – 5 - Réaction rapide dans le sens anodique et cathodique avec**

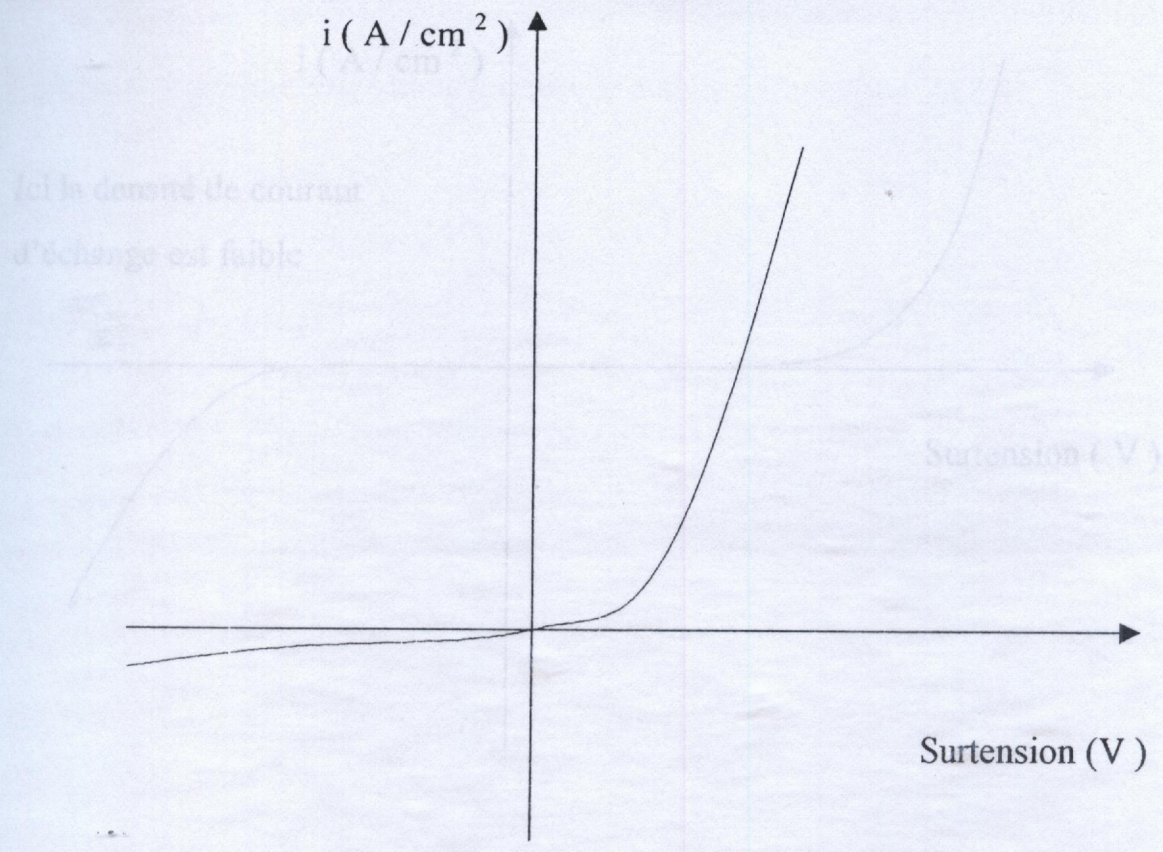
**$\alpha = 0.5 ;$**

**$i_0 = 0.01 \text{ A. cm}^{-2} ;$**

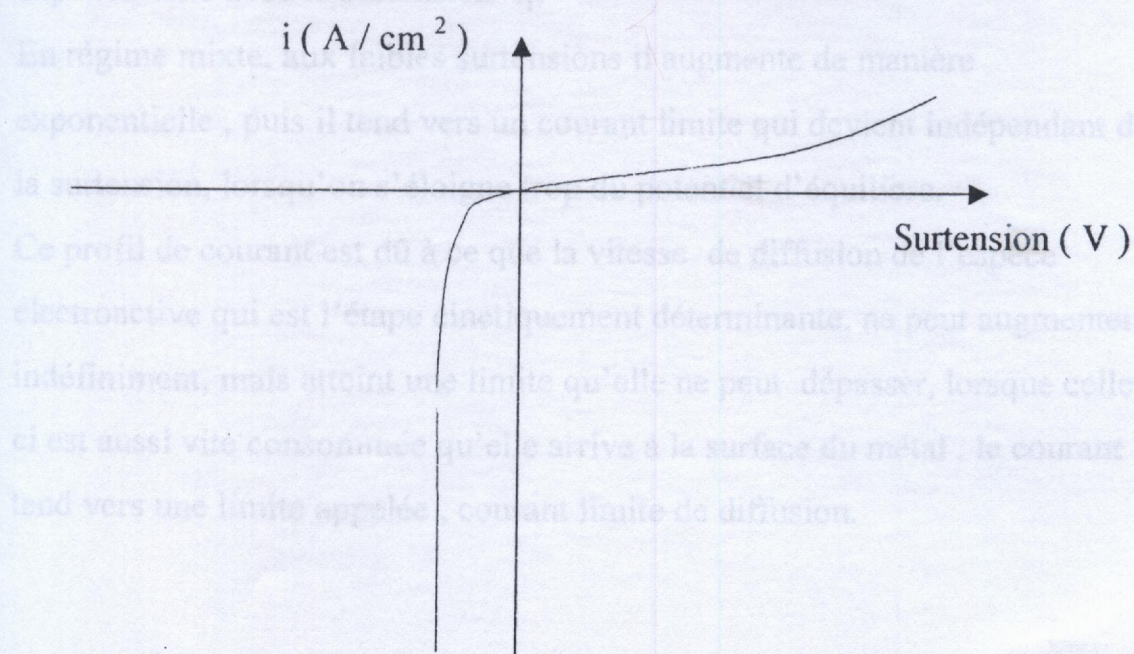




• **Figure – 6 - Réaction rapide dans le sens anodique mais lente dans le sens cathodique avec  $\alpha = 0.9$  ;  $i_0 = 0.01 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  :**

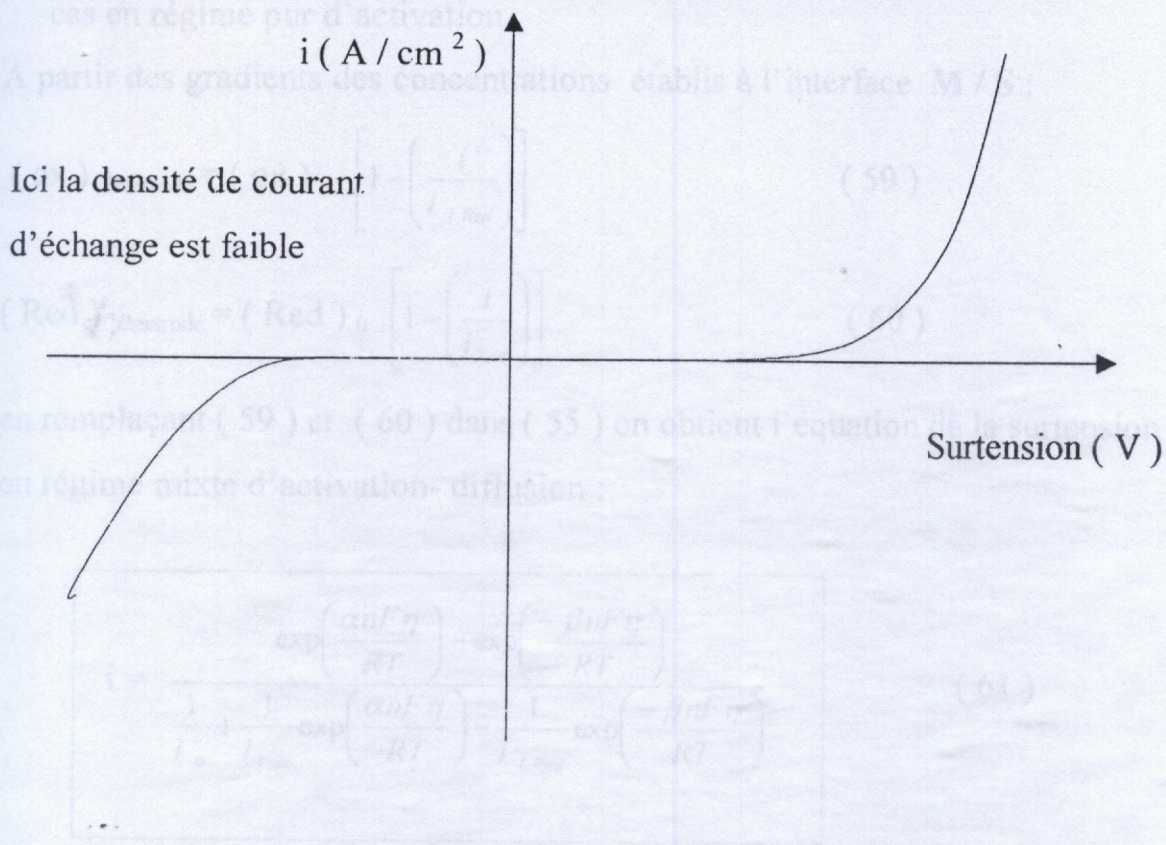


• **Figure – 7 - Réaction rapide dans le sens cathodique mais lente dans le sens anodique avec  $\alpha = 0.1$  ;  $i_0 = 0.01 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  :**





**• Figure – 8 -- Réaction lente dans les sens anodique et cathodique anodique avec  $\alpha = 0.5$  ;  $i_0 = 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  :**



**2-5 Régime mixte d'activation- diffusion :**

- En régime pur d'activation, on a vu que le courant  $i$  augmente de manière exponentielle avec la surtension  $\eta$ .
- En régime mixte, aux faibles surtensions il augmente de manière exponentielle , puis il tend vers un courant limite qui devient indépendant de la surtension, lorsqu'on s'éloigne trop du potentiel d'équilibre.
- Ce profil de courant est dû à ce que la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive qui est l'étape cinetiquement déterminante, ne peut augmenter indéfiniment, mais atteint une limite qu'elle ne peut dépasser, lorsque celle-ci est aussi vite consommée qu'elle arrive à la surface du métal , le courant tend vers une limite appelée , courant limite de diffusion.



- Un gradient de concentration s'installe à l'interface M / S et donc les concentrations de (ox)<sub>électrode</sub> et (Red)<sub>électrode</sub>, à la surface de l'électrode ne sont pas égales à (ox)<sub>0</sub> et (Red)<sub>0</sub> au sein de la solution, comme c'est le cas en régime pur d'activation.

A partir des gradients des concentrations établis à l'interface M / S :

$$(ox)_{\text{électrode}} = (ox)_0 \left[ 1 - \left( \frac{i}{i_{l,Red}} \right) \right] \quad (59)$$

$$(Red)_{\text{électrode}} = (Red)_0 \left[ 1 - \left( \frac{i}{i_{l,ox}} \right) \right] \quad (60)$$

en remplaçant (59) et (60) dans (55) on obtient l'équation de la surtension en régime mixte d'activation- diffusion :

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right)}{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{l,ox}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{1}{i_{l,Red}} \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right)} \quad (61)$$

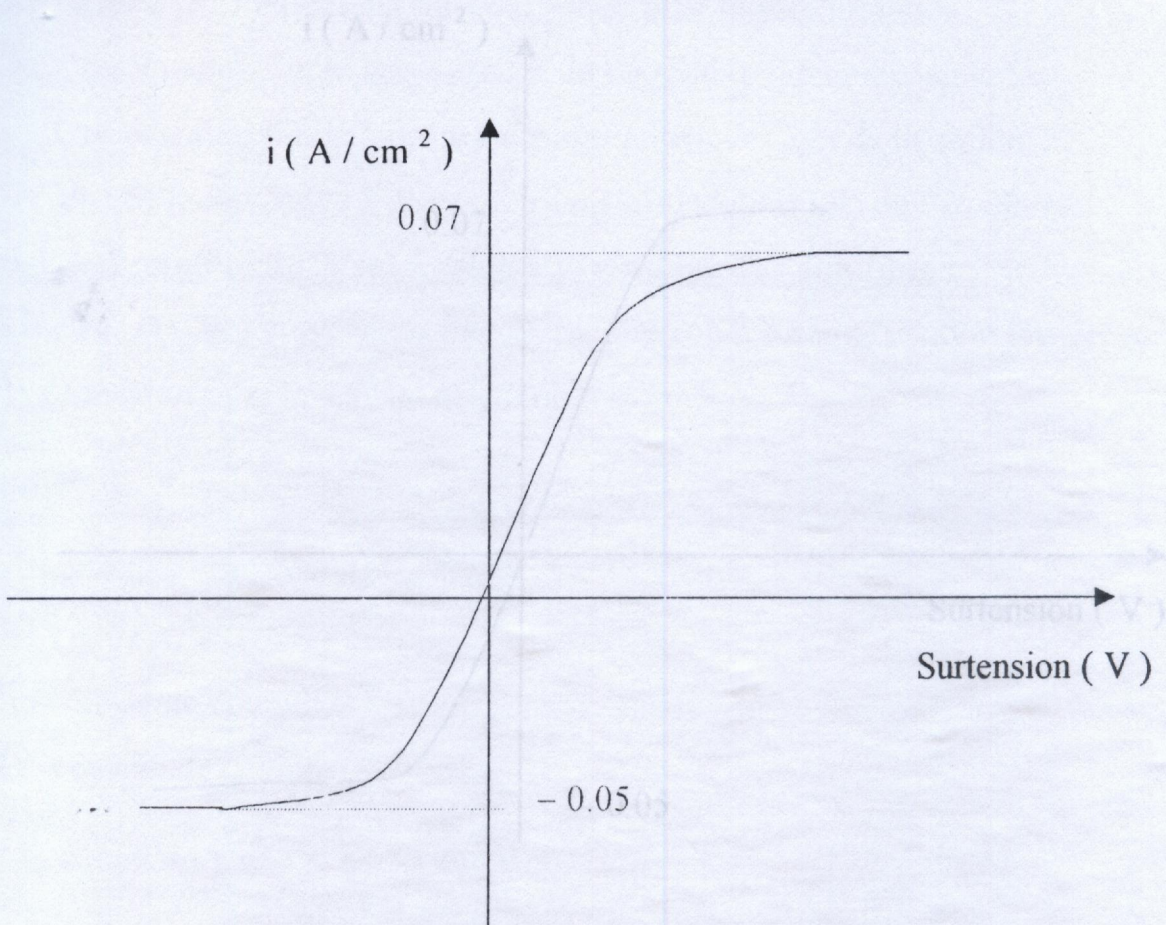
### 2-5 - Régime pur de diffusion :

Lorsque l'étape du transfert de masse par diffusion est l'étape la plus lente, la réaction d'électrode est régie par une cinétique de diffusion. Donc en faisant tendre la densité du courant d'échange vers l'infini dans (61) on obtient :

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{1 - \left( \frac{i}{i_{l,ox}} \right)}{1 - \left( \frac{i}{i_{l,Red}} \right)} \right] \quad (62)$$



- **Figure – 9 - Courbe  $i-E$  d'une réaction d'électrode régie par une cinétique mixte de transfert – diffusion,  $\alpha = 0.5$  ;  $i_0 = 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $i_{l,ox} = 0.07 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $i_{l,Red} = -0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  :**



### **2 – 6 - Régime pur de diffusion :**

Lorsque l'étape du transfert de masse par diffusion est l'étape la plus lente, la réaction d'électrode est régie par une cinétique de diffusion. Donc en faisant tendre la densité du courant d'échange vers l'infini dans ( 61 ) on obtient :

Les coefficients de transfert anodique et cathodique.

La résistance de polarisation.

Les courants limites d'oxydation et de réduction.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left[ \frac{1 - \left( \frac{i}{i_{l,Red}} \right)}{1 - \left( \frac{i}{i_{l,ox}} \right)} \right] \quad ( 62 )$$



• **Figure – 10 - Courbe i- E d'une réaction régie par le régime pur de diffusion :**

La cinétique d'une réaction électrochimique sous contrôle de transfert de charge est donnée par l'équation (58) qui admet trois formes limites :

- Une équation limite au voisinage de l'équilibre thermodynamique.
- Une équation limite à des surtensions anodiques lointain de l'équilibre.
- Une équation limite à des surtensions cathodiques lointain de l'équilibre.

**3-1- L'équation de la surtension au voisinage de l'équilibre :**

L'équation (58) au voisinage de l'équilibre conduit à une relation linéaire entre la surtension  $\eta$  et la densité de courant  $i$ .

pour  $\eta \rightarrow 0$ , On aura :

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (63)$$

pour une électrode de surface

$$i = I/A$$

$i$  : densité de courant

$I$  : intensité de courant

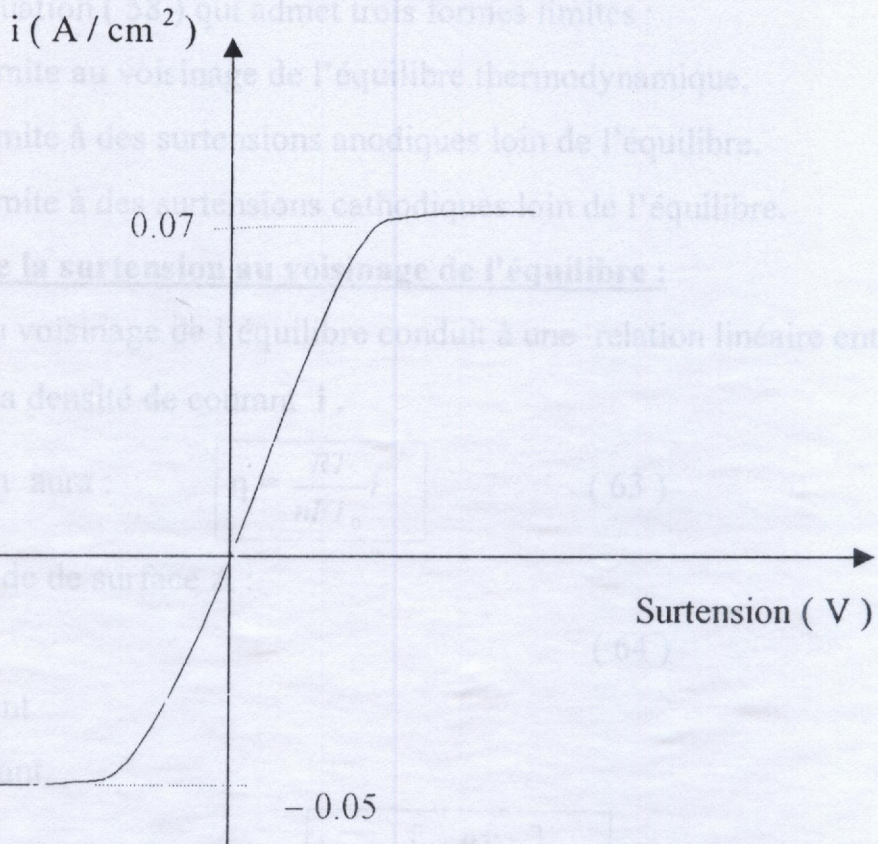
Les équations (63) et (64) donnent  $\eta = \frac{RT}{nF i_0} I$  (65)

Le facteur  $\left[ \frac{RT}{nF i_0} \right]$  est constant et égal à  $\frac{RT}{nF i_0}$ , lorsque  $I$  et  $A$  sont constants

**3 - Exploitation des courbes courant – potentiel :**

Les courbes de polarisation d'électrode conduisent à la détermination des paramètres cinétiques tels que :

- Le courant d'échange
- Les coefficients de transfert anodique et cathodique.
- La résistance de polarisation.
- Les courants limites d'oxydation et de réduction.





### 3-1- Traitement d'une courbe i- E représentative d'une cinétique pure d'activation :

La cinétique d'une réaction électrochimique sous contrôle de transfert de charge est donnée par l'équation ( 58 ) qui admet trois formes limites :

- Une équation limite au voisinage de l'équilibre thermodynamique.
- Une équation limite à des surtensions anodiques loin de l'équilibre.
- Une équation limite à des surtensions cathodiques loin de l'équilibre.

#### 3-1-1- Equation de la surtension au voisinage de l'équilibre :

L'équation ( 58 ) au voisinage de l'équilibre conduit à une relation linéaire entre la surtension  $\eta$  et la densité de courant  $i$ .

- pour  $\eta \rightarrow 0$  , On aura : 
$$\eta = \frac{RT}{nF i_0} i \quad (63)$$

- pour une électrode de surface A :

$$i = I / A. \quad (64) \quad (A / \text{cm}^2)$$

$i$  : densité de courant

$I$  : intensité de courant.

Les équations ( 63 ) et ( 64 ) donnent : 
$$\eta = \left[ \frac{RT}{nF i_0 A} \right] I \quad (65)$$

Le facteur  $\left[ \frac{RT}{nF i_0 A} \right]$  est constant et égal à  $\mathfrak{R}$  , lorsque T et A sont constants

celui-ci a la dimension d'une résistance électrique.

Le produit  $\mathfrak{R} \cdot A = R^*_p$  définit la résistance d'activation ou résistance de transfert de charge  $R^*_p$  où :

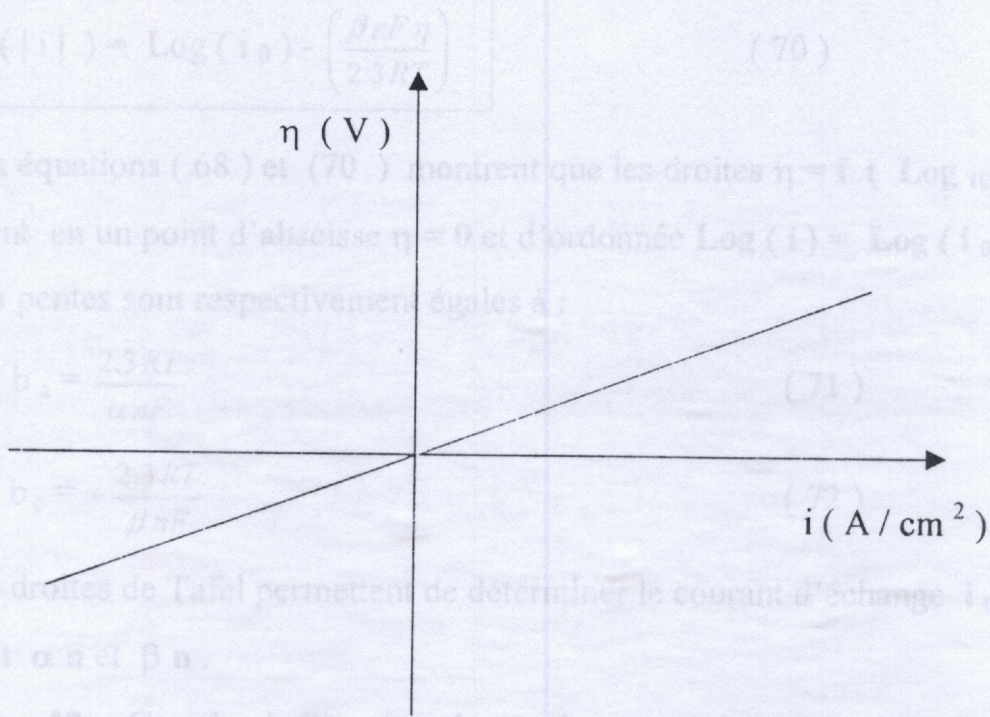
$$R^*_p = \left( \frac{RT}{nF i_0} \right) \quad (66)$$

$$\text{Log}(i) = \text{Log}(i_0) + \left( \frac{\alpha n \eta}{2.3 RT} \right) \quad (68)$$



### 3-1-2 – Détermination de la résistance de polarisation d'activation :

La pente de la droite  $\eta = f(i)$  est égale à la résistance de polarisation d'activation. La détermination graphique de  $R^*_p$  permet de calculer au moyen de (66) le produit  $n \cdot i_0$ .



### • Figure – 11 – Représentation graphique de la droite de la résistance de polarisation

### 3-1-3– Equation des droites de Tafel d'une électrode réversible.

Tafel a pu établir une relation entre la surtension  $\eta$  (V) et le logarithme de la densité de courant  $i$  (A . cm<sup>-2</sup>).

- Lorsque  $\eta \rightarrow +\infty$ , le courant cathodique  $i_{Red}$  devient négligeable devant le courant anodique  $i_{ox}$ .

$$\text{Donc : } i \cong i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (67)$$

L'équation de la droite anodique de Tafel sera égale à :

$$\text{Log}(i) = \text{Log}(i_0) + \left(\frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT}\right) \quad (68)$$



• Lorsque  $\eta \rightarrow -\infty$  :

$i_{ox} \ll i_{Red}$  et on obtient :

$$i \cong -i_0 \exp\left(\frac{-\beta nF \eta}{RT}\right) \quad (69)$$

L'équation de la droite cathodique de Tafel sera égale à :

$$\boxed{\text{Log}(|i|) = \text{Log}(i_0) - \left(\frac{\beta nF \eta}{2.3RT}\right)} \quad (70)$$

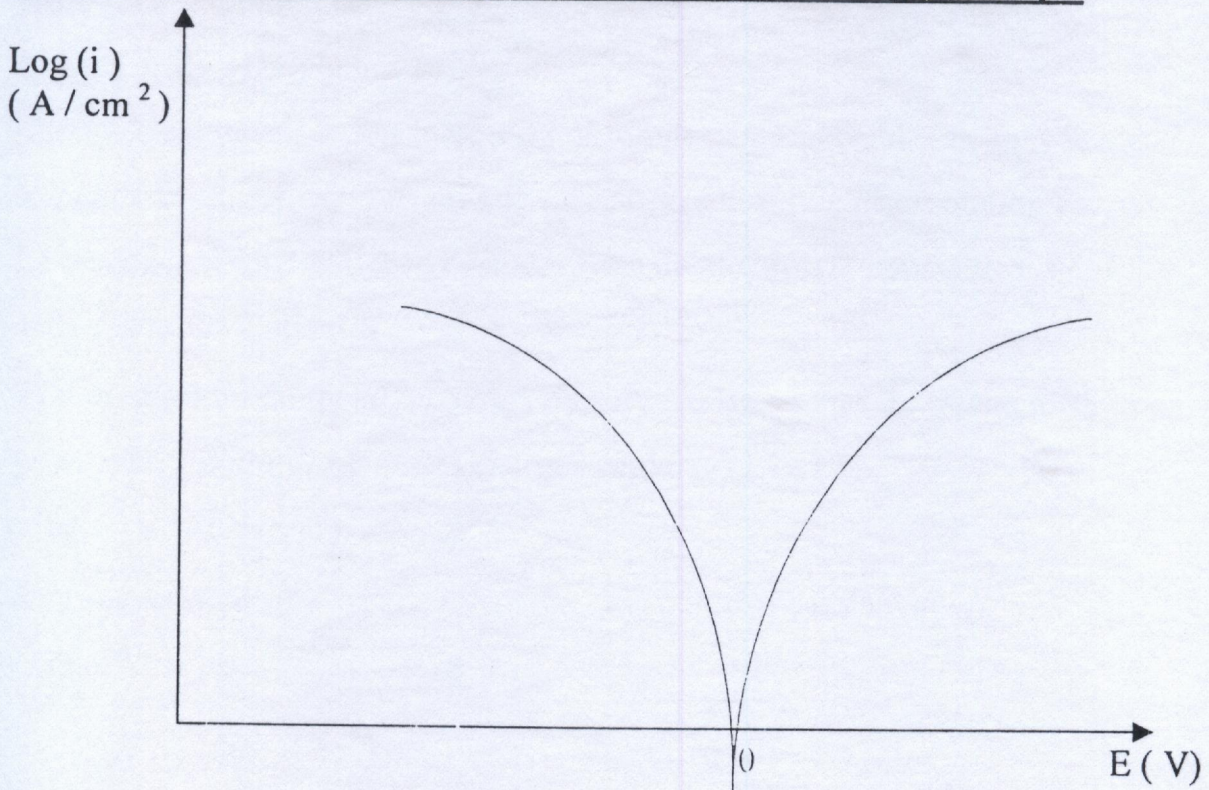
Les deux équations (68) et (70) montrent que les droites  $\eta = f(\text{Log}_{10}|i|)$  se coupent en un point d'abscisse  $\eta = 0$  et d'ordonnée  $\text{Log}(i) = \text{Log}(i_0)$  et que leurs pentes sont respectivement égales à :

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (71)$$

et  $b_c = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \quad (72)$

Donc les droites de Tafel permettent de déterminer le courant d'échange  $i_0$  et le produit  $\alpha n$  et  $\beta n$ .

**• Figure – 12 - Courbe  $i$ -  $E$  en représentation semi-logarithmique**





## CHAPITRE III

### CHAPITRE - III - NOTIONS THEORIQUES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION :

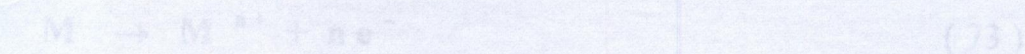
# NOTIONS THEORIQUES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION

#### 1- Définition de la corrosion :

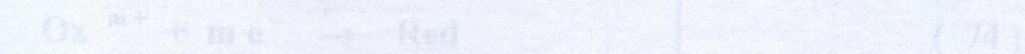
La corrosion est un phénomène chimique qui se produit à la surface d'un métal, conduisant à la formation d'une pile électrochimique.

Cette corrosion se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique.

La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur, implique deux réactions distinctes :



\* La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu.





## CHAPITRE III

### CHAPITRE – III - : NOTIONS THEORIQUES DUR LA CORROSION ET LA PROTECTION :

#### 1- Définition de la corrosion:

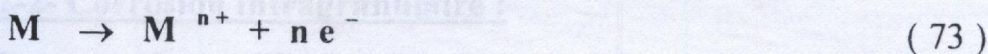
La corrosion est un phénomène spontané qui tend à faire retourner tout métal à son état original , par une attaque plus ou moins rapide de son environnement. Certains auteurs [ 11 ] préfèrent expliquer ce phénomène en s'appuyant sur le deuxième principe de la thermodynamique, qui stipule que toute matière tend vers un état de désordre maximal. De ce fait les ions du métal qui ont une structure ordonnée, ont une tendance naturelle à quitter le réseau cristallin, et conduire à une dégradation du métal, avec une modification de ces propriétés physiques et chimiques.

#### 2- Corrosion électrochimique :

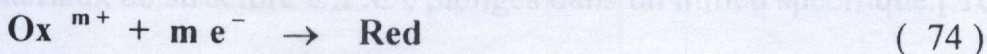
Cette corrosion se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique.

La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur, implique deux réactions distinctes :

- La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [ 12 ].



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





Ces réactions électrochimiques engendrent un courant anodique  $I_a$  correspondant à l'oxydation du métal, et un courant cathodique  $I_k$  correspondant à la réduction de l'espèce en solution.

A l'équilibre, ces deux courants sont égaux en valeur absolue  $I_a = |I_k|$ , il s'agit de la corrosion naturelle.

### **3 – Morphologie de la corrosion :**

D'un point de vue général et macroscopique, il existe deux types de corrosion.

#### **3-1-Corrosion uniforme ou généralisée :**

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau [ 13 ] .

#### **3-2- Corrosion localisée :**

La corrosion localisée est plus dangereuse, car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. En général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface .[ 14 ]

Les formes de corrosion localisée sont nombreuses, mais il est possible d'en citer quelques cas les plus souvent rencontrés.

##### **3-2-1- Corrosion par piqûres :**

Cette corrosion se caractérise par une attaque très localisée en surface, pouvant aller jusqu'à la perforation. Les causes de cette corrosion sont diverses : défauts de surface, contaminations, gouttelettes d'électrolyte en surface , mais généralement elle est liée à la formation des petites anodes proches de larges cathodes provoquant une rupture du film passif protecteur. [ 15 ]

##### **3-2-2- Corrosion intragranulaire :**

Elle se manifeste à l'intérieur des cristaux plus particulièrement dans les matériaux de structure C.F.C , plongés dans un milieu spécifique.[ 16 ]



### 3-2-3- Corrosion intergranulaire :

Dans les alliages, sous certaines conditions de milieu, les joints de grains, plus actifs que le reste de la matrice, peuvent se corroder préférentiellement, le cristal en perdant sa cohésion finit par se désagréger. [ 17 ]

### 3-2-4- Corrosion sélective :

Elle peut se produire avec les alliages formés de métaux dont la sensibilité à la corrosion est très différente. Le métal le plus électropositif étant corrodé, exemple la dezincification des laitons, où le zinc se corrode. [ 17 ]



### 3-2-5- Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bi- métallique résulte de l'association électrique de deux métaux d'oxydabilité très différente. Le métal le plus facilement oxydable étant l'anode, alors que l'autre est la cathode sur lequel l'oxydant contenu dans la milieu agressif se réduit. [ 15 ]

### 3-2-6- Corrosion caverneuse :

Elle se manifeste souvent dans les cavités et recoins des structures métalliques, qui retiennent et accumulent de l'eau rendue conductrice par le dépôt de sels. La meilleure lutte contre cette forme de corrosion consiste à éliminer les interstices de construction. [ 18 ]

### 3-2-7- Corrosion biologique :

La fixation des bactéries sur les alliages en modifiant les propriétés du milieu peut avoir pour effet de produire des conditions propices à une accélération de la vitesse de corrosion ( bactérie sulfato- réductrices en milieu anaérobie, et piqûres des aciers inoxydables en milieu aérobie ). [ 17 ]

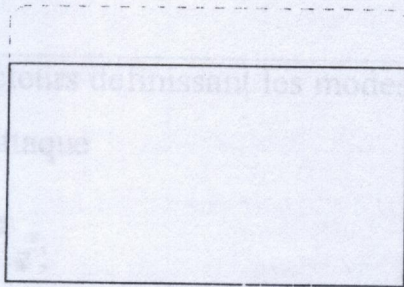
### 3-2-8- Corrosion par usure, et par contrainte mécanique:

- La corrosion par usure mécanique est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique
- La corrosion par contrainte mécanique peut se définir comme un processus de développement de fissures importantes, sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. [ 19 ]

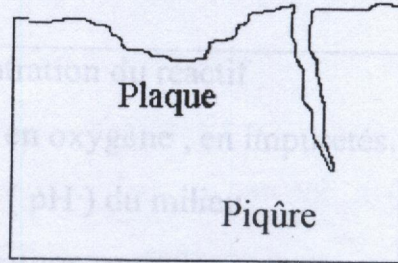


**3-3- Représentation schématique des différentes formes de corrosion : [ 20 ]**

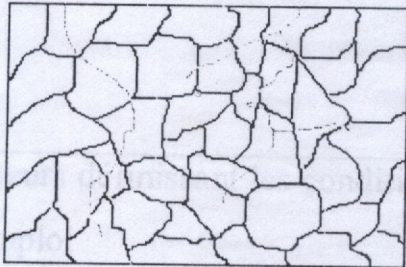
**Fig. 12**



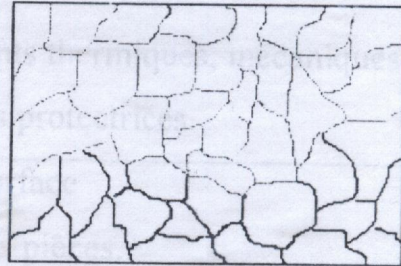
**Uniforme**



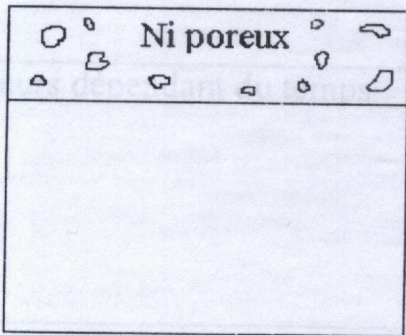
**Localisée**



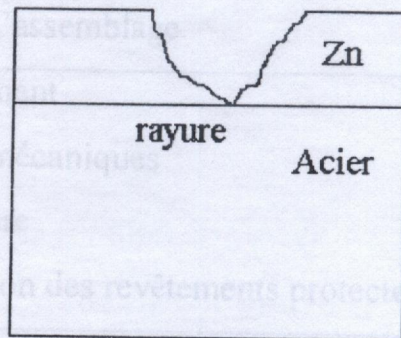
**Intragranulaire**



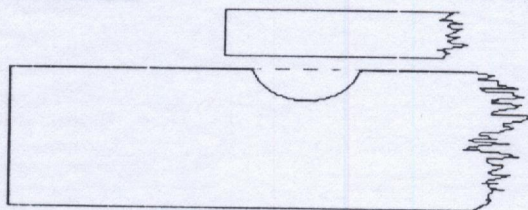
**Intergranulaire**



**Sélective**



**Couplage galvanique**



**Caverneuse**

TABLEAU -1- : FACTEURS DE CORROSION



#### 4 - Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs ; nous donnons l'influence de la plupart de ces facteurs dans le tableau suivant : [ 21 ] [ 22 ]

|                                              |                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Facteurs définissant les modes d'attaque     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif</li> <li>- Teneur en oxygène , en impuretés.</li> <li>- Acidité ( pH ) du milieu</li> <li>- Température , pression</li> </ul>         |
| Facteurs métallurgiques                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage .</li> <li>- Impuretés.</li> <li>- Traitements thermiques, mécaniques</li> <li>- Additions protectrices.</li> </ul>                   |
| Facteurs définissant les conditions d'emploi | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Forme des pièces.</li> <li>- Sollicitations mécaniques.</li> <li>- Emploi d'inhibiteurs</li> <li>- Procèdes d'assemblage</li> </ul> |
| Facteurs dépendant du temps                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillissement</li> <li>- Tensions mécaniques</li> <li>- Température</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>                            |

**TABLEAU – 1- : FACTEURS DE CORROSION**



## 5 – Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques :

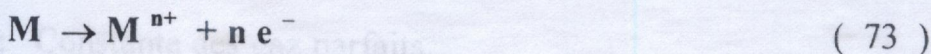
### 5-1- Introduction :

La nature électrochimique de la matière est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière.

Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules. Ainsi la « dissolution » d'un métal dans une solution n'est pas un processus physique unique de dispersion dans un solvant, mais l'ensemble de deux réactions électrochimiques.

### 5- 2 – Potentiel d'un métal par rapport à un électrolyte :

Si on plonge un métal  $M$  dans un électrolyte, des ions  $M^{n+}$  vont passer en solution, tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives [ 14 ]



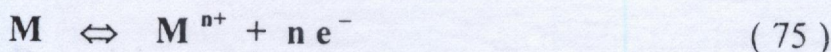
• En électrochimie on appelle par définition :

- Courant anodique : un courant circulant dans le sens : Métal  $\rightarrow$  Solution
- Courant cathodique : un courant circulant dans le sens : solution  $\rightarrow$  Métal
- Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, les réactions cathodiques à des réductions

### 5-2-1 – potentiel d'une électrode :

#### 5-2-1-A- Potentiel d'équilibre [ 23 ]

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels, il est caractéristique du métal. Un métal  $M$  possède une énergie propre  $\mu$  appelée potentiel chimique ( j / mole ) . Si le métal est en équilibre avec une solution de l'un de ses sels :





On peut exprimer le bilan d'énergie sous la forme :

$$\mu_{(M)} = \mu_{(M^{n+})} - n F E \quad (76)$$

$(-n F E) = \Delta G$  est la variation d'enthalpie libre de la réaction, elle représente l'énergie électrique mise en œuvre pour soustraire du métal  $n$  électrons

$F = 96500$  cbs ( Faraday )

• le potentiel chimique d'un constituant est lié à l'activité «  $a$  » de celui-ci dans le milieu considéré suivant :

$$\mu = \mu_0 + R T \text{Ln } a \quad (77)$$

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température absolue.

$\mu_0$  : Potentiel chimique standard.

Par combinaisons des équations ( 76 ) et ( 77 ) et si l'on admet que l'activité du métal est constante, on obtient :

$$\mu_{0(M^{n+})} + R T \text{Ln } a_{(M^{n+})} - n F E = \mu_{0(M^n)} + \text{Cte} \quad (78)$$

d'où :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log } a_{M^{n+}} \quad (79)$$

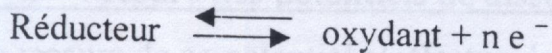
$E_0$  : Potentiel normal caractéristique du système  $M / M^{n+}$  correspondant à une activité  $a_{M^{n+}} = 1$



- Cette relation peut s'écrire à 20° C en utilisant les logarithmes décimaux ; en donnant la loi de Nerst :

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \text{Log } a_{M^{n+}} \quad (80)$$

- D'une manière générale, pour un équilibre :



Où les deux constituants sont en solution , le potentiel s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \text{Log } \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (81)$$

$E_0$  : Potentiel normal du couple ox / Red

### 5-2-1-B- Potentiel de corrosion [ 24 ]

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné.

L'existence d'une substance oxydante dans l'électrolyte est nécessaire pour qu'un métal se corrode. Cette espèce chimique doit avoir un potentiel d'équilibre plus élevé que celui du métal

$$E_{eq K} > E_{eq a} \quad (82)$$

Le potentiel de corrosion s'établit de manière à satisfaire la relation :

$$I_a = |i_K| \quad (83)$$

Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, nature, concentration et température du réactif, ainsi que l'état de surface du métal.



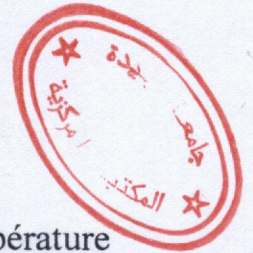
Ici la nature de l'interface  $M / S$  varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. Etant un potentiel expérimental, le potentiel de dissolution prend en compte les facteurs thermodynamiques et cinétiques, il permet de jauger l'aptitude d'un métal à la corrosion.

Plus son potentiel de dissolution est bas, plus la corrosion est aisée.

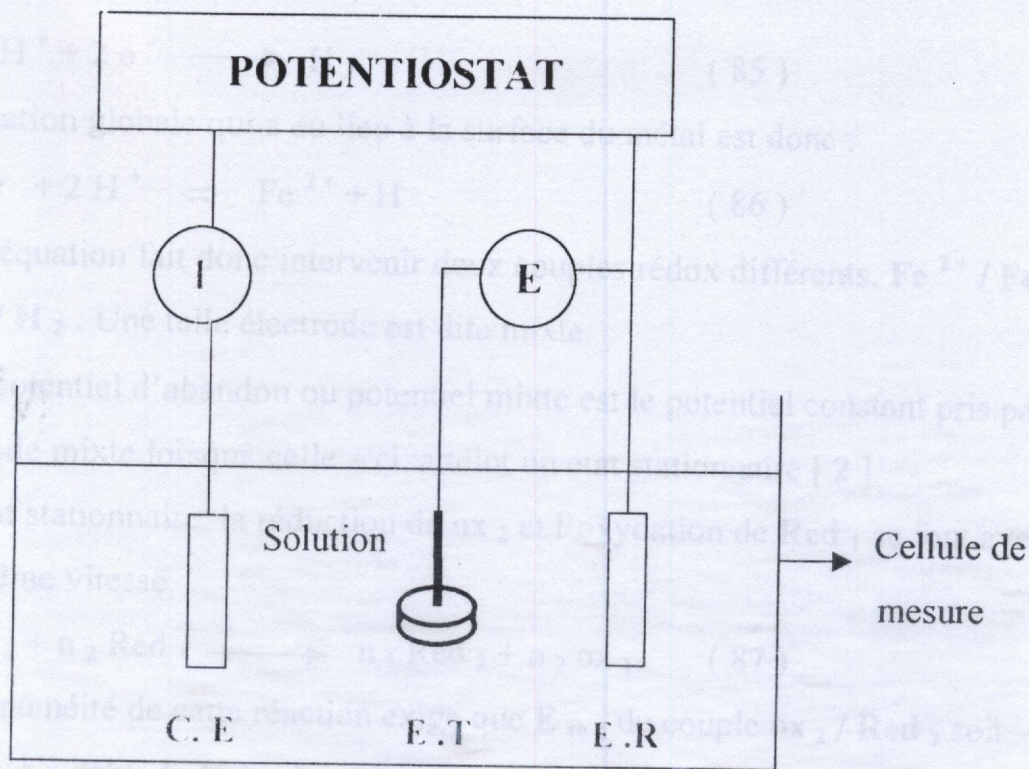
### 5 – 3 – Mesure des potentiels de dissolution [ 14 ]

La mesure de ce potentiel s'effectue dans un milieu déterminé à une température donnée, grâce à un potentiostat – galvanostat fonctionnant en potentiostat auquel sont branchées trois électrodes.

- L'électrode de travail (  $E . T$  ) constituée par le métal concerné, fixée sur un porte échantillon en polyéthylène, ou en Téflon pour le protéger contre toute agression extérieure ne laissant apparaître qu'une surface plane de ce métal, le tout est relié à un fil électrique permettant le passage du courant à l'(  $E . T$  ).
- L'électrode de référence (  $E . R$  ), souvent une électrode au calomel saturée (  $E . S . C$  ) (  $Hg / Hg_2 Cl_2 / KCl$  ); l'extrémité inférieure de cette électrode doit être installée à proximité de la surface active de l'électrode de travail, cela permet de minimiser la chute ohmique qui entache d'erreur la mesure du potentiel d'électrode . Donc elle sert de référence pour le potentiel de dissolution.
- La contre électrode (  $C . E$  ) qui est une électrode de platine, utilisé pour fermer le circuit électrique de l' (  $E . T$  ), et pour drainer la majeure partie du courant traversant le circuit, lorsque l' (  $E . T$  ) est soumise à une surtension.
- Il est important de noter que la distance qui sépare ces trois électrodes doit rester constante, pour avoir des résultats reproductibles







**Figure - 13 - Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentale ( Potentiostat )**

#### 5- 4- Cinétique électrochimique d'une électrode mixte :

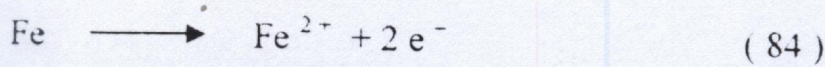
##### 5-4-1- Electrode mixte :

Une électrode mixte est une électrode à la surface de laquelle a lieu une réaction électrochimique faisant intervenir un oxydant  $ox_1$  et un réducteur  $Red_2$  appartenant à deux couples rédox  $ox_1 / Red_1$  et  $ox_2 / Red_2$  différents.

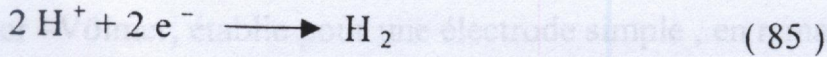
- Une lame de fer plongée dans une solution d' HCl en constitue un exemple.

Si les conditions thermodynamiques le permettent, il y a simultanément oxydation du métal et réduction du proton selon les équations [ 25 ]

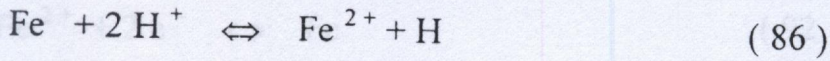




Et :



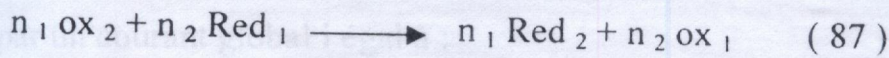
L'équation globale qui a eu lieu à la surface du métal est donc :



Cette équation fait donc intervenir deux couples rédox différents,  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$  et  $2 \text{H}^{+} / \text{H}_2$ . Une telle électrode est dite mixte.

- Le potentiel d'abandon ou potentiel mixte est le potentiel constant pris par une électrode mixte lorsque celle-ci atteint un état stationnaire [ 2 ]

A l'état stationnaire, la réduction de  $\text{ox}_2$  et l'oxydation de  $\text{Red}_1$  se font avec une même vitesse.



La spontanéité de cette réaction exige que  $E_{\text{th}2}$  du couple  $\text{ox}_2 / \text{Red}_2$  soit supérieur à celui de  $E_{\text{th}1}$  du couple  $\text{ox}_1 / \text{Red}_1$ .

#### 5-4-2- Courbe de polarisation mixte d'une électrode mixte :

Soit une électrode mixte  $\text{M} / \text{ox}_2, \text{Red}_1$  où  $\text{M}$  est un métal inerte. Au potentiel d'abandon  $E_M$ , l'électrode est traversée par un courant global  $i_{\text{nul}}$  tel que :

$$i = (i_{\text{ox}1} + i_{\text{Red}1}) + (i_{\text{ox}2} + i_{\text{Red}2}) = 0 \quad (88)$$

Si on applique à l'électrode mixte un potentiel  $E \neq E_M$ , les vitesses d'oxydation et de réduction deviennent différentes l'une de l'autre, et un courant global  $i$  non nul traverse l'interface.

$$i = i_1 + i_2 \neq 0 \quad (89)$$

où :  $i_1$  : le courant traversant  $\text{M} / \text{ox}_1, \text{Red}_1$

et  $i_2$  : le courant traversant  $\text{M} / \text{ox}_2, \text{Red}_2$

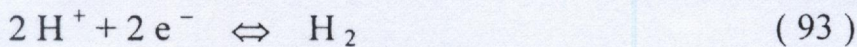
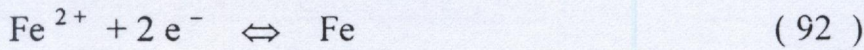
$$\text{Avec : } i_1 = (i_{\text{ox}1} + i_{\text{Red}1}) \quad (90)$$

$$i_2 = (i_{\text{ox}2} + i_{\text{Red}2}) \quad (91)$$



### 5-4-3-A-Diagramme $i = f(E)$

En régime pur d'activation, les courants  $i_1$  et  $i_2$  sont calculés par l'équation de Bütler-Völmer, établie pour une électrode simple, en remarquant qu'à la surface de l'électrode mixte, il se déroule deux réactions simples



Les deux réactions précédentes sont caractérisées par des potentiels d'équilibre  $E_{eq1}$  et  $E_{eq2}$  et par des paramètres cinétiques ( $i_{o1}$  ;  $n_1$  ;  $\alpha_1$  ;  $\beta_1$ ) pour l'une et ( $i_{o2}$  ;  $n_2$  ;  $\alpha_2$  ;  $\beta_2$ ) pour l'autre.

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel  $E$  différent du potentiel libre et que  $E$  soit compris entre les deux potentiels d'équilibre ; celle-ci est traversée par un courant global  $i$  égal à :

$$i = i_{o1} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \right] + i_{o2} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \right] \quad (94)$$

$$\text{Avec : } \eta_1 = E - E_{th1} \quad (95)$$

$$\eta_2 = E - E_{th2} \quad (96)$$

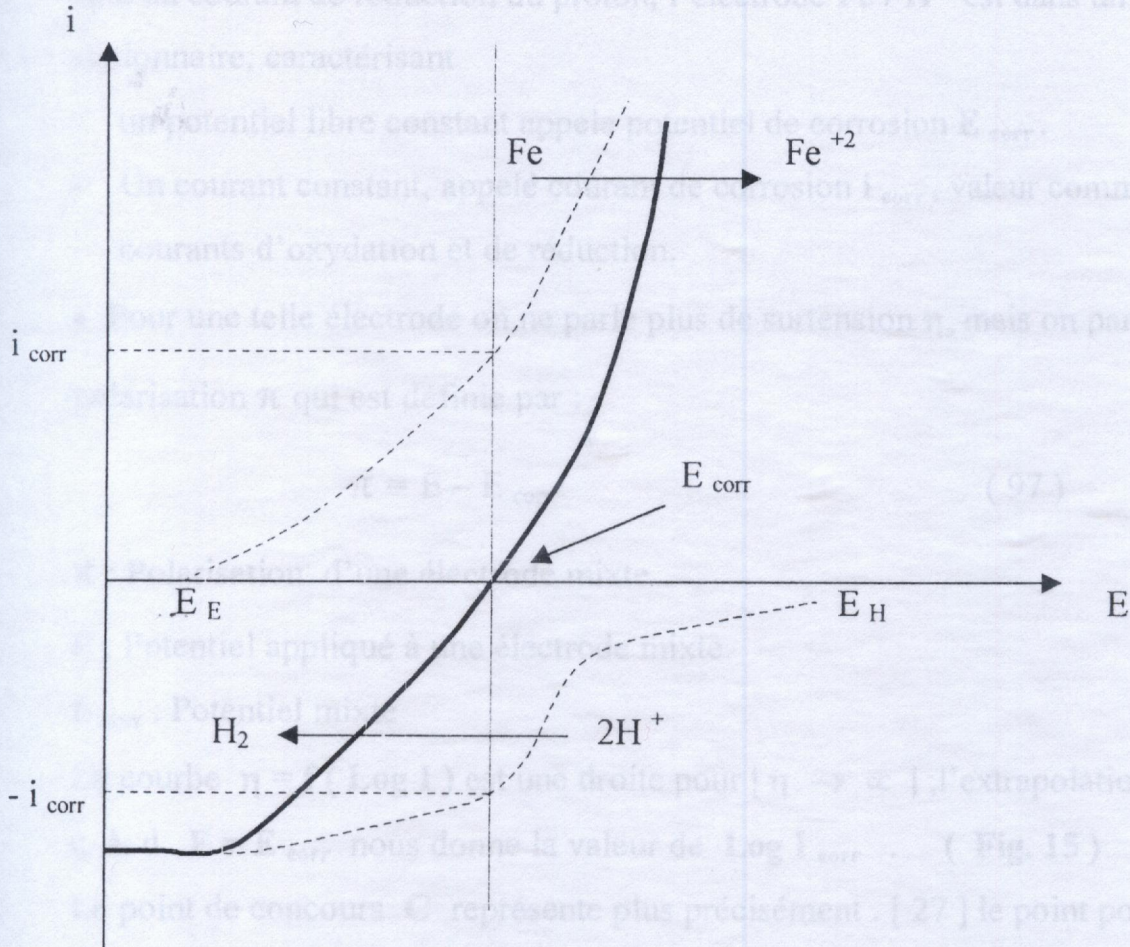
l'équation (94) représente l'équation générale de polarisation d'activation d'une électrode mixte. Sa résolution conduit au tracé de la courbe globale de polarisation  $i = f(E)$ .

Les composantes anodique et cathodique en traits discontinus, montrent la vitesse de corrosion du Fer ( $i_{cor}$ ) et celle du dégagement de l'hydrogène sur ce métal ( $i_{H_2}$ ). On peut noter que la composante cathodique présente un palier de diffusion, conséquence du fait que la concentration des protons est limitée dans la solution.



### 5-4-2-A-Diagramme $i = f(E)$

Exemple de l'attaque du Fer dans un milieu HCl. L'intensité du courant mesuré en fonction du potentiel appliqué à l' (E.T) donne la courbe  $i = f(E)$  représentée ci dessous [ 26 ]



**Figure - 14 - Diagramme  $i = f(E)$**

Les composantes anodique et cathodique en traits discontinus, montrent la vitesse de corrosion du Fer ( $i_{an}$ ) et celle du dégagement de l'hydrogène sur ce métal ( $i_{cat}$ ). On peut noter que la composante cathodique présente un palier de diffusion, conséquence du fait que la concentration des protons est limitée dans la solution.



Cette représentation graphique ne permet pas la mesure du courant de corrosion qui est précisément le courant anodique pour  $E = E_{\text{corr}}$  ( potentiel mixte ) car le courant global mesuré est nul dans le cas d'une corrosion idiomorphe ( c'est pour cette valeur que  $i_{\text{corr}} = i_{\text{an}} = - i_{\text{cath}}$  ).

### 5-4-3- Définition de $E_{\text{corr}}$ et $i_{\text{corr}}$ :

A l'état stationnaire,  $E = E_{\text{corr}}$  et  $i = 0$ , le courant d'oxydation du Fer devient égal au courant de réduction du proton, l'électrode  $\text{Fe} / \text{H}^+$  est dans un état stationnaire, caractérisant

- un potentiel libre constant appelé potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .
- Un courant constant, appelé courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ , valeur commune des courants d'oxydation et de réduction.
- Pour une telle électrode on ne parle plus de surtension  $\eta$ , mais on parle de polarisation  $\pi$  qui est définie par :

$$\pi = E - E_{\text{corr}} \quad (97)$$

$\pi$  : Polarisation d'une électrode mixte

$E$  : Potentiel appliqué à une électrode mixte.

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel mixte

La courbe  $\eta = f(\text{Log } I)$  est une droite pour  $|\eta| \rightarrow \infty$ ; l'extrapolation à  $\eta = 0$  c. à d.  $E = E_{\text{corr}}$  nous donne la valeur de  $\text{Log } I_{\text{corr}}$ . ( Fig. 15 )

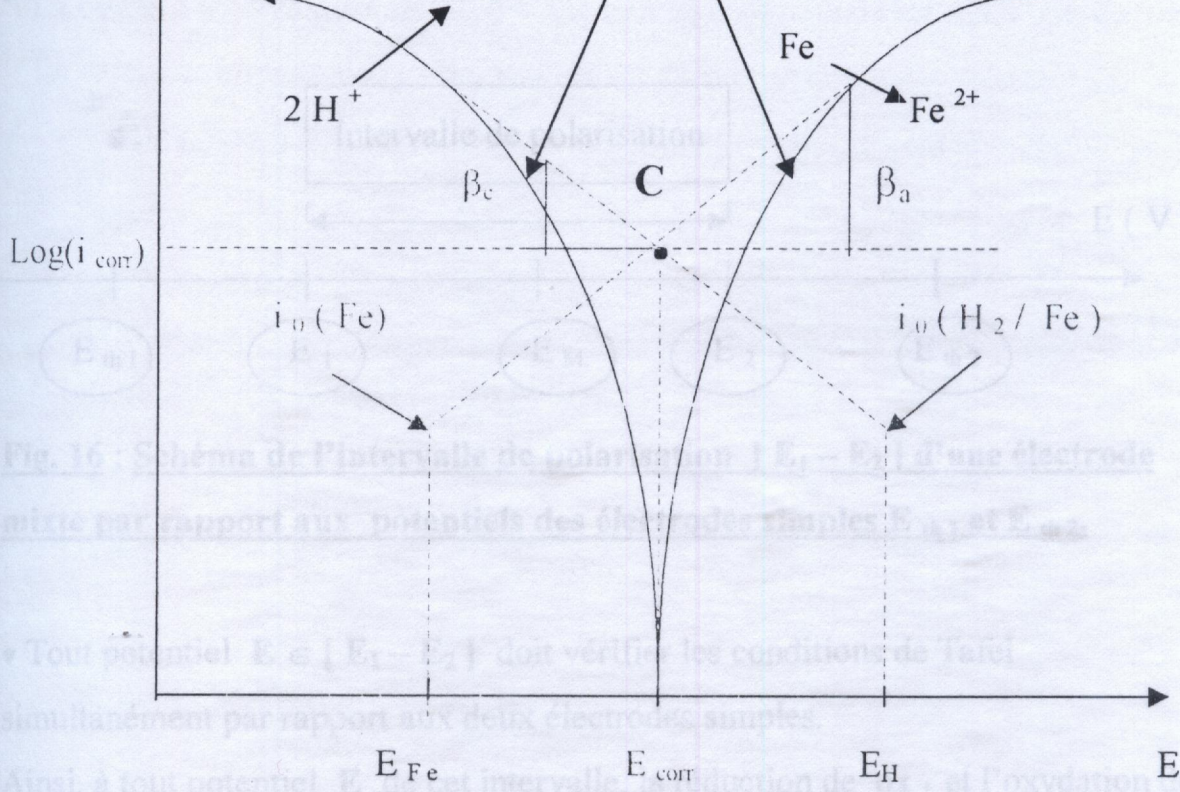
Le point de concours  $C$  représente plus précisément [ 27 ] le point pour lequel la demande électronique nécessaire à la réduction de l'oxydant est exactement satisfaite pour la corrosion du métal. Ce point de concours  $C$  permet d'accéder aux caractéristiques de la corrosion (  $E_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}}$  ).

Les pentes des droites de Tafel conduisent au coefficient de transfert  $\alpha$  et  $\beta$  ( anodique et cathodique ).



### 5-4-4. Approximation de Tafel :

Dans le cas particulier où les potentiels d'équilibre  $E_{Fe}$  et  $E_H$  sont différents et où  $i_{0,1}$  et  $i_{0,2}$  sont d'un même ordre de grandeur, le potentiel mixte  $E_{corr}$  dans l'intervalle  $[E_1 - E_2]$ .



**Figure – 15 - Droite de Tafel pour la détermination du potentiel et du courant de corrosion**

$$i_{0,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \ll i_{0,2} \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (98)$$

$$i_{0,2} \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \ll i_{0,1} \exp\left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \quad (99)$$

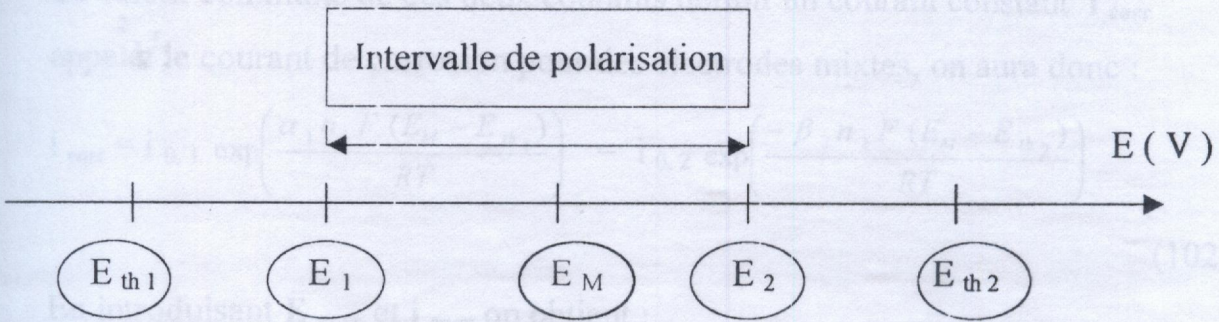
l'équation (94) devient :

$$i = i_{0,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) = i_{0,2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (100)$$



#### 5-4-4- Approximation de Tafel :

Dans le cas particulier où les potentiels d'équilibre  $E_{th1}$  et  $E_{th2}$  sont suffisamment différents et où  $i_{o1}$  et  $i_{o2}$  sont d'un même ordre de grandeur, le potentiel mixte est alors suffisamment éloigné des deux potentiels d'équilibre  $E_{th1}$  et  $E_{th2}$  si bien que les conditions de Tafel soient vérifiées au cours de la polarisation de l'électrode mixte, dans l'intervalle  $[E_1 - E_2]$ .



**Fig. 16 : Schéma de l'intervalle de polarisation  $[E_1 - E_2]$  d'une électrode mixte par rapport aux potentiels des électrodes simples  $E_{th1}$  et  $E_{th2}$ .**

• Tout potentiel  $E \in [E_1 - E_2]$  doit vérifier les conditions de Tafel simultanément par rapport aux deux électrodes simples.

Ainsi, à tout potentiel  $E$  de cet intervalle, la réduction de  $ox_1$  et l'oxydation de  $Red_2$  peuvent être négligées respectivement par rapport à l'oxydation de  $Red_1$  et la réduction de  $ox_2$ .

Ainsi donc :

$$i_{o,1} \exp\left(\frac{-\beta_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \ll i_{o,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) \quad (98)$$

$$i_{o,2} \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \ll i_{o,2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (99)$$

l'équation (94) devient :

$$i = i_{o,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \eta_1}{RT}\right) - i_{o,2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \eta_2}{RT}\right) \quad (100)$$



Compte tenu des équations ( 95 ) et ( 96 ), l'équation ( 100 ) peut se mettre sous la forme :

$$i = i_{0,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E - E_{th_1})}{RT}\right) - i_{0,2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E - E_{th_2})}{RT}\right) \quad (101)$$

• A l'état stationnaire :

$$E = E_M \text{ et } i = 0$$

Le courant d'oxydation de **Red**<sub>1</sub> devient égal au courant de réduction de **ox**<sub>2</sub>.

La valeur commune de ces deux courants définit un courant constant **i<sub>corr</sub>** appelé le courant de corrosion pour des électrodes mixtes, on aura donc :

$$i_{\text{corr}} = i_{0,1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E_M - E_{th_1})}{RT}\right) = i_{0,2} \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E_M - E_{th_2})}{RT}\right) \quad (102)$$

En introduisant **E<sub>corr</sub>** et **i<sub>corr</sub>** on obtient :

$$i = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F (E_{\text{corr}} - E_{th_1})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F (E_{\text{corr}} - E_{th_2})}{RT}\right) \right] \quad (103)$$

En introduisant l'équation ( 97 ) on aura :

$$i = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 F \pi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_2 n_2 F \pi}{RT}\right) \right] \quad (104)$$

#### 5-4-5- Facteurs influençant la vitesse de corrosion :

##### - Pouvoir oxydant du milieu agressif :

Plus ce pouvoir est élevé, plus le métal est susceptible de se corroder rapidement

En se basant sur ces deux relations :

• **E<sub>H</sub> = -0.06 PH** ( 105 ) donné par la relation de Nerst pour le couple **H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>**

• **E<sub>F<sub>e</sub></sub> = - 0.44 + Log ( 10<sup>-6</sup> ) = -0.62 V / ENH** ( 106 )



On remarque que plus  $(E_H - E_{F_e})$  augmente, plus la vitesse de corrosion du fer croit.

### - Influence de la surface du site cathodique :

Dans le cas d'une corrosion galvanique, la cathode sur laquelle se réduisent les protons est en cuivre, l'anode qui se corrode est en fer. La demande électronique de la cathode est d'autant plus importante que sa surface est plus grande par rapport à la surface de l'anode.

Cette dernière fournit en s'oxydant les électrons nécessaires. Il en résulte que la vitesse de corrosion varie dans le même sens que le rapport des surfaces cathode / anode.

### - Influence de l'agitation du milieu agressif :

Dans le cas où la vitesse de corrosion est sous la dépendance de la vitesse de diffusion de l'oxydant dans la solution agressive, phénomène souvent rencontré avec l'oxygène dissous, étant donné que la vitesse de corrosion est égale au courant limite de diffusion de l'oxygène donné par la relation :

$$i_{\text{corr}} = i_l = n F D_0 C_0 / \delta \quad (107)$$

$D_0$  : Coefficient de diffusion de l'oxygène.

$C_0$  : Concentration en oxygène.

$\delta$  : Epaisseur de la couche de diffusion.

Donc plus l'agitation augmente, plus l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion diminue et donc le courant  $i_{\text{corr}}$  augmente. Par conséquent la vitesse de corrosion devient importante.

### - Influence des inhibiteurs :

Additionnés au milieu agressif, ils sont susceptibles de ralentir la corrosion. En effet, en influant sur l'état de surface du métal et sur le coefficient de transfert des processus cathodique ou anodique (ou les deux), ces produits modifient les pentes de Tafel.



### - Influence de la température :

La vitesse de corrosion est d'autant plus rapide que la température est élevée.

### 5-4-6- Résistance de polarisation : [ 28 ] [ 29 ]

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la droite intensité – potentiel, au potentiel de corrosion ; cette pente a les dimensions d'une résistance, d'où son nom résistance de polarisation. Le balayage en potentiel des courbes anodique et cathodique est de très faible amplitude (quelques millivolts ) autour du potentiel de corrosion , conduit au courant  $i$  résultant .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (108)$$

Dans le cas d'une cinétique de transfert de charge, la relation de **Bütler- Völmer** appliquée à un problème de corrosion, peut s'écrire en fonction de  $\beta_a$  et  $\beta_c$

$$i = i_{corr} \left[ \exp \left( 2.3 \cdot \left( \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) \right) + \exp \left( 2.3 \cdot \left( \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right) \right] \quad (109)$$

$$\text{avec : } \beta_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (110)$$

$$\text{et : } \beta_c = -2.3 \frac{RT}{\beta n F} \quad (111)$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  : pentes de Tafel anodique et cathodique.

Au voisinage du potentiel de corrosion un développement limité au premier degré de l'équation ( 109 ), aboutit à la relation de Stern et Geary [ 30 ]

$$i = i_{corr} \left[ 2.3 \cdot \left( \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - 2.3 \cdot \left( \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right] \quad (112)$$

Soit :

$$\frac{di}{dE} = 2.3 \cdot i_{corr} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (113)$$

d'où :

$$\frac{dE}{di} = \frac{1}{2.3 \cdot i_{corr}} \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (114)$$



$\frac{dE}{di}$  correspond à la pente de la courbe  $i - E$  et c'est la résistance d'activation, et elle est assimilée à la résistance de polarisation  $R_p$ .

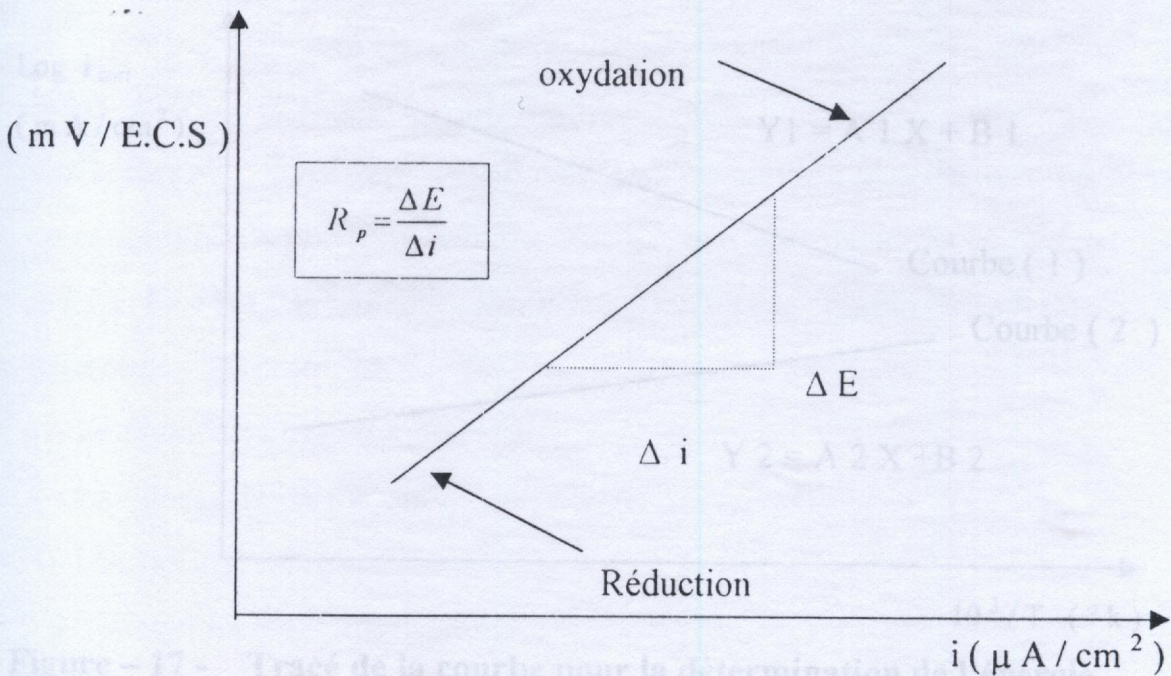
• Si on considère le rapport  $\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$  comme constant pour un couple donné métal / solution, on voit que  $R_p$  varie en sens inverse de  $i_{corr}$ .

Enfin on peut écrire la relation de Stern et Geary sous la forme :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (115)$$

• Pour les systèmes ayant une couche poreuse au niveau de l'interface, la méthode de  $R_p$  pour la détermination du courant de corrosion demeure applicable si la porosité est suffisante, et les réactions à l'intérieur de la couche sont négligeables.

En revanche, en présence d'une couche protectrice relativement étanche, cette méthode n'est pas applicable [ 31 ]



**Figure – 16 - Tracé de la courbe permettant la détermination de la résistance de polarisation .**



### 5-4-7- Energie d'activation $\Delta G^*$ [ 32 ]

Afin de rechercher l'influence de la température sur les caractéristiques inhibitrices d'un composé, beaucoup d'auteurs ont montré que le logarithme de  $i_{corr}$  est une fonction linéaire de  $1 / T^0$  ( équation d'Arrhénius )

$$\text{Log } i_{corr} = A + \frac{E^0}{RT} \quad (116)$$

$$\text{Log } i_{corr} = A - \left( \frac{\Delta G^*}{2.3R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (117)$$

$E^0$  : Energie apparente d'activation.

A : Constante d'Arrhénius.

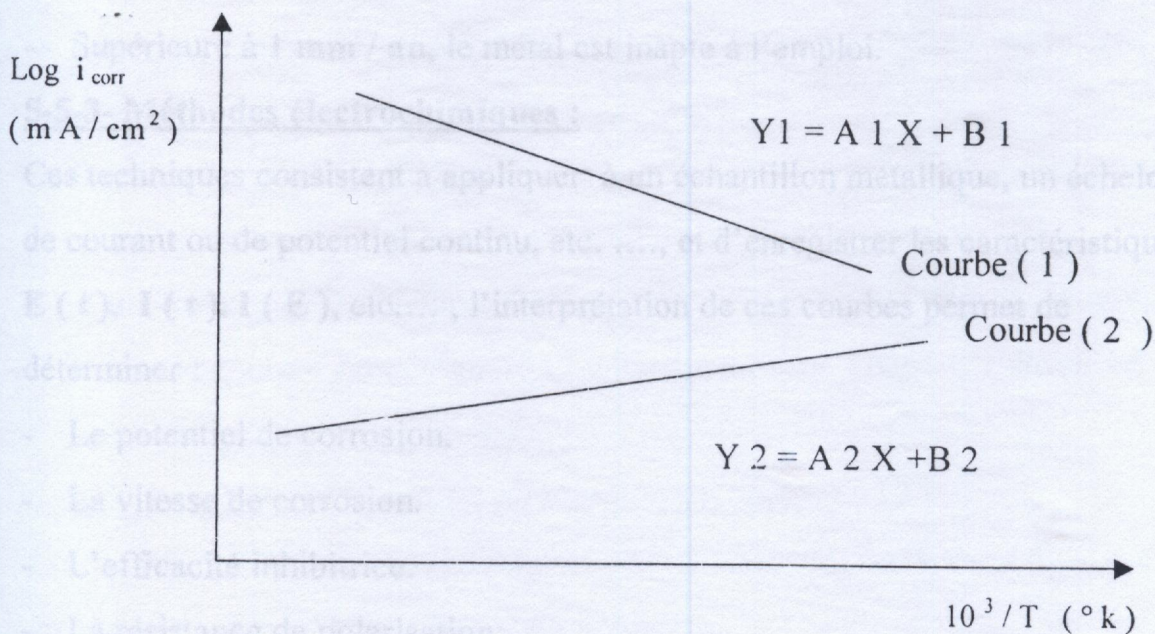
R : Constante des gaz parfaits .

T : Température absolue.

$\Delta G^*$  : Energie d'activation.

La valeur de  $\Delta G^*$  peut être calculée à partir de la pente de la droite de :

$$\text{Log } i_{corr} = f \left( \frac{1000}{T} \right)$$



**Figure – 17 - Tracé de la courbe pour la détermination de l'énergie d'activation**



## 5-5- Méthodes principales d'études et de contrôle de la corrosion :

### 5-5-1- Méthodes visuelles et optiques :

L'examen visuel, méthode la plus simple et la plus rapide est absolument indispensable. Il permet le plus souvent de déterminer le type de corrosion : uniforme – caverneuse – par piqûres. L'utilisation de loupe ou de microscope peut être utile pour l'examen peu visible à l'œil nu.

### 5-5-2- Méthodes pondérales :

Cette technique a pour but de mesurer la perte de poids des échantillons métalliques. Le rapport de la masse ramené à une unité de surface et à la durée de l'immersion, définit la vitesse de corrosion. Si la corrosion est uniforme, elle conduit à la détermination de la perte d'épaisseur par unité de temps en **mm / an**. Si cette perte est :

- Inférieure à **0.1 mm / an** , le métal présente une excellente résistance à la corrosion uniforme.
- Comprise entre **0.1 et 1 mm / an**, le métal présente une résistance satisfaisante.
- Supérieure à **1 mm / an**, le métal est inapte à l'emploi.

### 5-5-3- Méthodes électrochimiques :

Ces techniques consistent à appliquer à un échantillon métallique, un échelon de courant ou de potentiel continu, etc. ...., et d'enregistrer les caractéristiques **E ( t ), I ( t ), I ( E )**, etc.... , l'interprétation de ces courbes permet de déterminer :

- Le potentiel de corrosion.
- La vitesse de corrosion.
- L'efficacité inhibitrice.
- La résistance de polarisation.
- La capacité de double couche électrique.
- Le courant de passivation.
- L'étendue des paliers de passivation.



Parmi ces techniques, on peut citer :

- La polarisation stationnaire.
- La chronoampérométrie.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Les polarographies.
- La conductimétrie.
- La méthode électrocapillaire.

### **5-6- Méthodes de mesure des potentiels de corrosion :**

#### **• Essai à potentiel constant :**

Au moyen du potentiostat, l'échantillon testé est maintenu à un potentiel déterminé et constant pendant toute l'expérience.

Le courant est enregistré en fonction du temps et la vitesse de corrosion dans ce cas est précise et se prête particulièrement à la prévision de la corrosion sur les pièces protégées anodiquement.

#### **• Essai à différentes valeurs de potentiel :**

Il est possible d'obtenir une courbe  $I - E$  donnant un profil global de la vitesse de corrosion. Le balayage de potentiel est généralement réalisé dans le sens anodique et cathodique.

- Lorsque le potentiel varie et que le courant est mesuré uniquement lorsque la stabilité est obtenue, la méthode est dite potentiostatique.
- Lorsque le potentiel balayé de façon continue, avec une vitesse déterminée, et que le courant est enregistré simultanément sans attendre l'équilibre, la méthode est dite potentiocinétique.

#### **5-6-1- Variation du potentiel en fonction du temps : [ 12 ]**

Lorsqu'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire.

En effet au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre.





D'autre part, l'interface métal / solution peut être modifiée par la formation d'un produit de corrosion insoluble, les courbes potentiel – temps peuvent présenter différents aspects :

- Le potentiel devient de plus en plus noble.

Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur – **courbe ( a )** –

- Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif il y a attaque continue du métal – **courbe ( b )** –

- Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers les valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation – **courbe ( c )** –

- Le potentiel devient d'abord plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle – ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis est détruite. Le métal alors mis à nu - **courbe ( d )** -

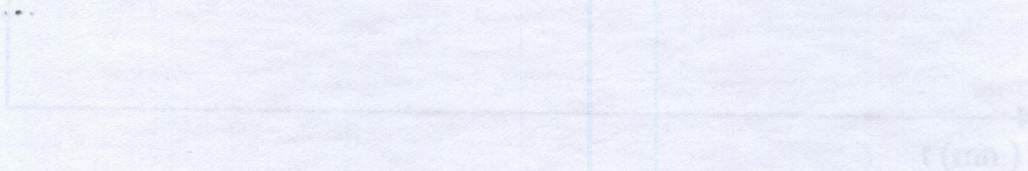
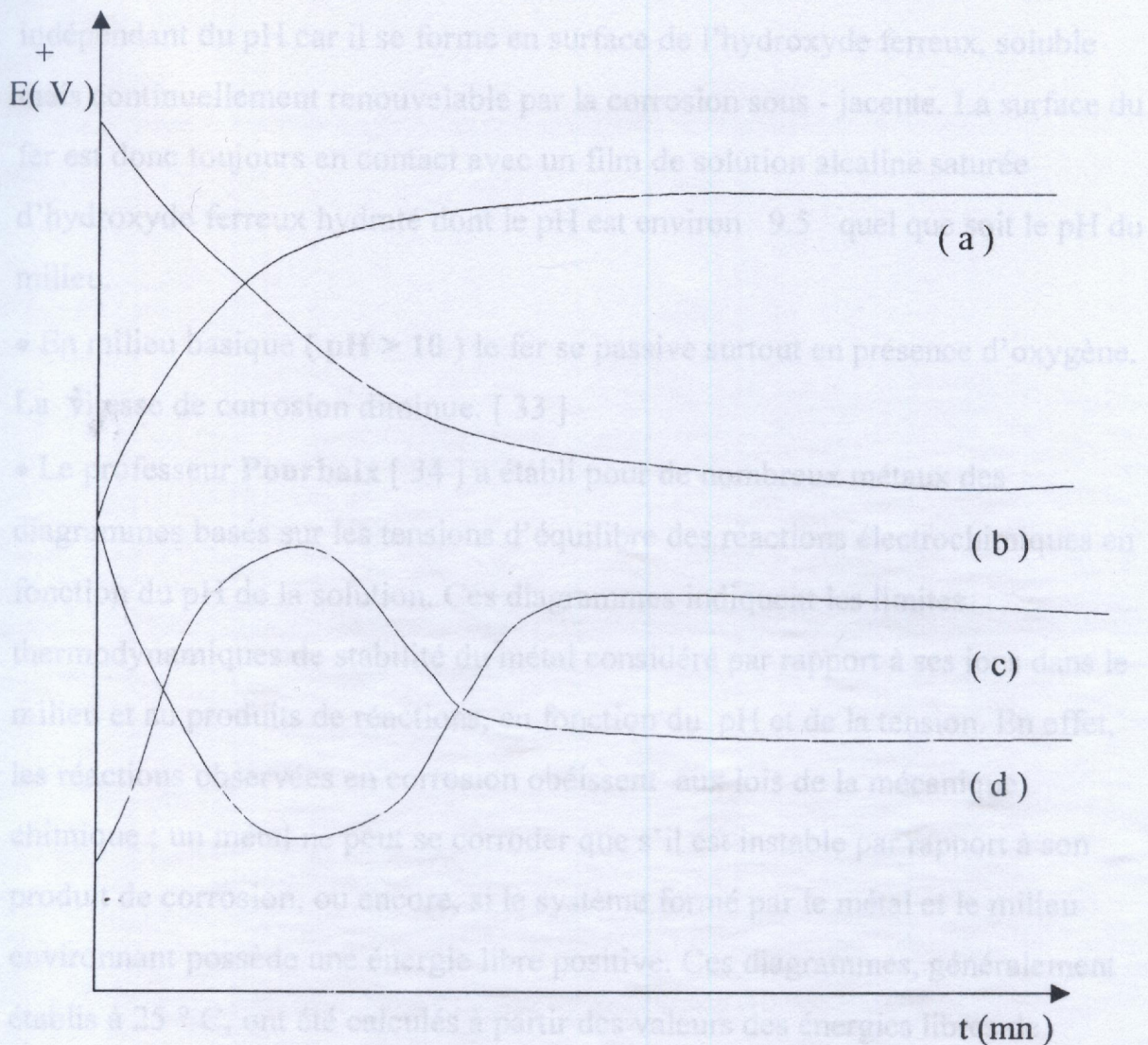


Figure - 18 - Principales formes des courbes potentiel – temps

#### 5-4-2- Variation du potentiel en fonction du pH de la solution :

• En milieu acide (  $\text{pH} < 4$  ) ;  $[\text{Fe}^{2+}]$  est élevé, l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.





**Figure - 18 - Principales formes des courbes potentiel – temps**

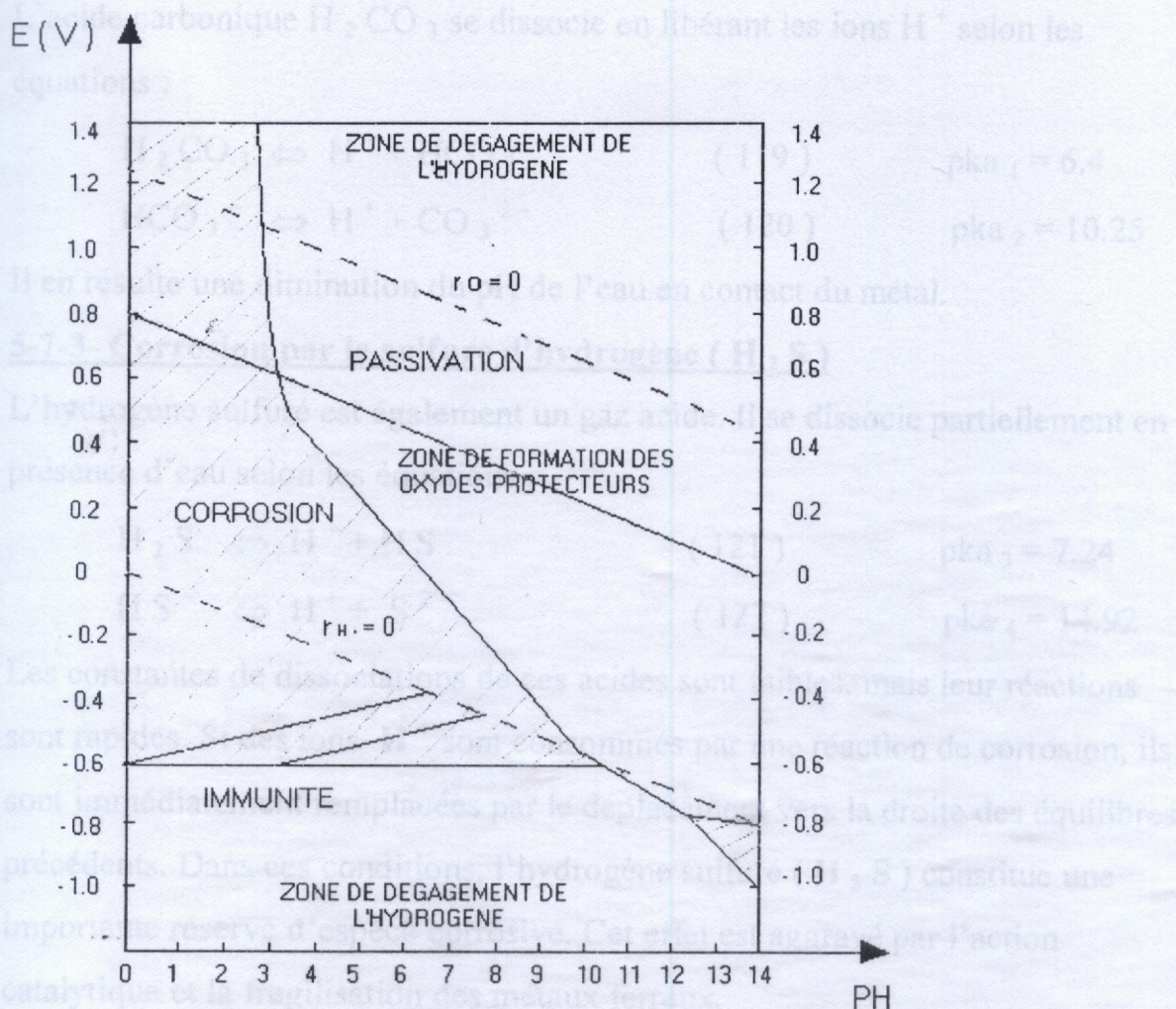
**5-6-2- Variation du potentiel en fonction de pH de la solution :**

- En milieu acide (  $\text{pH} < 4$  ) ;  $|\text{Fe}^{2+}|$  est élevé, l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.



- En milieu neutre (  $4 < \text{pH} < 10$  ) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous - jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.
- En milieu basique (  $\text{pH} > 10$  ) le fer se passive surtout en présence d'oxygène. La vitesse de corrosion diminue. [ 33 ]
- Le professeur **Pourbaix** [ 34 ] a établi pour de nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et au produits de réactions, en fonction du pH et de la tension. En effet, les réactions observées en corrosion obéissent aux lois de la mécanique chimique ; un métal ne peut se corroder que s'il est instable par rapport à son produit de corrosion, ou encore, si le système formé par le métal et le milieu environnant possède une énergie libre positive. Ces diagrammes, généralement établis à  $25^\circ \text{C}$ , ont été calculés à partir des valeurs des énergies libres de formation normalisée des différents produits de réaction.
- Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts [ 35 ]
  - a ) Le domaine de corrosion : le fer se dissout dans la solution avec formation de sels ou d'hydroxydes ( solubles )
  - b ) Le domaine de passivation : Le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution.
  - c ) Le domaine d'immunité : Le fer reste à l'état métallique et ne peut se corroder, c'est le domaine de la protection cathodique.





**Figure - 19 - Diagramme de corrosion du fer dans l'eau**

### 5-7- Principaux types de corrosion rencontrés dans l'industrie pétrolière :

[ 36 ]

#### 5-7-1- Corrosion fragilisante :

C'est la fragilisation par l'hydrogène. la destruction du métal n'est pas provoquée par une perte de matière, mais par une altération des propriétés mécaniques dues à la pénétration d'hydrogène dans le réseau métallique.

#### 5-7-2- Corrosion carbonique :

La présence du gaz carbonique dans un milieu contenant de l'eau constitue une réserve d'agent corrosif. Le gaz carbonique ( $CO_2$ ) s'hydrate partiellement en acide carbonique suivant la réaction :





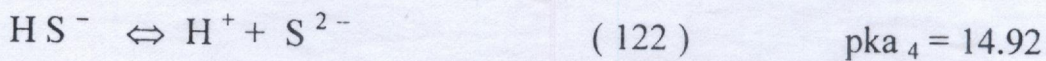
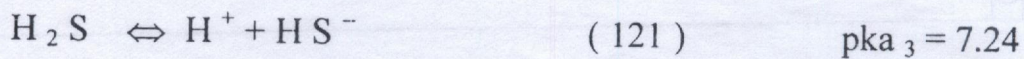
L'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se dissocie en libérant les ions  $\text{H}^+$  selon les équations :



Il en résulte une diminution du pH de l'eau en contact du métal.

### 5-7-3- Corrosion par le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ )

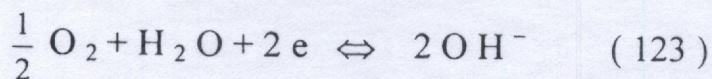
L'hydrogène sulfuré est également un gaz acide. Il se dissocie partiellement en présence d'eau selon les équations :



Les constantes de dissociations de ces acides sont faibles, mais leur réactions sont rapides. Si des ions  $\text{H}^+$  sont consommés par une réaction de corrosion, ils sont immédiatement remplacés par le déplacement vers la droite des équilibres précédents. Dans ces conditions, l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) constitue une importante réserve d'espèce corrosive. Cet effet est aggravé par l'action catalytique et la fragilisation des métaux ferreux.

### 5-7-4- Corrosion par l'oxygène: :

La présence d'oxygène augmente généralement la corrosivité de l'eau, la réaction de l'oxygène dissous est :



Cette réaction électrochimique se superpose à la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  ( ou toute autre réaction cathodique ). Comme elle est généralement limitée par un phénomène de diffusion, elle aggrave les risques de corrosion localisée par aération différentielle ( formation des piles d'Evans ).





Chapitre - IV : La protection contre la corrosion :

1- Etude du problème et importance économique :

Les problèmes de corrosion dans l'ingénierie et la fabrication chimique, peuvent être considérables. Ces problèmes ne concernent pas seulement le produit métallique lui-même, en

# LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

de contact métal / milieu, état de surface, forme de la pièce, état de pollution de cette pièce et ainsi de suite. Pour ne citer que quelques chiffres, mentionnés par G. WRANGLER [37], les pertes annuelles produites par la corrosion s'élevaient à 12 milliards de dollars par an au Canada en 1989, qu'elle atteignait 1365 milliards de livres en Grande Bretagne et 19 milliards de marks pour la république fédérale d'Allemagne [37]. Des sources plus récentes indiquent que les pertes financières liées à la corrosion représentent un pourcentage annuel moyen de 2,5 % du (P. N. B.)

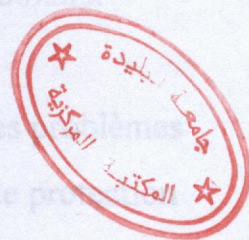
Pour les principaux pays industrialisés, ces pertes sont de 2,5 du P.N.B en France et en Allemagne, de 4 aux états unis et de 2,5 en Angleterre [38].

L'ensemble des estimations relevées dans la littérature confirme les chiffres cités par G.WRANGLER selon lesquels le coût annuel de la corrosion serait de 50 à 100 dollars par habitant dans les pays les plus développés [39].

Sans oublier les pertes humaines suite à des accidents d'avion, des ruptures de ponts, d'éclatement de conduites de gaz et d'eau, etc.



## CHAPITRE - IV



### Chapitre - IV : La protection contre la corrosion :

#### 1 - Etude du problème et importance économique :

Les problèmes de corrosion dans l'ingénierie et la fabrication chimique, peuvent être considérables. Ces problèmes peuvent être dus au produit métallique lui-même, au mode de contact métal / milieu, état de surface, forme de la pièce, état de contrainte de cette pièce et mode d'immersion. Les pertes économiques et en matériels qui peuvent être attribuées à la corrosion sont très importantes. Pour ne citer que quelques chiffres, mentionnons que les pertes financières annuelles produites par la corrosion s'élevaient à 12 milliards de dollars par an au Canada en 1989, qu'elles atteignaient 1365 milliards de livres en Grande Bretagne et 19 milliards de marks pour la république fédérale d'Allemagne [ 37 ] .Des sources plus récentes indiquent que les pertes financières liées à la corrosion représentent un pourcentage annuel moyen de 3.5 % du ( P . N . B ) .

Pour les principaux pays industrialisés, ces pertes sont de 2.5 du P.N.B en France et en Allemagne, de 4 aux états unis et de 3.5 en Angleterre [ 38 ] .

L'ensemble des estimations relevées dans la littérature confirme les chiffres cités par **G.WRANGLÉN** selon lesquels le coût annuel de la corrosion serait de 50 à 100 dollars par habitant dans les pays les plus développés [ 39 ] .

Sans oublier les pertes humaines suite à des accidents d'avion, des ruptures de ponts, d'éclatement de conduites de gaz et d'eau ,etc..



De tels exemples et dans tous les cas, du fait des pertes de vies humaines, les dégâts ne sont plus seulement chiffrables en terme de millions de francs ou en dollars.

## **2 - Moyen de lutte contre la corrosion :**

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé.

- Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion.

### **2-1- Protection par revêtements :**

#### **2-1- 1- Revêtements non métalliques :**

- Peintures.
- Matières plastiques.

#### **2-1 - 2- Revêtements métalliques :**

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse.
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- P.V.D ( dépôt en phase vapeur ).
- C.V.D ( dépôt en phase chimique ).

### **2 - 2 - Protection électrochimique :**

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

### **2 - 3 - Protection par inhibition :**

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux.



### 3 - Les inhibiteurs de corrosion :

#### 3 - 1 - Définition d'un inhibiteur de corrosion : [ 40 ]

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui, ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif, permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis à vis du métal . Elle ne modifie pratiquement pas la nature physico- chimique du milieu corrosif.

#### 3 - 2 – Conditions d'utilisation et fonctions essentielles : [ 40 ], [ 41 ]

- Un inhibiteur ( ou un mélange d'inhibiteurs ) peut être utilisé comme unique moyen de protection, soit comme protection permanente ou temporaire. Il peut être combiné à un autre moyen de protection pour une haute résistance à la corrosion par addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc..

- D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis à vis des oxydants.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non – toxicité.
- Etre peu onéreux.

#### 3 - 3 – Utilisations industrielles courantes :

Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : forage ; extraction ; raffinage ; stockage et transport.
- Le traitement des eaux ( eaux sanitaires ; eaux de procédés industriels ; eaux de chaudières ).



- La protection temporaire des métaux que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.
- L'industrie des peintures sur les métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **3 - 4 – Mécanisme de l'inhibition :**

Différents types de mécanisme d'inhibition peuvent être classifiés en termes d'interfaces et d'interphases [ 42 ]

#### **3 - 4 -1- Inhibition par interface :**

Ce type d'inhibition est dû , à une adsorption spécifique de l'inhibiteur sur le substrat, de manière à former une couche bien définie à 2 dimensions ; induisant une forte interaction entre la surface du métal et l'inhibiteur de corrosion. Celui- ci va se fixer au niveau des sites actifs vis à vis de la corrosion, ce qui n'implique pas forcément un recouvrement total de la surface. **MP. Soriaga** [ 43 ] a montré que plus la mono couche est fixée plus fortement à la surface du métal, plus la protection est efficace, l'ordre observé est le suivant ( atomes mis en jeu dans le groupement électrophile )  $S > N > O$  ; ceci est en relation directe avec leur nucléophilie.

#### **3 - 4 -2- Inhibition par interphase :**

Elle consiste en la formation d'une couche à 3 dimensions entre le substrat et l'électrolyte. Cette couche à 3 - D peut être soit :

- Un film solide, qui peut être poreux et consiste en une succession de couches présentant une certaine hétérogénéité, qui peut conduire à la corrosion très localisée par formation de micro- piles.
- Un film liquide directement adjacent au métal, il peut être dû aux propriétés physico- chimiques particulières de l'électrolyte lorsqu'il est au contact du métal. Dans ce cas cette barrière sera essentiellement une zone diffusionnelle limitant le phénomène de transport ou diminuant les cinétiques des réactions à l'interface.



On peut en première approximation classifier les inhibiteurs de la manière suivante :

- Inhibiteurs organiques → Inhibition par interface.
- Inhibiteurs inorganiques → Inhibition par interphase.

Il est également clair que le mécanisme d'action d'un inhibiteur dépend fortement du pH du milieu.

### **3 - 5 – Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides :**

Ce type de milieu nous intéresse plus particulièrement, puisque notre recherche a été axée sur l'étude du comportement d'un acier au carbone dans des milieux à pH acide.

Au voisinage de ces pH acides, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice ( oxyde ; hydroxyde ) cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

Les mécanismes décrits ci – après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [ 44 ] et [ 45 ] .

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés, sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

### **4 – Les inhibiteurs organiques :**

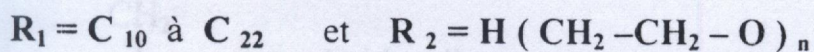
Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs; parmi ceux- ci on cite les composés organiques azotés, qui sont essentiellement des amines, des pyridines et des sels quaternaires basiques.

Les composés organiques azotés sont plus particulièrement utilisés dans le domaine du décapage acide des métaux et dans celui de l'industrie pétrolière.



– **Décapage acide** [ 46 ] : Dont on cite :

- Les amines primaires (  $\text{RNH}_2$  ) telles que les Alylamines, les Allamines, les Diamines.
- Les amines secondaires (  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$  ) telles que les amines éthoxylées saturées ou insaturées qui sont plus particulièrement utilisées.



- Les amines tertiaires (  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$  ) dont :

- La plus connue est l'héxaméthylénetétramine (  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  ).
- La série de triazoles, caractérisée par un groupement  $-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  entrant dans un cycle le plus souvent pentagonal, et également d'une utilisation très courante. Exemple : le Benzotriazole (  $\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$  ).
- Le dolytriazole (  $\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_8$  ), etc.. , cependant l'utilisation de ces produits concerne les milieux aqueux naturels.

- Ammoniums quaternaires : Il s'agit en général de dérivés hétérogènes de sels d'ammonium. (  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+ (\text{X}^-)$  ).
- Hétérocycles azotés aromatiques : Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoleine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type  $\text{N}^+ - \text{R} \text{A}^-$  .

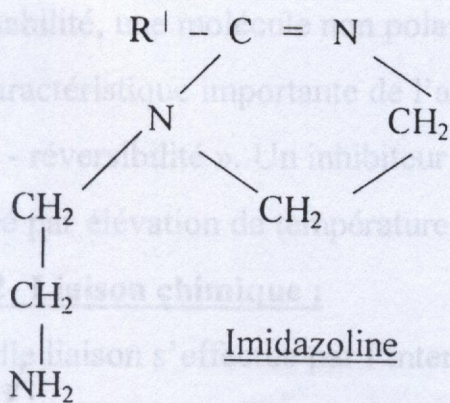
– **Industrie pétrolière** : [ 47 ] [ 48 ]

Les composés inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Cela explique l'utilisation presque exclusive des dérivés aminés à longue chaîne carbonée comme inhibiteurs des milieux hydro – organiques. On peut diviser ces inhibiteurs en cinq classes :

- Les produits de condensation amine primaire + acide carboxylique , exemple (amide et imadazolynes )





où  $R^1$  : acide gras (  $C > 10$  )

Imidazoline

- Les sels d'ammonium quaternaires :  $R_1R_2R_3R_4NX^-$ , où  $X^-$  est un ion halogénure, et où l'un des radicaux est une chaîne aliphatique longue.
- Composés azotes hétérocycliques : Ce sont en général la pyridine (  $C_6H_5N$  ) et la pipéridine (  $C_5H_{11}N$  ).

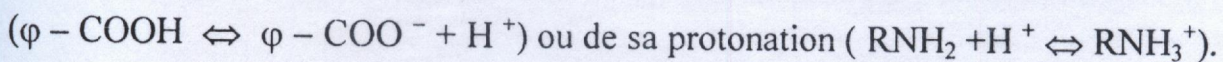
#### 4-1- Adsorption des inhibiteurs organiques :

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, peut être soit électrostatique ou chimique. Il ne faut cependant pas négliger la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

4-1-1- Liaisons électrostatiques : Les caractéristiques d'une telle liaison dépendent de la charge de la surface métallique et de celle de l'inhibiteur.

- Charge de la surface métallique : Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal ; à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal ; la charge de celui-ci, et l'attraction coulombienne n'existe pas.
- Charge de l'inhibiteur : L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire, ou sous forme ionique dans le milieu corrosif.

La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule, par exemple :





L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité, une molécule non polaire ne peut s'absorber électrostatiquement.

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa «quasi - réversibilité ». Un inhibiteur agissant de cette façon peut toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergétique de la surface, etc. ..

#### **4-1- 2- Liaison chimique :**

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis à vis d'un atome métallique de la surface ( doublet électronique libre sur l'atome d'azote ) [ 49 ] .

Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N ;S ;P ;O.

( a ) : Adsorption simple par l'extrémité hydrophile.

( b ) : Chélation de surface.

( c ) : Pontage de surface.

( d ) : Adsorption en multicouche.

Figure - 20 - Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

#### **4-2- Mécanisme de protection de la surface métallique : [49]**

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

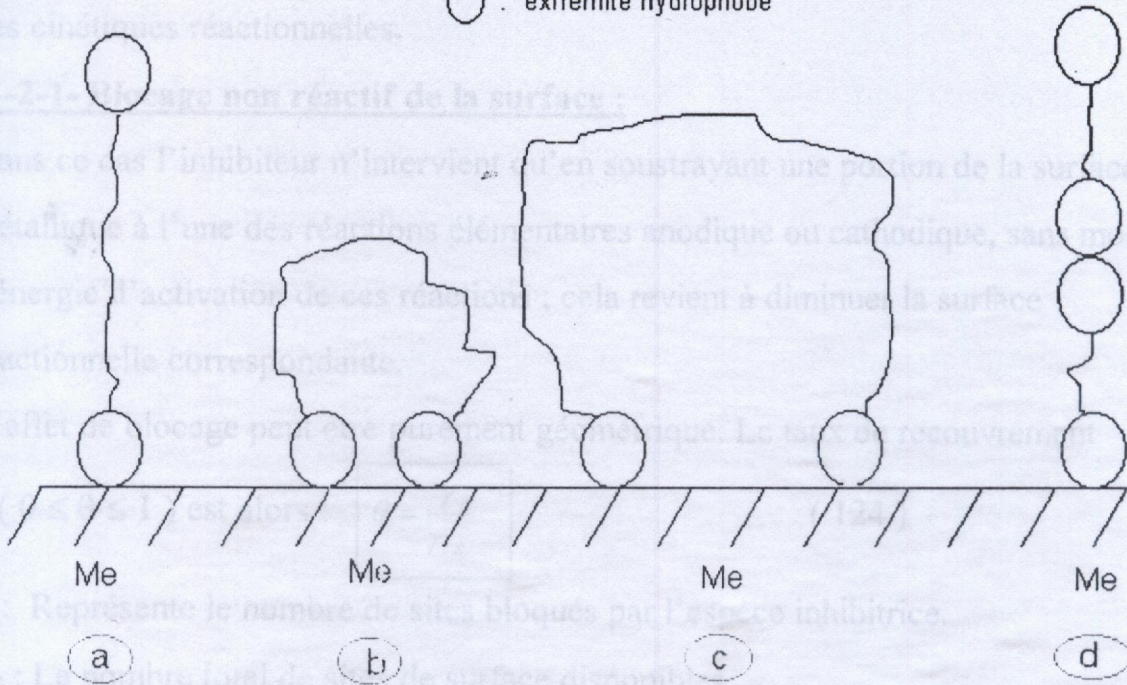
Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées.



Me : Métal hydrophobe

○ : extrémité hydrophile

○ : extrémité hydrophobe



(a) : Adsorption simple par l'extrémité hydrophile.

(b) : Chélation de surface.

(c) : Pontage de surface.

(d) : Adsorption en multicouche.

**Figure – 20 - Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique**

#### **4-2- Mécanisme de protection de la surface métallique : [40]**

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées.



- Un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes.
- Un effet énergétique, l'absorption de l'inhibiteur s'accompagne d'une modification des cinétiques réactionnelles.

#### 4-2-1- Blocage non réactif de la surface :

Dans ce cas l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface métallique à l'une des réactions élémentaires anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions ; cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante.

L'effet de blocage peut être purement géométrique. Le taux de recouvrement

$$\theta \ (0 \leq \theta \leq 1) \text{ est alors : } \boxed{\theta = \frac{\gamma}{\gamma_s}} \quad (124)$$

$\gamma$  : Représente le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice.

$\gamma_s$  : Le nombre total de sites de surface disponibles.

- La vitesse de corrosion est supposée nulle sous la couche formée par l'inhibiteur
- La vitesse de corrosion est supposée rester la même qu'en absence d'inhibiteur aux endroits non recouverts par celui-ci.

#### 4-2-2- Détermination du taux de recouvrement $\theta$ par l'inhibiteur :

L'identité des pentes de Tafel [ 40 ] pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur permet la détermination de  $\theta$  à partir de la relation :

$$\boxed{(i_{\pm})_{inh} = (1 - \theta) i_{\pm}} \quad (125)$$

$(i_{\pm})_{inh}$  : Densité de courant cathodique ou anodique en présence d'inhibiteur.

$(i_{\pm})$  : Densité de courant cathodique ou anodique en absence d'inhibiteur.

$(1 - \theta)$  : Portion de surface non recouverte .



A partir des valeurs de  $\theta$ , il est possible d'accéder aux isothermes d'absorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal inhibiteur.

#### 4-2-3- Isothermes d'adsorption :

Les lois de la variation de la quantité absorbée en fonction de la concentration de l'inhibiteur en cœur de solution peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques suivantes :

##### • Isotherme de Langmuir :

Les constantes de vitesse chimiques des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement de  $\theta$ .

L'équation de l'isotherme est :

$$\theta = \frac{b_{L,inh} C_{inh}}{1 + b_{L,inh} C_{inh}} \quad (126)$$

$b_L$  : Coefficient d'adsorption.

$C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Un modèle simple permet de relier la densité de courant de corrosion d'un métal au recouvrement de la surface par inhibiteur. On considère que la densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes :

$$i_{corr, \theta} = (1 - \theta) i_{corr, (\theta=0)} + \theta i_{corr, (\theta=1)} \quad (127)$$

$i_{corr, (\theta=0)}$  : Densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur.

$(1 - \theta)$  : Fraction de surface non recouverte.

$i_{corr, (\theta=1)}$  : Densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte.

$\theta$  : Coefficient de recouvrement.

Après réarrangement on obtient :

$$\theta = \frac{i_{(\theta=0)} - i_{\theta}}{i_{(\theta=0)} - i_{(\theta=1)}} \quad (128)$$



L'équation (128) permet de déterminer  $\theta$  en mesurant la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

On peut aussi déterminer  $\theta$  en mesurant la capacité de la double couche dont la valeur est plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surfaces couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition.

La capacité de la double couche d'une électrode partiellement recouverte  $C_0$  vaut :

$$C_0 = (1 - \theta) C_{(\theta=0)} + \theta C_{(\theta=1)} \quad (129)$$

Où :

$C_{(\theta=0)}$  : Capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur.

$C_{(\theta=1)}$  : Capacité d'une surface entièrement recouverte.

Après réarrangement on obtient :

$$\theta = \frac{C_{(\theta=0)} - C_0}{C_{(\theta=0)} - C_{(\theta=1)}} \quad (130)$$

### • Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'absorption de l'absorbât est une fonction linéaire de  $\theta$  ; les constantes de vitesses chimiques sont fonction de  $\theta$ , il y a attraction ou répulsion entre espèces absorbées.

L'équation de l'isotherme est donnée par :

$$BC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (131)$$

$a$  : constante d'interaction entre particules absorbées, dans ce cas :  $(0.2 \leq \theta \leq 0.8)$

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'absorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme du type Langmuir.



#### **4-3 - Inhibiteurs inorganiques :**

La plupart des inhibiteurs inorganiques agissent en milieu neutre ou basique.

Deux types de mécanismes expliquent essentiellement leurs actions.

#### **4-3-1- Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde :**

Ce type d'inhibition est plus connu sous le nom d'inhibiteur « passivant », exemple (nitrites ; chromates, et certains composés ayant un anion de type  $\text{MeO}^{\text{X}-}$ ).

La passivité d'une surface métallique résulte d'un ralentissement du processus anodique, d'une accélération du processus cathodique. L'inhibition est due à l'adsorption des anions ( $\text{NO}_2^-$  ;  $\text{CrO}_4^{2-}$  ;  $\text{MoO}_4^{2-}$  ; etc..) sur la surface, du métal où l'action oxydante simultanée de l'eau provoque la formation de la couche d'oxyde protectrice de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [ 50 ] .

#### **4-3-2- Formation de produits insolubles :**

Deux cas sont à distinguer, suivant que la précipitation se fait sur les sites anodiques ou sur les sites cathodiques.

##### **• Colmatages des zones anodiques :**

Il se fait par les inhibiteurs inorganiques non oxydants ( phosphates , borates, silicates et carbonates ) ; qui sont des sels d'acide et de base forte capable d'alcaliniser le milieu et de déplacer le potentiel de passivation du fer vers des valeurs plus négatives.

##### **• Précipitation sur les zones cathodiques :**

Elle est obtenue par les sels de zinc, de calcium, etc.. . Au voisinage des cathodes, la réduction de l'oxygène et de l'eau donne des ions  $\text{OH}^-$  formant des hydroxydes tels que  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ; capable de créer des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface métallique et diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

Donc d'une manière générale :



- Les inhibiteurs passivant [ 51 ] agissent par la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On cite parmi eux les chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ; les molybdates ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ; les tungstates ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) ; les vanadates ( $\text{VO}_4^{3-}$  ortho) et ( $\text{VO}_4^{3-}$  meta) et les nitrites.
- Les inhibiteurs non passivant [ 52 ] agissent plutôt par formation d'un composé protecteur précipité en surface; parmi eux on cite les phosphates et polyphosphates, les phosphanates; et les sels de zinc.

#### **4 - 4 - Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion : [ 53 ], [ 54 ]**

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Il est cependant nécessaire de respecter le rapport entre la surface du métal, le volume du réactif, et la concentration de l'inhibiteur.

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur ; parmi ces méthodes on peut citer :

##### **4 - 4 - 1- Mesure du potentiel de corrosion :**

Elle indique le type de l'inhibiteur ( cathodique – anodique ) ou mixte suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

##### **4 - 4 - 2- Tracé des courbes stationnaires intensité –potentiel :**

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, en surface de l'électrode.

Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\text{Log } i)$  , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion ( Droites de Tafel ) ; il faut toutefois se rappeler que :



- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel ; etc...
- Le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant, de dissolution vraie du métal, si l'absorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion.

#### **4 - 4 - 3- Mesure de la résistance de polarisation :**

La mesure de la résistance de polarisation s'obtient par le tracé de la courbe  $i = f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

#### **4 - 4 - 4- Spectroscopie d'impédance électrochimique :**

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $i = f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Elle est généralement effectuée sur l'électrode tournante de manière à fixer rigoureusement les conditions hydrodynamiques au voisinage du métal.

Une méthode annexe, la spectroscopie d'impédance électrohydrodynamique permet d'analyser le rôle de couches superficielles ( molécules, couches poreuses ) dans le fonctionnement de l'inhibiteur.

#### **4 - 5 : Méthodes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :**

L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée serait due selon **ANTROPOV** [ 55] et **HAKERMAN** [ 56 ] à la forte densité électronique du groupement polaire d'une molécule donnée qui serait la particule s'adsorbant à la surface du métal tandis que



le groupement non polaire empêche l'approche des ions actifs du milieu corrosif vers le métal. Pour les amines [ 57 ] l'efficacité augmenterait avec la densité électronique de l'atome d'azote.

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur, ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- Le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé, ou l'efficacité inhibitrice [ 58 ]

$$E.I \% = \eta \% = \frac{(i_{0\text{ corr}} - i_{1\text{ corr}})}{i_{0\text{ corr}}} \times 100 \quad (132)$$

$i_{0\text{ corr}}$  : Mesure de la corrosion en l'absence d'inhibiteur.

$i_{1\text{ corr}}$  : Mesure de la corrosion en présence d'inhibiteur.

- Le coefficient d'inhibition :  $\gamma = \frac{i_{0\text{ corr}}}{i_{1\text{ corr}}} \quad (133)$

Qui différencie mieux les inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé.

- La concentration minimale efficace ( c.m.e ) qui ne fait pas référence au comportement du système, en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité ( vitesse de corrosion maximale admissible ) ait été défini.

#### **4 – 6 : Critères de choix des inhibiteurs et leurs importance :**

Dans l'industrie l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est largement répandue par leur :

- Facilité de mise en œuvre
- Modification de l'action corrosive du milieu sans altération de ses propriétés physico- chimiques.
- Bon marché.



Dans l'industrie pétrolière le choix d'un inhibiteur dépend de plusieurs facteurs :

- La stabilité thermique.
- La solubilité.
- La dispersibilité dans l'eau et le pétrole.

Les inhibiteurs de corrosion ont des limites au dessous desquelles ils perdent leur efficacité. En effet une augmentation de la température provoque :

- Une augmentation des vitesses des réactions aux électrodes.
- Une désorption partielle des inhibiteurs.
- Une possibilité de décomposition des inhibiteurs.

La température critique varie en fonction de la nature de l'inhibiteur, de la pression et de la présence d'eau [ 59 ].

De manière générale un inhibiteur de corrosion doit répondre à certains critères comme :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter ses caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique ( exemple : risque de fragilisation par hydrogène en milieu acide ).
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu en particulier vis à vis des oxydants.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non- toxicité.
- Etre peu onéreux.



## CHAPITRE - V -



### V/- TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### 1-1- Matériel et Montage :

## PARTIE EXPERIMENTALE

Notre travail s'est principalement basé sur l'analyse des courbes  $E = f(t)$  et des courbes  $i = f(E)$ . Pour cela, nous avons utilisé un potentiostat galvanostatique, modèle P.G.P. 201, avec un programmeur universel permettant d'imposer un potentiel à l'électrode de travail et de lire le courant.

Le montage expérimental est illustré sur la photo-1. Le potentiostat est relié à l'électrode de travail (E.T.) et à l'électrode de référence (E.R.). Le programmeur est relié au potentiostat. Le montage est complété par un agitateur magnétique, modèle (K-4145) DREHZAHL Electronic, permettant l'agitation de la solution, afin d'obtenir un régime hydrodynamique reproductible.

\* d'un bain thermique, relié à la cellule de travail, afin de pouvoir contrôler la température de la solution. Le schéma du montage est illustré sur la photo-1.

#### 1-1-1- Cellule de mesure :

Les expériences électrochimiques sont conduites dans une cellule en verre pyrex - Tecussel de contenance 125 ml.

La cellule, de forme cylindrique est coiffée d'un couvercle muni de cinq rodages permettant de placer en position fixe, l'électrode de travail (E.T.), l'électrode de référence (E.R.), l'électrode auxiliaire (E.A.) et un thermomètre permettant le contrôle continu de la température.



## CHAPITRE - V-



### 1 /- TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### 1 -1- Matériel et Montage :

Notre travail s'est principalement basé sur l'analyse des courbes  $E = f(t)$  et des courbes de polarisation  $\log i = f(E)$  ; cette étude a été menée à l'aide d'un :

\* Potentiostat – galvanostat, modèle **PGP 201** , avec un programmeur universel permettant d'imposer un potentiel à l'électrode de travail et de lire le courant .

\* d'un agitateur magnétique, modèle **IKAMAG, DREHZAHL Electronic**, permettant l'agitation de la solution, afin d'obtenir un régime hydrodynamique reproductible.

\* d'un bain thermostaté, relié à la cellule de travail, afin de pouvoir contrôler la température de la solution. Le schéma du montage est illustré sur la **photo-1-**

#### 1-1-1- Cellule de mesure :

Les expériences électrochimiques sont conduites dans une cellule en verre pyrex – Tacussel de contenance **125 ml**.

La cellule, de forme cylindrique est coiffée d'un couvercle muni de cinq rodages permettant de placer en position fixe, l'électrode de travail ( **E.T** ), l'électrode de référence ( **E.R** ), l'électrode auxiliaire ( **E.A** ) et un thermomètre permettant le contrôle continu de la température.



### 1-1-2- Les électrodes :

\* L'électrode de travail est constituée par la section droite d'un cylindre en acier ; celui-ci est soudé à un fil métallique pour assurer le contact électrique. La surface latérale et la partie supérieure sont isolées de l'électrolyte par une résine. La surface exposée à une aire de **1.706 cm<sup>2</sup>**.

\* L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (**E.C.S**).

\* La contre -électrode, ou électrode auxiliaire, en platine, permet le passage du courant électrique.

### 1-1-3- Matériau étudié :

L'acier au carbone qui a fait l'objet de notre étude est destiné à équiper des puits de pétrole. C'est un acier correspondant à une nuance de type : **API.5L.X52**.

Tableau -1- Composition chimique de l'acier au carbone utilisé

|              | <b>C</b>    | <b>Mn</b>  | <b>Si</b>   | <b>P</b>     | <b>S</b> | <b>Cr</b> | <b>Mo</b> | <b>V</b>    | <b>Ti</b> | <b>Al</b>   | <b>B</b> | <b>Ni</b> | <b>Fe</b>    |
|--------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-------------|----------|-----------|--------------|
| <b>%</b>     |             |            |             | <b>Max</b>   |          |           |           |             |           |             |          |           |              |
| <b>mass</b>  | <b>0.21</b> | <b>0.9</b> | <b>0.26</b> | <b>0.015</b> | -        | -         | -         | <b>0.09</b> | -         | <b>0.03</b> | -        | -         | <b>98.49</b> |
| <b>-ique</b> |             |            |             |              |          |           |           |             |           |             |          |           |              |



#### 1-1-4- Produits utilisés :

Les produits utilisés sont :

- l'acide chlorhydrique ( **HCl** ) de pureté **37.5 %**.  
de densité **1.19** .  
c'est un produit **Fluka**.
- Benzotriazole ( **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>** ).  
De pureté **99 %**  
De masse molaire **119.13 g / mol**  
C'est un produit **ALDRICH**.
- Eau distillée .
- Les solutions préparées à température ambiante sont des solutions acides à **pH = 1 , pH = 2.5 et pH = 4**.
- Pour contrôler le **pH** des solutions, nous avons utilisé un stylo – **pH 610 –**  
**Modèle JENCO – Électronics**.

#### 1-1-5- Préparation de l'échantillon :

Le polissage de l'électrode est une étape fondamentale dont le but est d'obtenir une surface plane et polie permettant des résultats reproductibles.

La surface de l'échantillon est polie à l'aide d'une polisseuse Modèle **Struers Labo - Pol -1-** à plateau horizontal, sous courant d'eau, sur papier abrasif à finesse de grain allant de **400 à 1200**. **photo-2-**

Ce polissage est ensuite suivi d'un lavage à l'eau distillée et d'un séchage. L'électrode doit présenter l'aspect d'un miroir . **Photo – 3 -**



## 1-2- Techniques expérimentales :

### 1-2-1- Protocole expérimental :

Après avoir préparé la solution de travail, on l'introduit dans la cellule de mesure; son volume est de **30 ml**. Cette cellule est posée sur un agitateur. L'agitation est fixée à **200 tr / mn** durant toute notre étude. La cellule est ensuite reliée à un bain thermostaté, permettant le contrôle de la température. Dans cette cellule sont introduits l'électrode de travail, l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire et un thermomètre. Les trois électrodes sont reliées au **Potentiostat – Galvanostat** .  
photo – 1-

### 1-2-2- Mesure du potentiel libre :

Le tracé des courbes de polarisation nécessite la connaissance du potentiel d'abandon ou potentiel libre.

Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon d'une durée de **20 à 30 mn**; cette durée est suffisante pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre. De ce fait, avant chaque polarisation, on maintient l'échantillon immergé pendant **20 à 30 mn** dans la solution afin d'obtenir le potentiel libre.

### 1-2-3- Tracé des courbes de polarisation :

Le tracé des courbes Intensité – Potentiel a été réalisé en mode potentiostatique.

Nous avons balayé les potentiels dans le sens anodique. Pour le tracé des courbes de **TAFEL**, on ne doit considérer que le domaine de linéarité des branches cathodiques et anodiques des courbes  $\log(I) = f(E)$ ; ce domaine est compris entre **- 260 mV à + 260 mV** par rapport au potentiel libre.

En ce qui concerne les droites de la résistance de polarisation, l'étude a été menée dans un intervalle de **± 20 mV** par rapport au potentiel de corrosion.



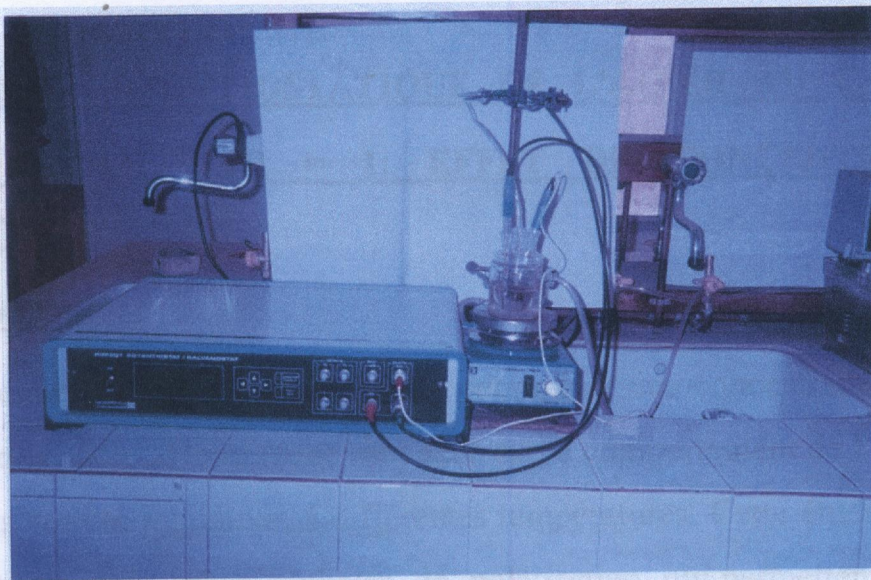


Photo (1)



Photo (1)



Photo (2)



## 2-/ ETUDE POTENTIOSTATIQUE DE L'ACIER AU CARBONE EN MILIEU ACIDE pH = 1: EFFET DE CONCENTRATION DU BENZOTRIAZOLE.

### 2-1- Introduction :

L'objectif de notre recherche est de déterminer une concentration optimale du benzotriazole. Notre étude sera axée sur le comportement de l'acier en milieu acide, sans et avec inhibiteur, à différentes températures. Cette étude est réalisée à l'aide du tracé des courbes globales de polarisation, qui permettent de déterminer les paramètres électrochimiques de corrosion. .

### 2-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition :

A 25 °C l'échantillon est plongé dans la cellule de travail contenant 30 ml d'une solution de HCl à pH = 1. La solution est agitée à 200 tr / min.

Par ailleurs, 1 g de benzotriazole est dissous dans 50 ml de la solution mère de HCl à pH =1. A partir de cette solution, on prélève, à chaque polarisation, un certain volume qu'on ajoute à la solution de travail se trouvant déjà dans la cellule. Après addition de l'inhibiteur on effectue une polarisation.

### 2-3- Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

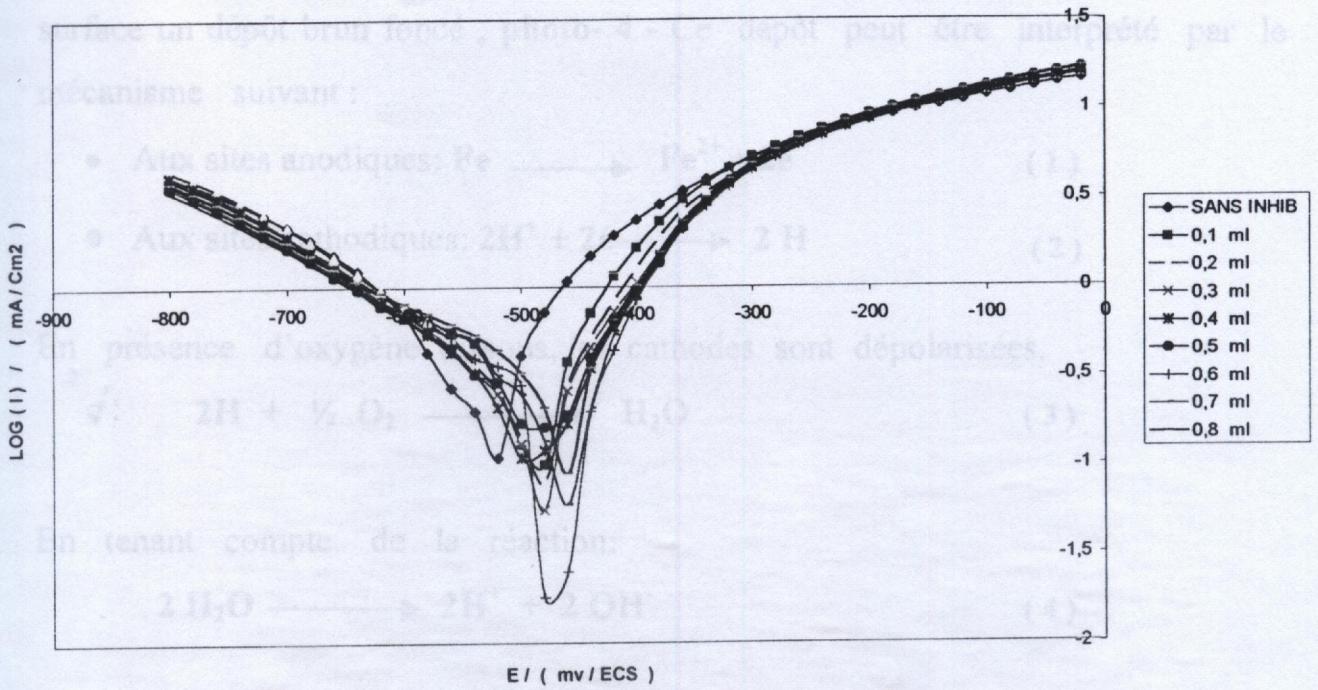
Après 20 mn d'immersion dans la solution de travail, on remarque que le potentiel croît de - 592 mV à - 568 mV; cette évolution du potentiel indique qu'il y'a un léger anoblissement du métal.

### 2-4 -Courbes de polarisation :

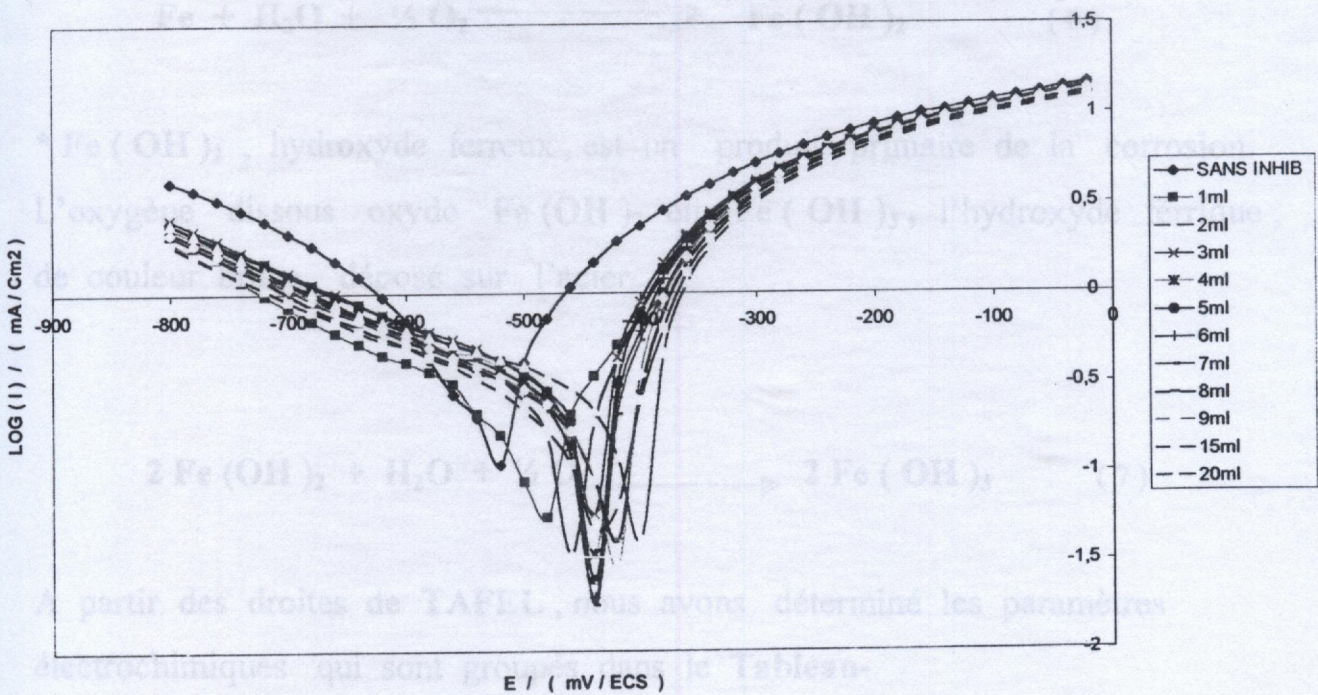
Les courbes globales de polarisation sans et avec inhibiteur sont représentées par les Fig-1 a- et Fig-1 b-; elles sont toutes tracées dans un intervalle de  $\pm 260$  mV de part et d'autre du potentiel d'abandon.



**FIG-1- a-** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=1 et à 25°C , en présence de benzotriazole par pas de 0.1 ml

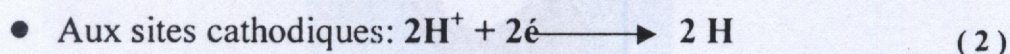
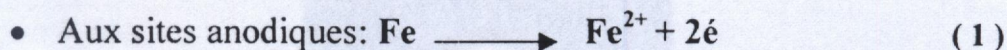


**FIG-1 - b-** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=1 et à 25°C , en présence de benzotriazole par pas de 1 mL





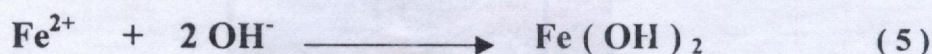
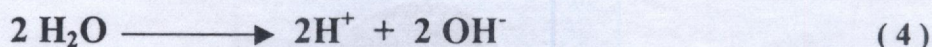
Après polarisation en absence d'inhibiteur, l'électrode d'acier présente à sa surface un dépôt brun foncé, **photo- 4** - Ce dépôt peut être interprété par le mécanisme suivant :



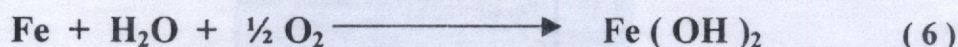
En présence d'oxygène dissous, les cathodes sont dépolarisées.



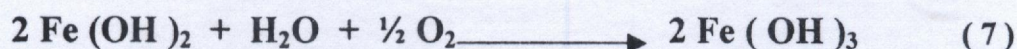
En tenant compte de la réaction:



En additionnant les réactions (1)-(2)-(3)- (4)-et (5) on obtient finalement :



\*  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , hydroxyde ferreux, est un produit primaire de la corrosion. L'oxygène dissous oxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , l'hydroxyde ferrique, de couleur brune, déposé sur l'acier .



A partir des droites de TAFEL, nous avons déterminé les paramètres électrochimiques qui sont groupés dans le **Tableau-**



|                 | $E_{oc}$ (V) | $I_{oc}$ ( $\mu A$ ) | $\beta_a / \beta_c$ (mV/dec) | $\beta_c / \beta_a$ (mV/dec) | $\eta\%$ |
|-----------------|--------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|----------|
| Sans inhibiteur | -458         | 0.1581               | 104                          | -204                         | 0        |
| +0.1ml          | -416         | 0.1581               | 104                          | -183                         | 76.53%   |
| +0.2ml          | -403         | 0.1581               | 103                          | -183                         | 81.80%   |
| +0.3ml          | -403         | 0.1581               | 103                          | -179                         | 82.62%   |
| +0.4ml          | -412         | 0.1581               | 102                          | -166                         | 88.59%   |
| +0.5ml          | -483         | 0.1581               | 104                          | -158                         | 82.89%   |
| +0.6ml          | -475         | 0.1581               | 105                          | -170                         | 83.89%   |
| +0.7ml          | -475         | 0.1581               | 105                          | -120                         | 82.63%   |
| +0.8ml          | -425         | 0.1581               | 105                          | -137                         | 82.64%   |
| +1ml            | -411         | 0.1581               | 105                          | -89                          | 92.56%   |
| +2ml            | -411         | 0.1581               | 105                          | -183                         | 87.76%   |
| +3ml            | -425         | 0.1581               | 105                          | -125                         | 82.62%   |
| +4ml            | -441         | 0.3206               | 105                          | -204                         | 65.31%   |
| +5ml            | -434         | 0.3206               | 105                          | -134                         | 65.31%   |
| +6ml            | -420         | 0.3206               | 105                          | -200                         | 87.76%   |
| +7ml            | -410         | 0.3206               | 105                          | -241                         | 87.76%   |
| +8ml            | -410         | 0.3206               | 105                          | -241                         | 80.74%   |
| +9ml            | -420         | 0.3206               | 105                          | -220                         | 72.16%   |
| +15ml           | -487         | 0.3206               | 105                          | -287                         | 74.51%   |
| +20ml           | -404         | 0.3575               | 100                          | -300                         | 61.32%   |

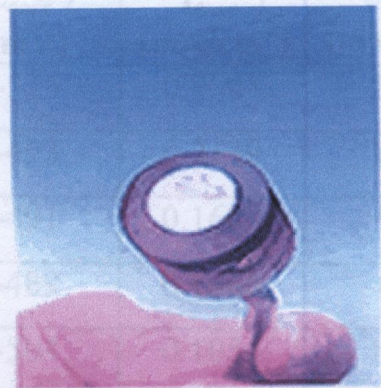


Photo (3)

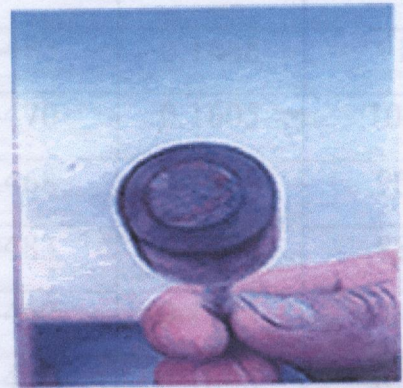


Photo (4)

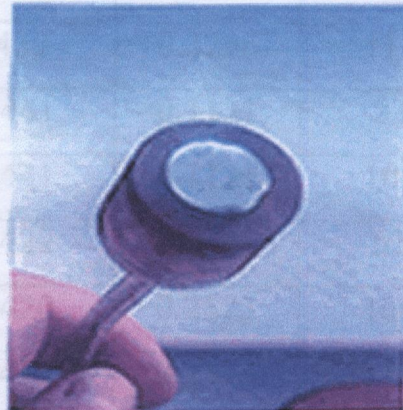


Photo (5)

Tableau -2- paramètres électrochimiques pour la détermination de la concentration optimale d'inhibition à pH=1, à 25°C.



|                 | $E_{\text{corr}} /$<br>(mV) | $I_{\text{corr}} /$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a /$<br>(mV/dec) | $\beta_c /$<br>(mV/dec) | $\eta\%$ |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| Sans inhibiteur | -525                        | 0.9068                                       | 258                     | -204                    | 0        |
| +0.1ml          | -493                        | 0.2139                                       | 116                     | -183                    | 76.85%   |
| +0.2ml          | -491                        | 0.1682                                       | 93                      | -183                    | 81.80%   |
| +0.3ml          | -489                        | 0.1606                                       | 83                      | -179                    | 82.62%   |
| +0.4ml          | -504                        | 0.1054                                       | 112                     | -166                    | 88.59%   |
| +0.5ml          | -483                        | 0.1581                                       | 104                     | -158                    | 82.89%   |
| +0.6ml          | -483                        | 0.1488                                       | 91                      | -170                    | 83.89%   |
| +0.7ml          | -470                        | 0.1605                                       | 106                     | -120                    | 82.63%   |
| +0.8ml          | -468                        | 0.1605                                       | 96                      | -137                    | 82.64%   |
| +1ml            | -483                        | 0.0674                                       | 88                      | -189                    | 92.56%   |
| +2ml            | -460                        | 0.1143                                       | 100                     | -183                    | 87.76%   |
| +3ml            | -441                        | 0.1606                                       | 62                      | -125                    | 82.62%   |
| +4ml            | -441                        | 0.3206                                       | 105                     | -204                    | 65.31%   |
| +5ml            | 439                         | 0.3206                                       | 115                     | -134                    | 65.31%   |
| +6ml            | -441                        | 0.1131                                       | 83                      | -200                    | 87.76%   |
| +7ml            | -441                        | 0.1131                                       | 104                     | -241                    | 87.76%   |
| +8ml            | -422                        | 0.1746                                       | 62                      | -188                    | 80.74%   |
| +9ml            | -420                        | 0.2573                                       | 100                     | -220                    | 72.16%   |
| +15ml           | -433                        | 0.2356                                       | 116                     | -287                    | 74.51%   |
| +20ml           | -404                        | 0.3575                                       | 100                     | -300                    | 61.32%   |

**Tableau -2-** paramètres électrochimiques pour la détermination de la concentration optimale d'inhibition à pH = 1 , à 25 °C .



- L'efficacité inhibitrice est calculée à partir de la formule :

$$\eta\% = (I_{\text{corr}} - I_{\text{inhib}}) / I_{\text{corr}} \times 100 \quad (8)$$

## 2-5- Résultats et discussion :

### a / Potentiel de corrosion :

\* Le potentiel de corrosion de l'acier au carbone immergé dans une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique de  $\text{pH}=1$ , à  $25^\circ\text{C}$ , est de  $-525 \text{ mV} / \text{ECS}$ .

\* En présence de faibles quantités de benzotriazole, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives. Il passe de  $-525 \text{ mV} / \text{ECS}$  en absence d'inhibiteur, à  $-483 \text{ mV}$  en présence de  $1 \text{ mL}$  de benzotriazole et à  $-404 \text{ mV}$  en présence de  $20 \text{ mL}$  d'inhibiteur.

\* Nous pensons que ce déplacement du potentiel de corrosion de plus de  $100 \text{ mV}$  est dû à une adsorption du benzotriazole sur la surface du métal.

### b / Courant de corrosion :

\* Le courant de corrosion diminue de  $906.8 \mu \text{ A.cm}^{-2}$  en absence de benzotriazole à  $67.4 \mu \text{ A.cm}^{-2}$  en présence de  $1 \text{ mL}$  de benzotriazole à  $25^\circ\text{C}$

### c / Efficacité inhibitrice :

\* Elle varie de  $76.85 \%$  en présence de  $0.1 \text{ mL}$  à  $92.56 \%$  en présence de  $1 \text{ mL}$  de benzotriazole soit une concentration de  $5.41 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Au delà de  $1 \text{ mL}$ , l'efficacité diminue. On peut également noter l'état de surface de notre électrode d'acier, dont la couleur brune commence à s'atténuer après addition de l'inhibiteur **photo - 5 -**.



Tous ces résultats sont regroupés dans le **Tableau – 3** – pour le processus sans inhibiteur et dans le **Tableau – 4** – pour celui avec inhibiteur.

| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T}$ ( K ) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| 25          | -570                        | 0.0744                                       | 154                          | -175                         | 177.11                                   | -1.1282                                          | 3.3557                 |
| 30          | -554                        | 0.0861                                       | 45                           | -58                          | 91.62                                    | -1.0649                                          | 3.3003                 |
| 40          | -567                        | 0.0927                                       | 79                           | -37                          | 46.76                                    | -1.0329                                          | 3.1948                 |
| 50          | -554                        | 0.2362                                       | 57                           | -85                          | 31.43                                    | -0.6267                                          | 3.0959                 |
| 55          | -579                        | 0.2520                                       | 45                           | -37                          | 30.20                                    | -0.5986                                          | 3.0487                 |
| 60          | -575                        | 0.2709                                       | 37                           | -33                          | 31.10                                    | -0.5671                                          | 3.003                  |

**Tableau-3-** Paramètres électrochimiques pour le processus sans inhibiteur à  
pH = 1.

| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T}$ ( K ) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| 25          | -459                        | 0.0439                                       | 42                           | -44                          | 178.12                                   | -1.3575                                          | 3.3557                 |
| 30          | -475                        | 0.0839                                       | 75                           | -50                          | 105.28                                   | -1.0762                                          | 3.3003                 |
| 40          | -502                        | 0.1003                                       | 45                           | -95                          | 113.23                                   | -0.9987                                          | 3.1948                 |
| 50          | -510                        | 0.2161                                       | 133                          | -187                         | 92.53                                    | -0.6653                                          | 3.0959                 |
| 55          | -520                        | 0.2333                                       | 87                           | -158                         | 84.60                                    | -0.6321                                          | 3.0487                 |
| 60          | -527                        | 0.2994                                       | 79                           | -104                         | 47.08                                    | -0.5237                                          | 3.003                  |

**Tableau-4-** Paramètres électrochimiques pour le processus avec inhibiteur à  
pH = 1.



### 3-1- Résultats et discussion :

#### 3-1-1- Potentiel libre :

\* Pour le processus sans inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représenté par la **Fig -2-** pour les différentes températures **25°, 30°, 40°, 50°, 55° et 60° C** .

\* On remarque que les courbes à **25° C et à 40° C**, présentent un potentiel de plus en plus noble, il pourrait y avoir passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion .

\* Par contre les courbes à **30°, 50°, 55° et 60° C** présentent toutes la même allure; le potentiel devient de moins en moins noble, il y a attaque du métal , puis se stabilise .

\* pour les processus avec inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par la **Fig -3-** à **25°, 30°, 40°, 50°, 55° et 60°C**.

\* Pour **25°, 30° et 40°C** , le potentiel libre est à peu près constant dès l'immersion de l'échantillon .

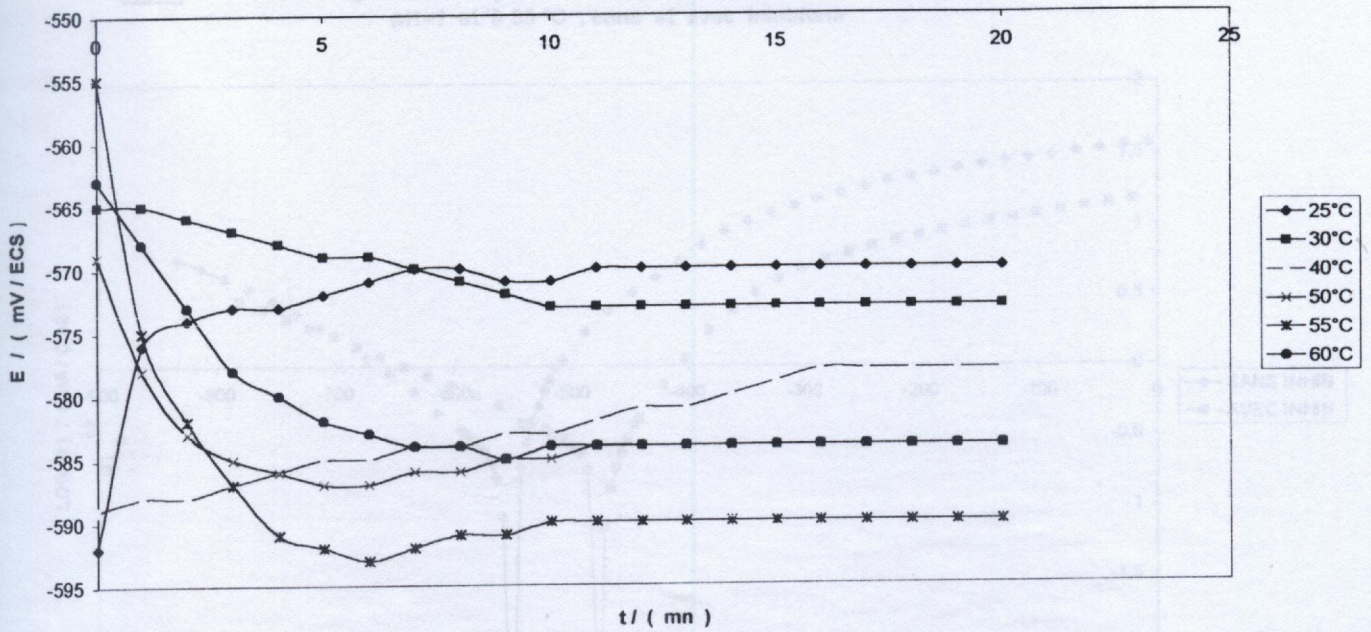
\* Pour les courbes à **50°, 55° et 60° C**, le potentiel est de moins en moins noble, puis augmente légèrement et enfin se stabilise en un plateau horizontal .

#### 3-1-2- Potentiel de corrosion $E_{corr}$

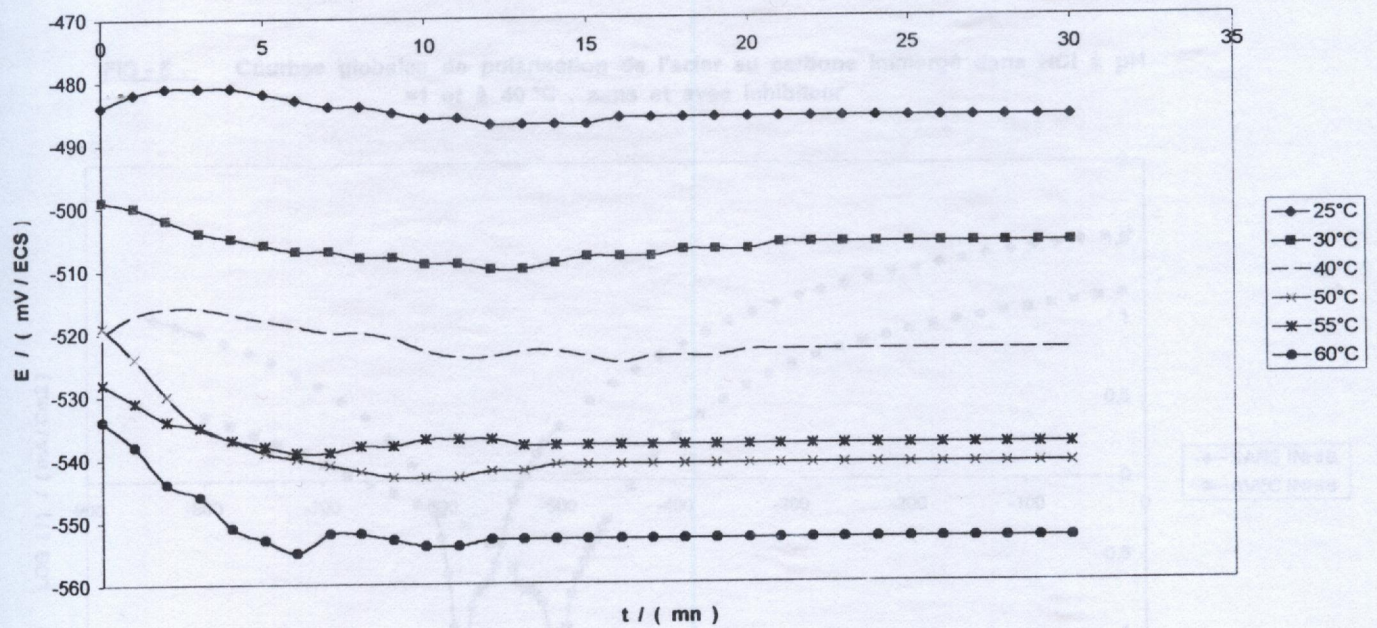
Les courbes globales de polarisation sans et avec inhibiteur illustrées par les **Fig-4-5-6- et 7-** aux températures **-30°-40°-50°- et- 60°C** respectivement , montrent clairement le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives en présence d'inhibiteur . Cependant ce potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives lorsque la température augmente . Pour le processus avec inhibiteur, il passe de **- 459 mV** à **- 527 mV** **-Tableau - 4 -** . Pour le processus avec inhibiteur la **Fig -18-** nous indique que le potentiel de corrosion  **$E_{corr}$**  suit l'équation :



**FIG-2- E=F(t) PH = 1 SANS INHIBITEUR à DIFFERENTES TEMPERATURES**

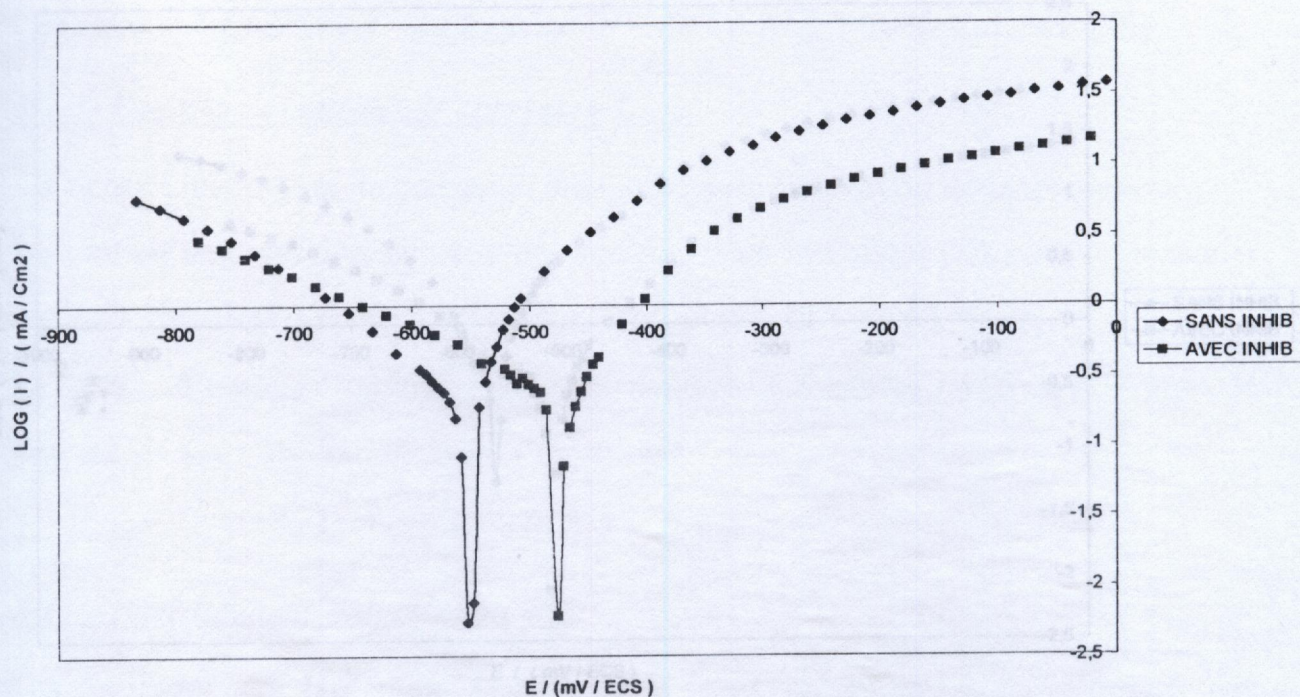


**FIG-3- E=F(t) PH = 1 AVEC INHIBITEUR à DIFFERENTES TEMPERATURES**

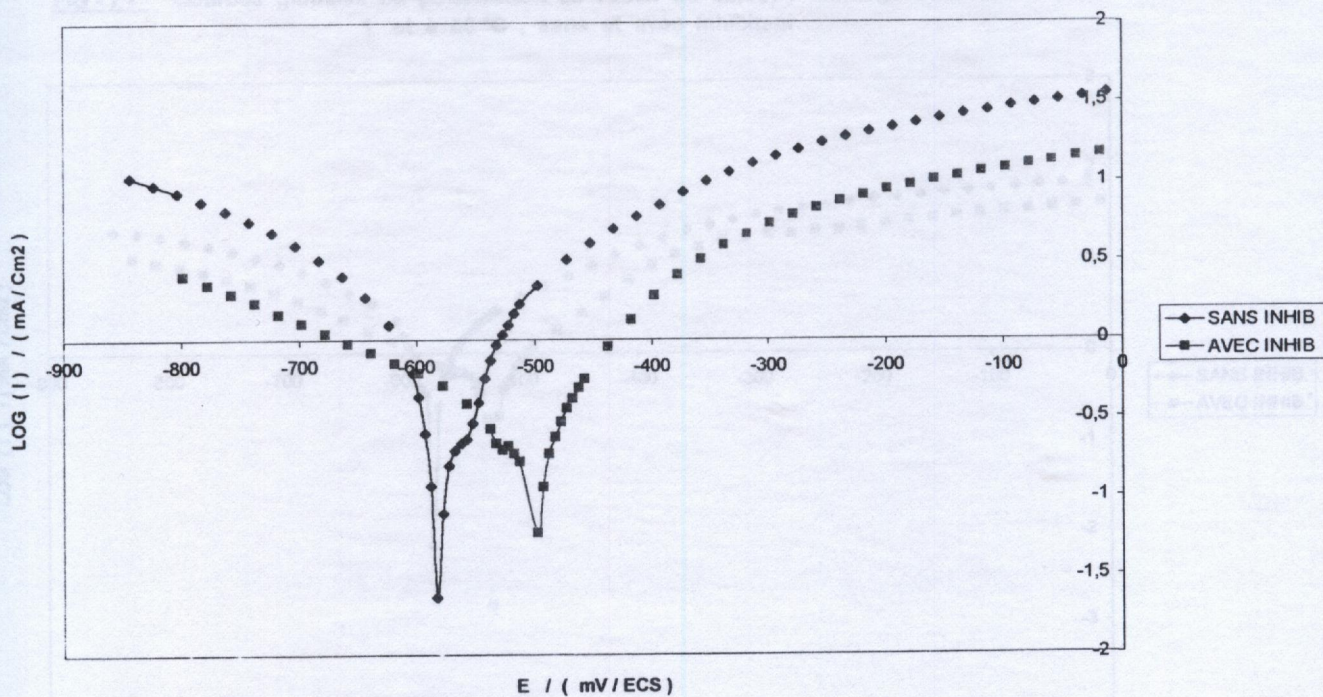




**FIG-4 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=1 et à 30 °C , sans et avec inhibiteur

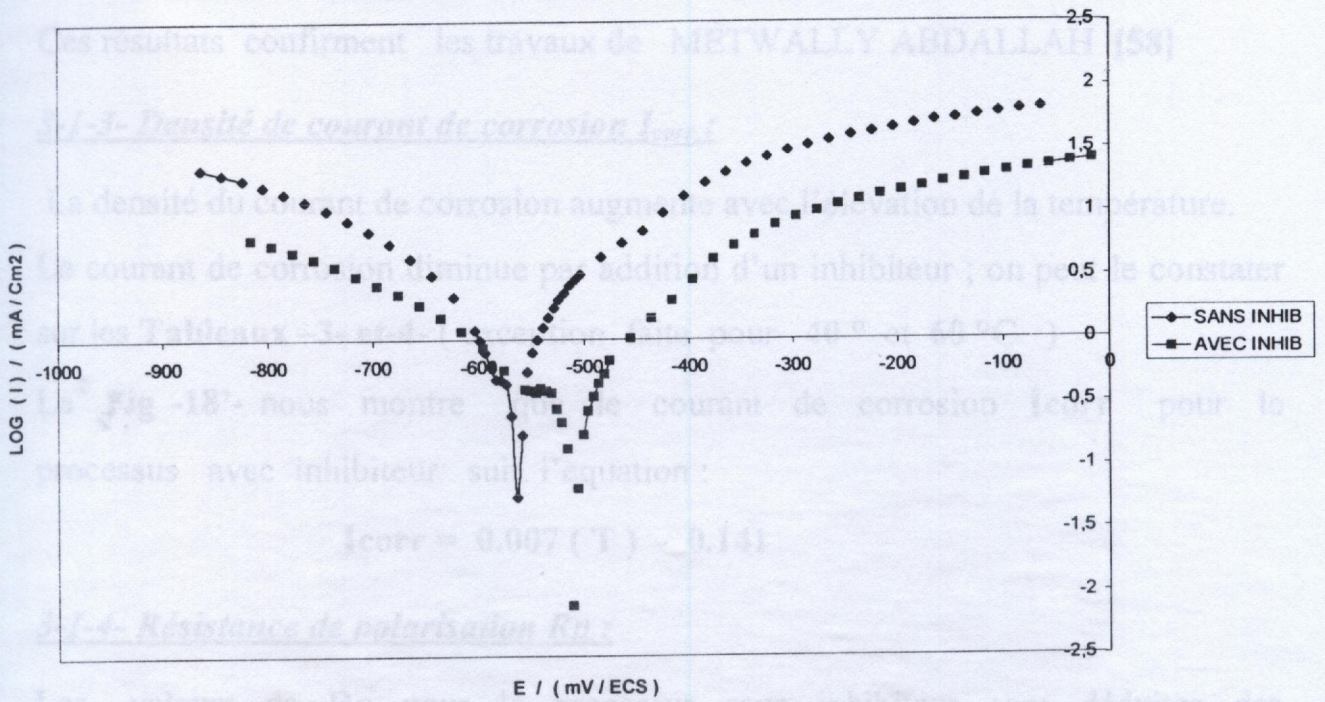


**FIG - 5 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH =1 et à 40 °C , sans et avec inhibiteur

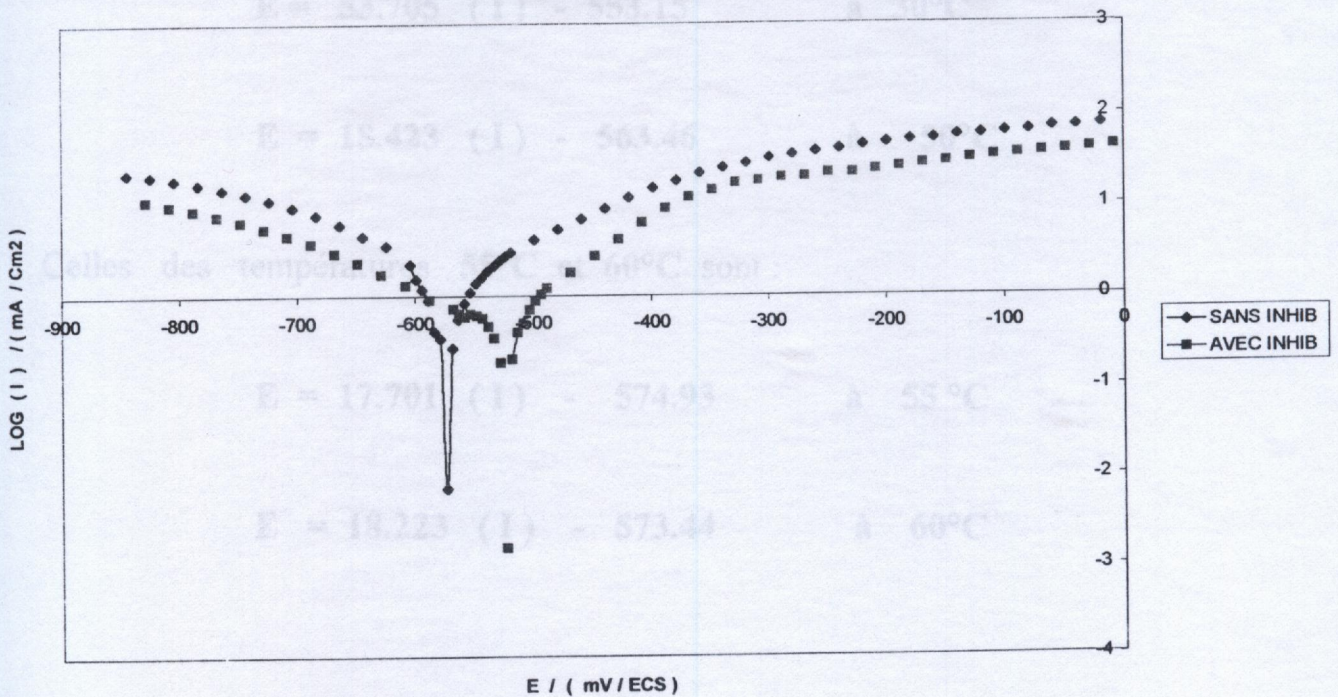




**FIG - 6 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH = 1 et à 50 °C , sans et avec inhibiteur



**FIG - 7 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH = 1 et à 60 °C , sans et avec inhibiteur





$$E_{corr} = - 1.86 ( T ) - 418.4$$

Ces résultats confirment les travaux de METWALLY ABDALLAH [58]

### 3-1-3- Densité de courant de corrosion $I_{corr}$ :

La densité du courant de corrosion augmente avec l'élévation de la température.

Le courant de corrosion diminue par addition d'un inhibiteur ; on peut le constater sur les **Tableaux -3- et-4-** ( exception faite pour 40 ° et 60 °C )

La **Fig -18'**- nous montre que le courant de corrosion  $I_{corr}$  pour le processus avec inhibiteur suit l'équation :

$$I_{corr} = 0.007 ( T ) - 0.141$$

### 3-1-4- Résistance de polarisation $R_p$ :

Les valeurs de  $R_p$  pour le processus sans inhibiteur sont déduites des droites représentées par les **Fig - 8 - 9 - 10 - et - 11-** aux températures 30° - 50°-55°-et -60° C- respectivement .Les équations des droites de la résistance de polarisation à 30°C et 50°C sont :

$$E = 53.705 ( I ) - 553.15 \quad \text{à } 30^{\circ}\text{C}$$

$$E = 18.423 ( I ) - 563.46 \quad \text{à } 50^{\circ}\text{C}$$

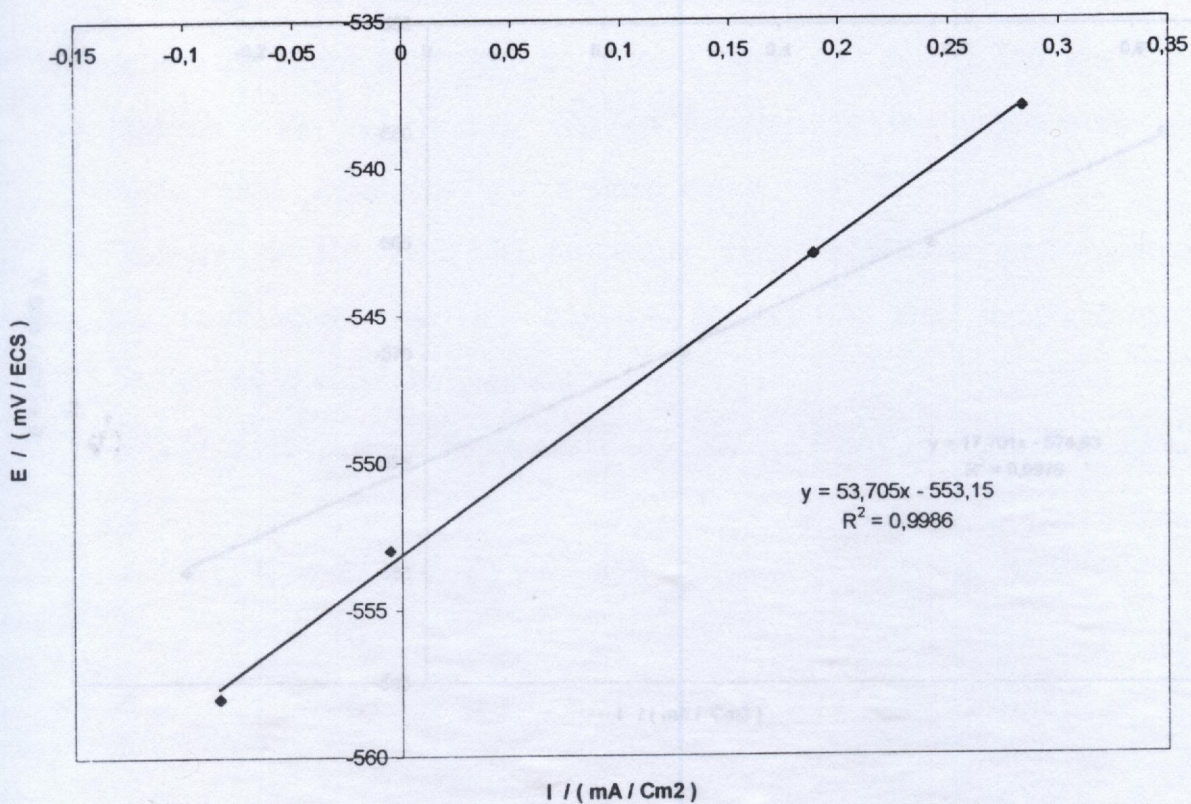
Celles des températures 55°C et 60°C sont :

$$E = 17.701 ( I ) - 574.93 \quad \text{à } 55^{\circ}\text{C}$$

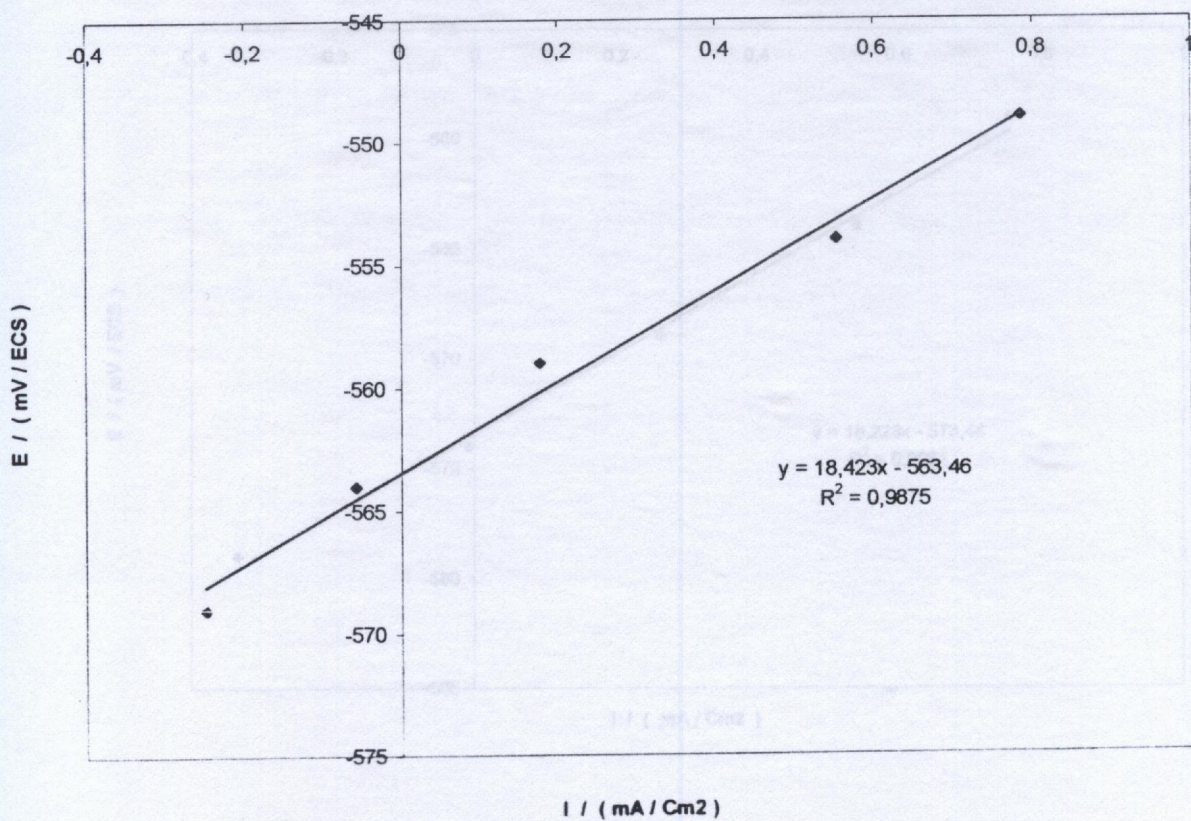
$$E = 18.223 ( I ) - 573.44 \quad \text{à } 60^{\circ}\text{C}$$



**FIG - 8 -**  $E = F(I)$  à 30 °C pH = 1 sans inhibiteur

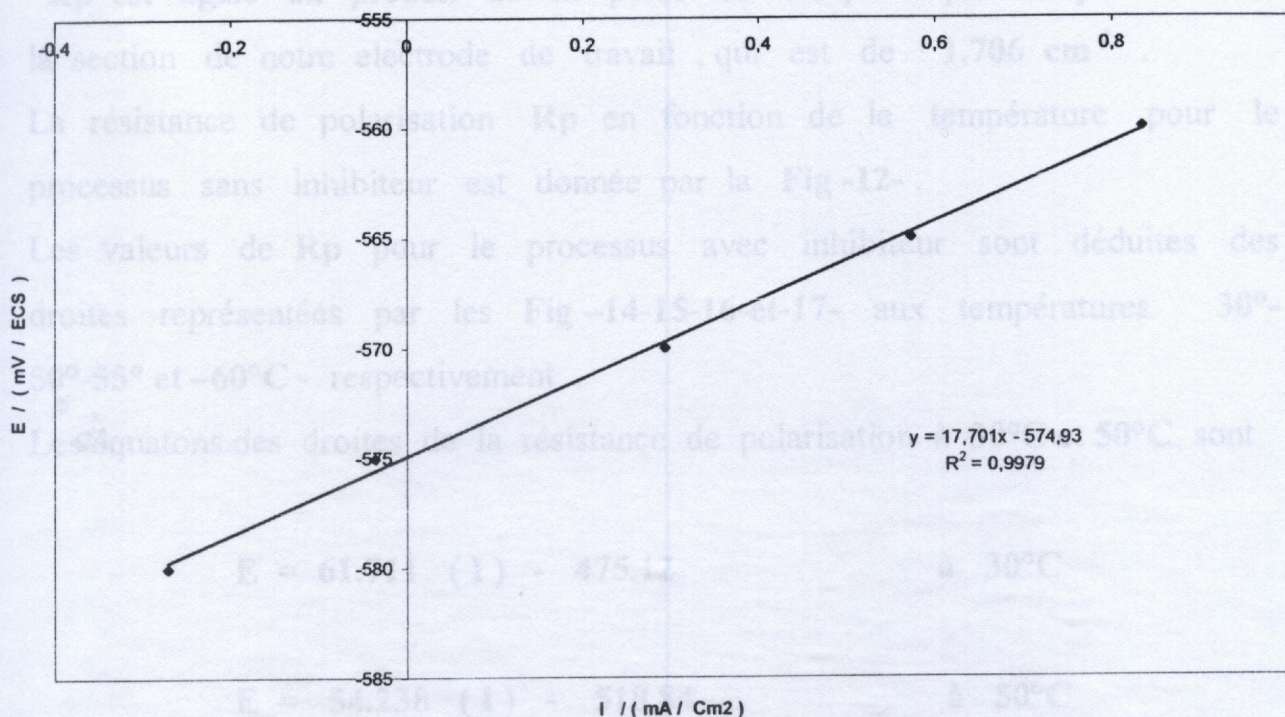


**FIG - 9 -**  $E = F(I)$  à 50 °C pH = 1 sans inhibiteur

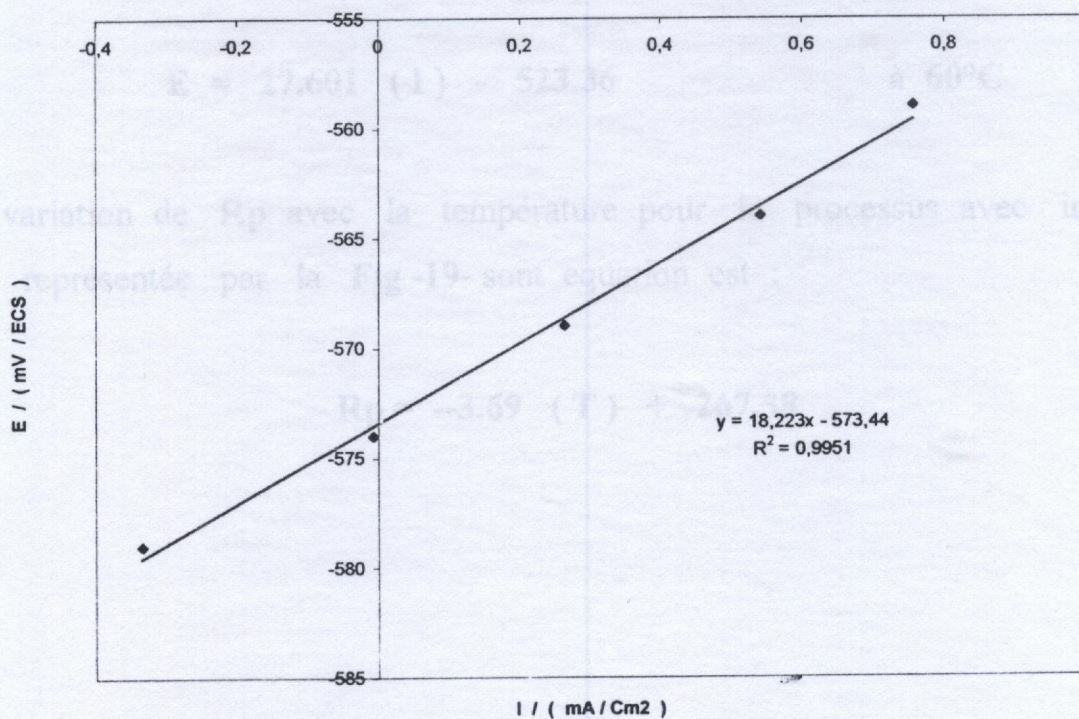




**FIG - 10 -  $E = F(i)$  à 55 °C pH=1 sans inhibiteur**



**FIG - 11 -  $E = F(i)$  à 60 °C pH=1 sans inhibiteur**





$R_p$  est égale au produit de la pente de chaque équation par l'aire de la section de notre électrode de travail, qui est de  $1.706 \text{ cm}^2$ .

La résistance de polarisation  $R_p$  en fonction de la température pour le processus sans inhibiteur est donnée par la Fig -12-.

Les valeurs de  $R_p$  pour le processus avec inhibiteur sont déduites des droites représentées par les Fig -14-15-16-et-17- aux températures  $30^\circ$ - $50^\circ$ - $55^\circ$  et  $-60^\circ\text{C}$  - respectivement.

Les équations des droites de la résistance de polarisation à  $30^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  sont

$$E = 61.711 (I) - 475.12 \quad \text{à } 30^\circ\text{C}$$

$$E = 54.238 (I) - 518.84 \quad \text{à } 50^\circ\text{C}$$

Celles des températures  $55^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  sont :

$$E = 49.588 (I) - 509.96 \quad \text{à } 55^\circ\text{C}$$

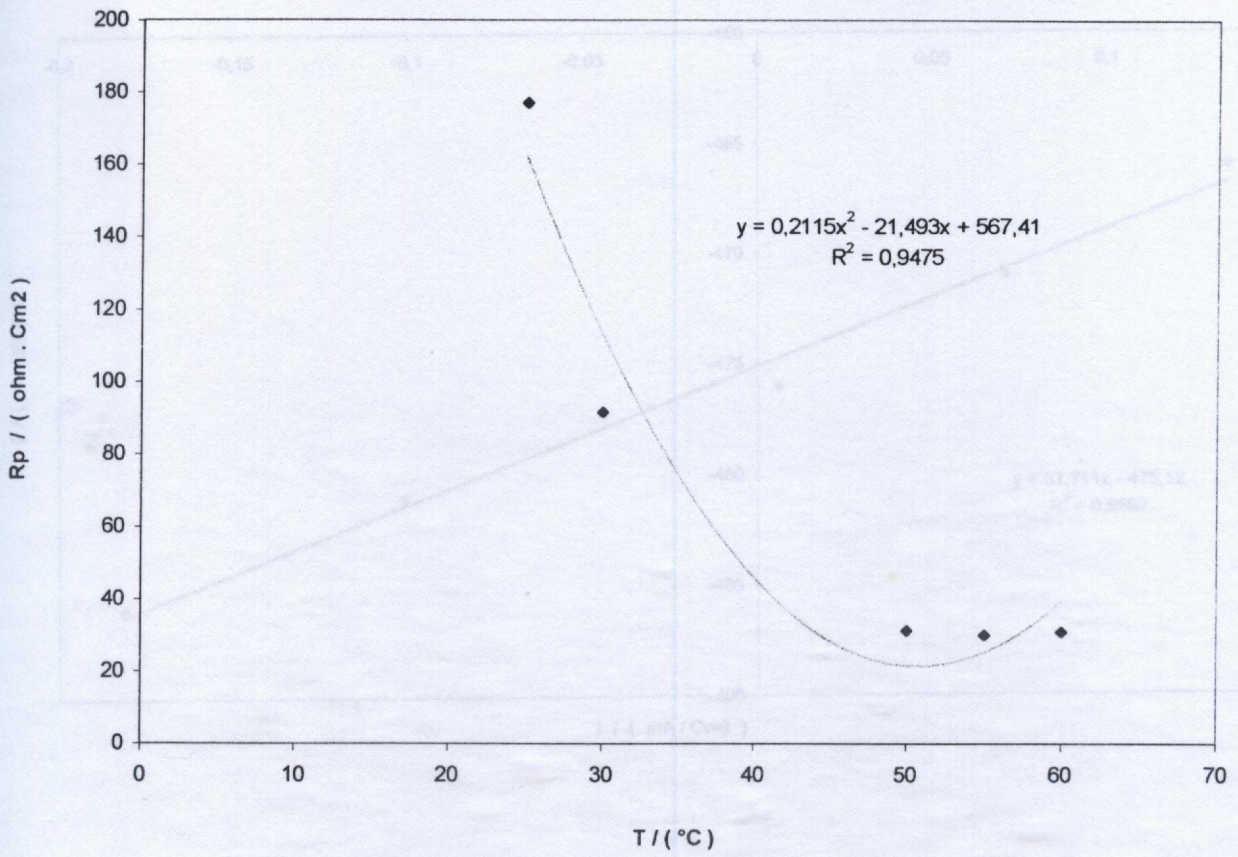
$$E = 27.601 (I) - 523.36 \quad \text{à } 60^\circ\text{C}$$

La variation de  $R_p$  avec la température pour le processus avec inhibiteur est représentée par la Fig -19- son équation est :

$$R_p = -3.69 (T) + 267.38$$



**FIG - 12 -  $R_p = F(T)$  à pH = 1 sans inhibiteur**



**FIG - 13 -  $\text{LOG}(I_{\text{corr}}) = F(1000/T)$  pH = 1 sans inhibiteur**

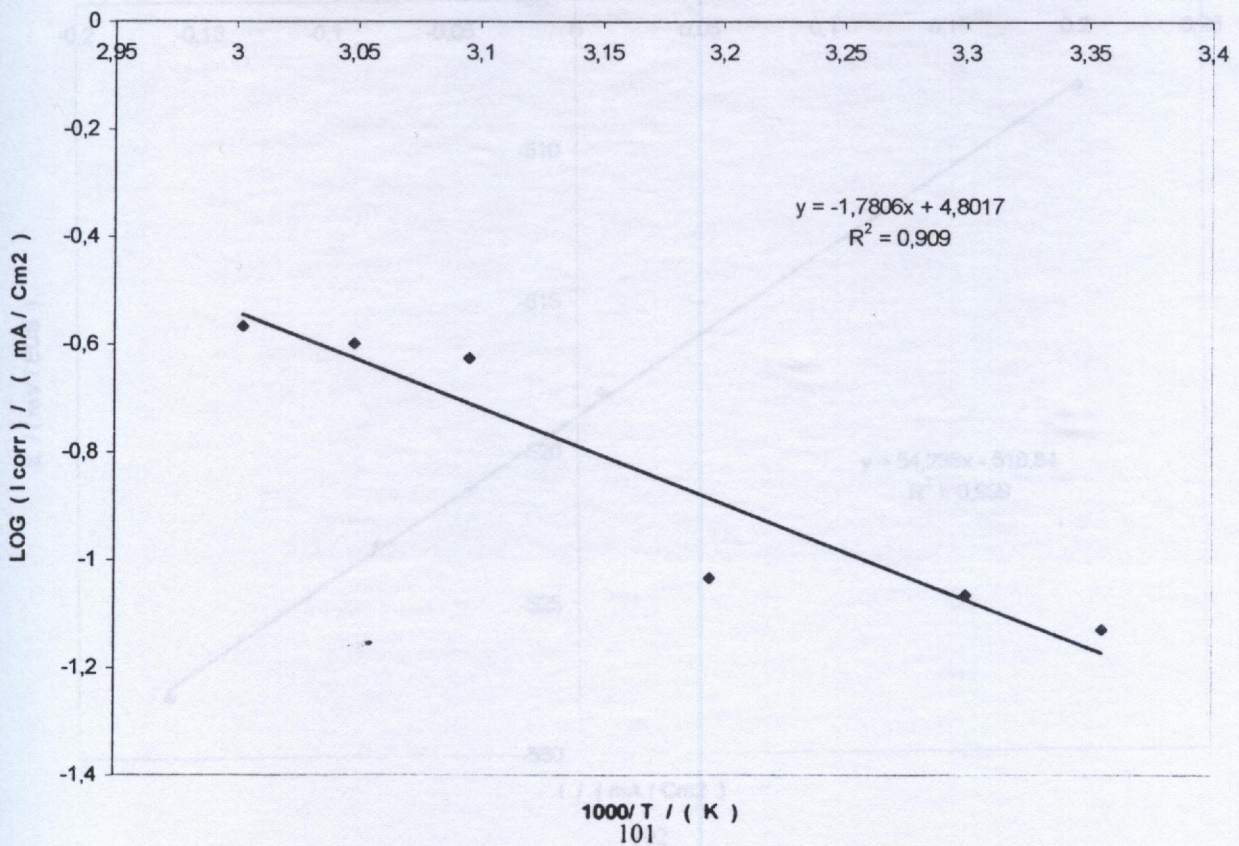




FIG - 14 - E = F ( I ) à 30°C pH = 1 avec inhibiteur

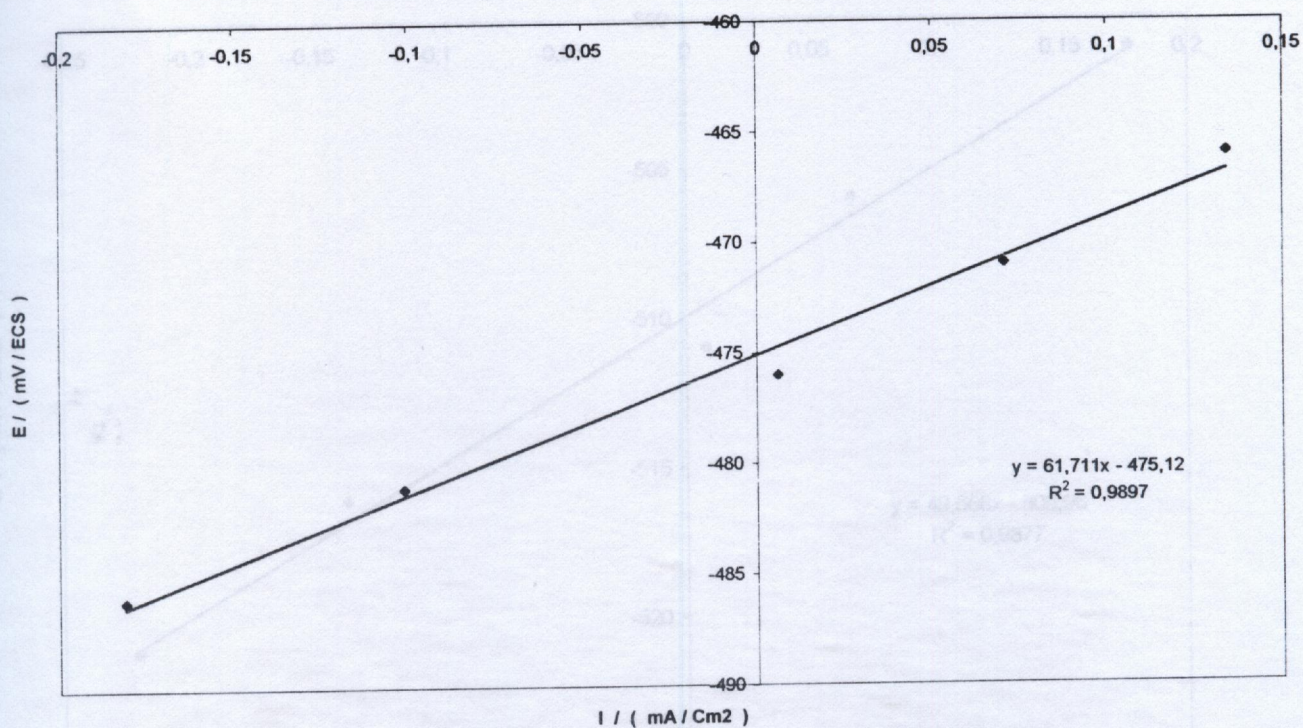
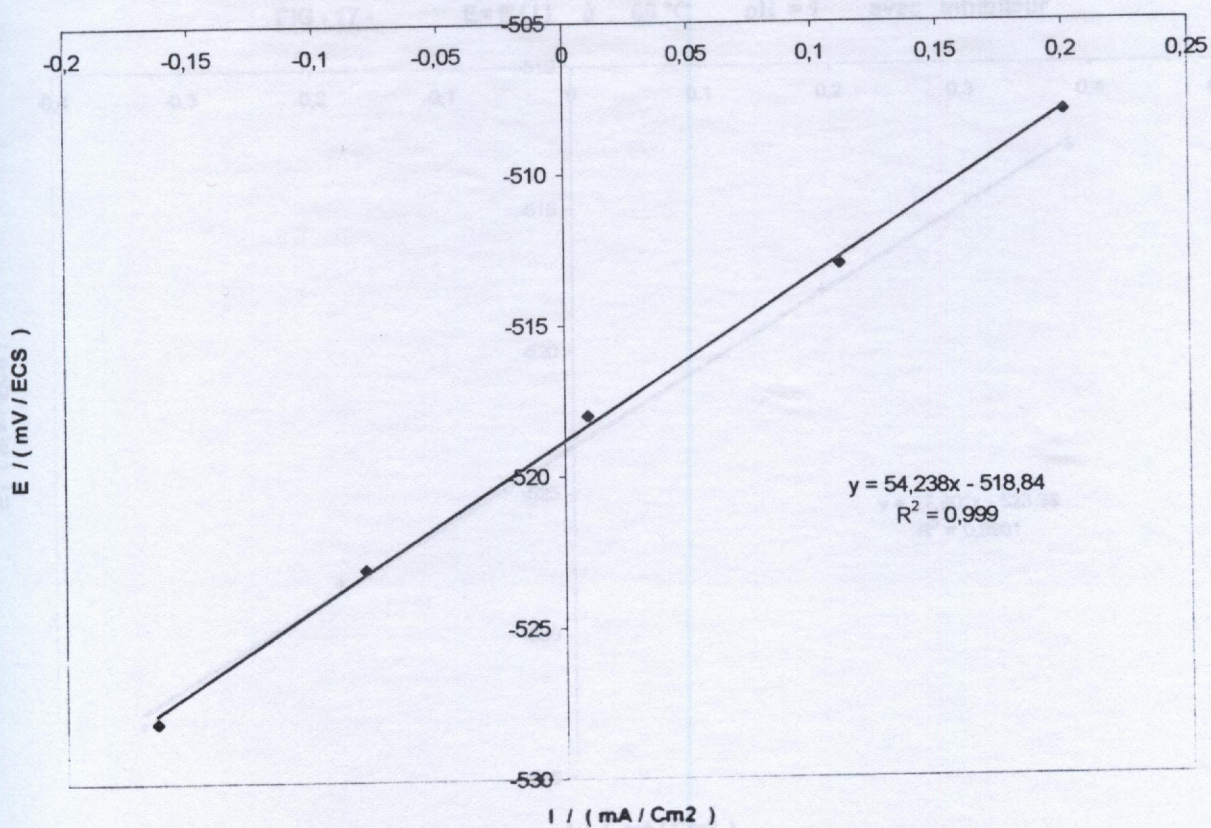
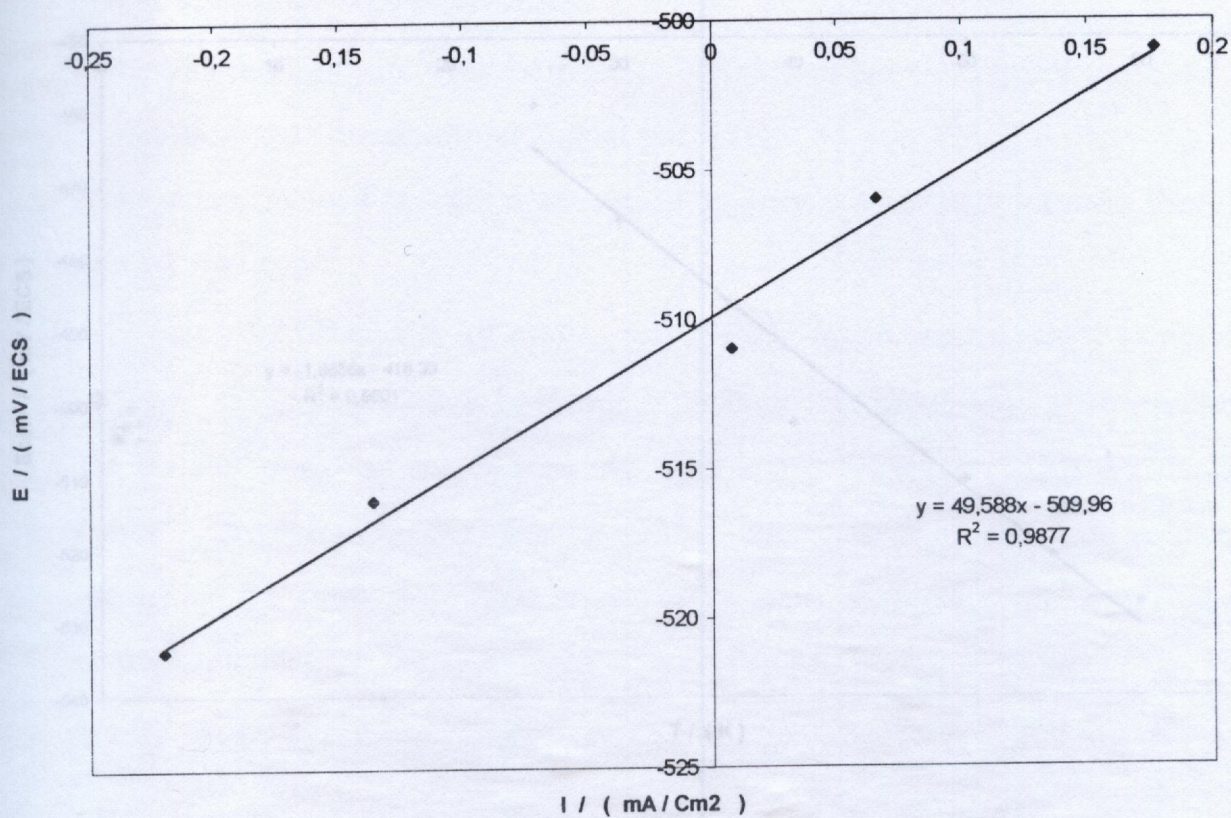


FIG - 15 - E = F ( I ) à 50 °C pH = 1 avec inhibiteur

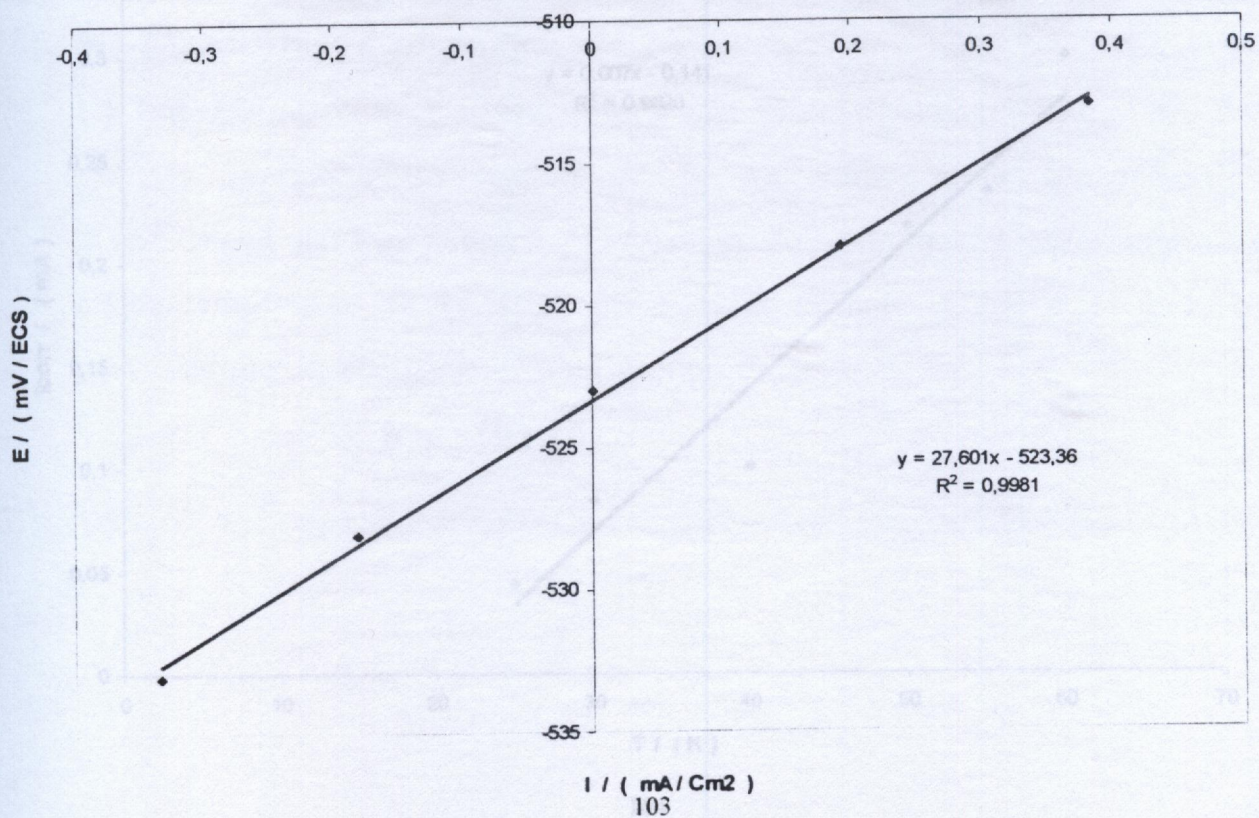




**FIG - 16 -**  $E = F(I)$  à  $55^{\circ}\text{C}$   $\text{pH} = 1$  avec inhibiteur

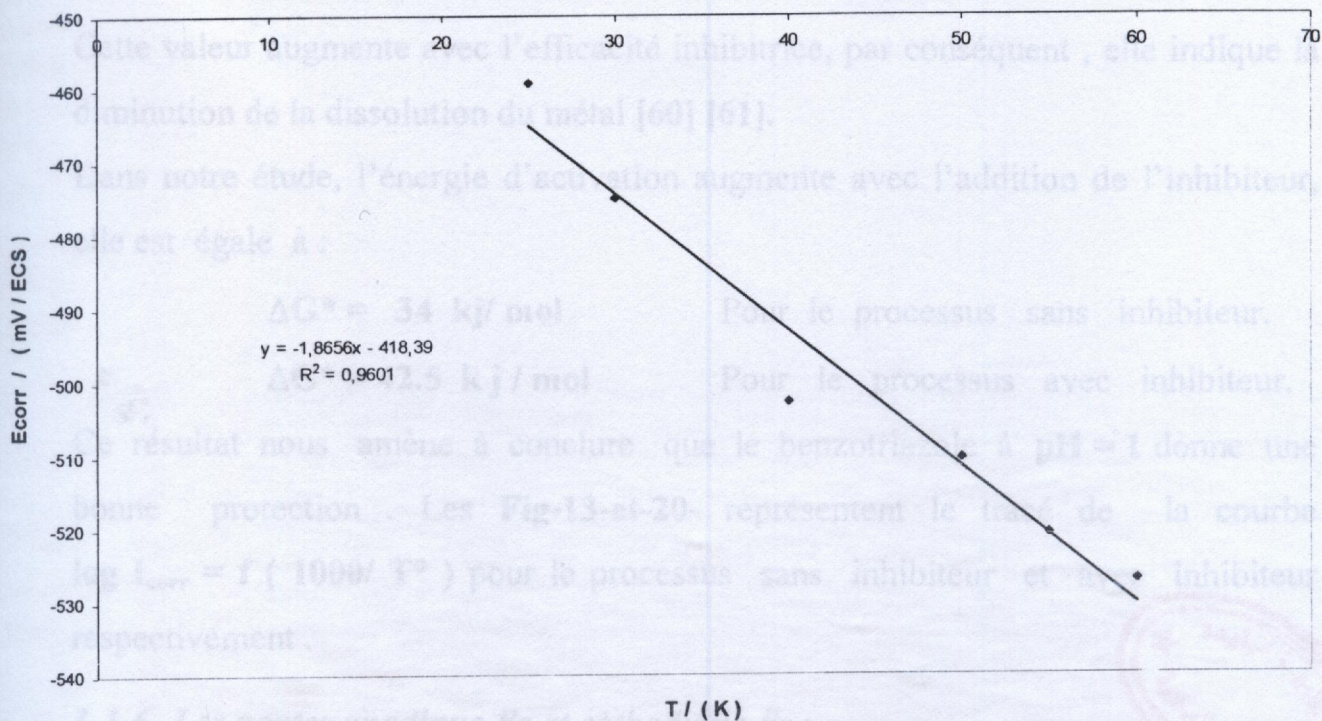


**FIG - 17 -**  $E = F(I)$  à  $60^{\circ}\text{C}$   $\text{pH} = 1$  avec inhibiteur

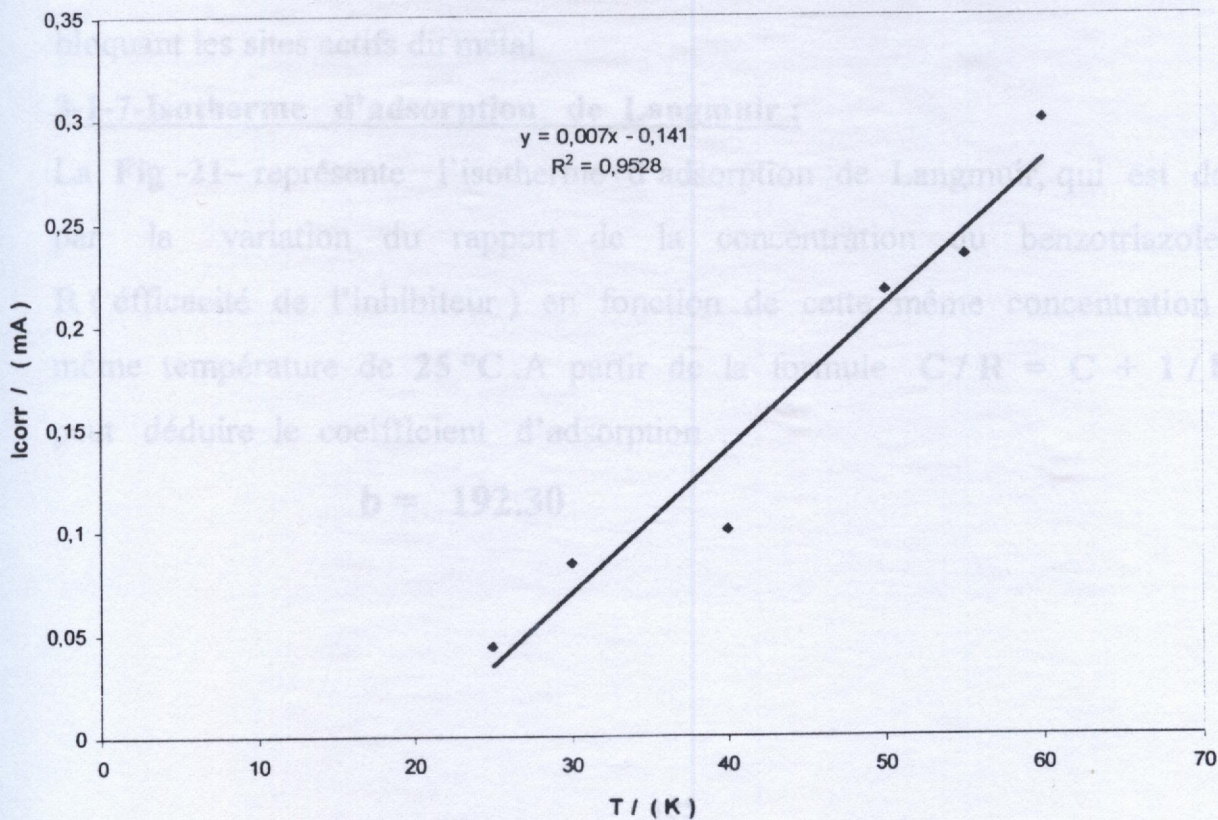




**FIG-18 -  $E_{corr} = F(T^\circ)$  pH = 1 avec inhibiteur**



**FIG-18' -  $i_{corr} = F(T^\circ)$  pH = 1 avec inhibiteur**





### 3-1-5- Energie d'activation $\Delta G^*$ :

Cette valeur augmente avec l'efficacité inhibitrice, par conséquent , elle indique la diminution de la dissolution du métal [60] [61].

Dans notre étude, l'énergie d'activation augmente avec l'addition de l'inhibiteur, elle est égale à :

$$\Delta G^* = 34 \text{ kJ/ mol} \quad \text{Pour le processus sans inhibiteur.}$$

$$\Delta G^* = 42.5 \text{ kJ/ mol} \quad \text{Pour le processus avec inhibiteur.}$$

Ce résultat nous amène à conclure que le benzotriazole à  $\text{pH} = 1$  donne une bonne protection . Les Fig-13-et-20- représentent le tracé de la courbe  $\log I_{\text{corr}} = f ( 1000/ T^\circ )$  pour le processus sans inhibiteur et avec inhibiteur respectivement .

### 3-1-6- Les pentes anodique $\beta_a$ et cathodique $\beta_c$ :

Elles présentent une diminution dans le processus avec inhibiteur par rapport à celui sans inhibiteur, ce qui explique le faite qu'une couche protectrice s'est déposée sur la surface du métal limitant ainsi la diffusion des protons  $\text{H}^+$  , en bloquant les sites actifs du métal

### 3-1-7-Isotherme d'adsorption de Langmuir :

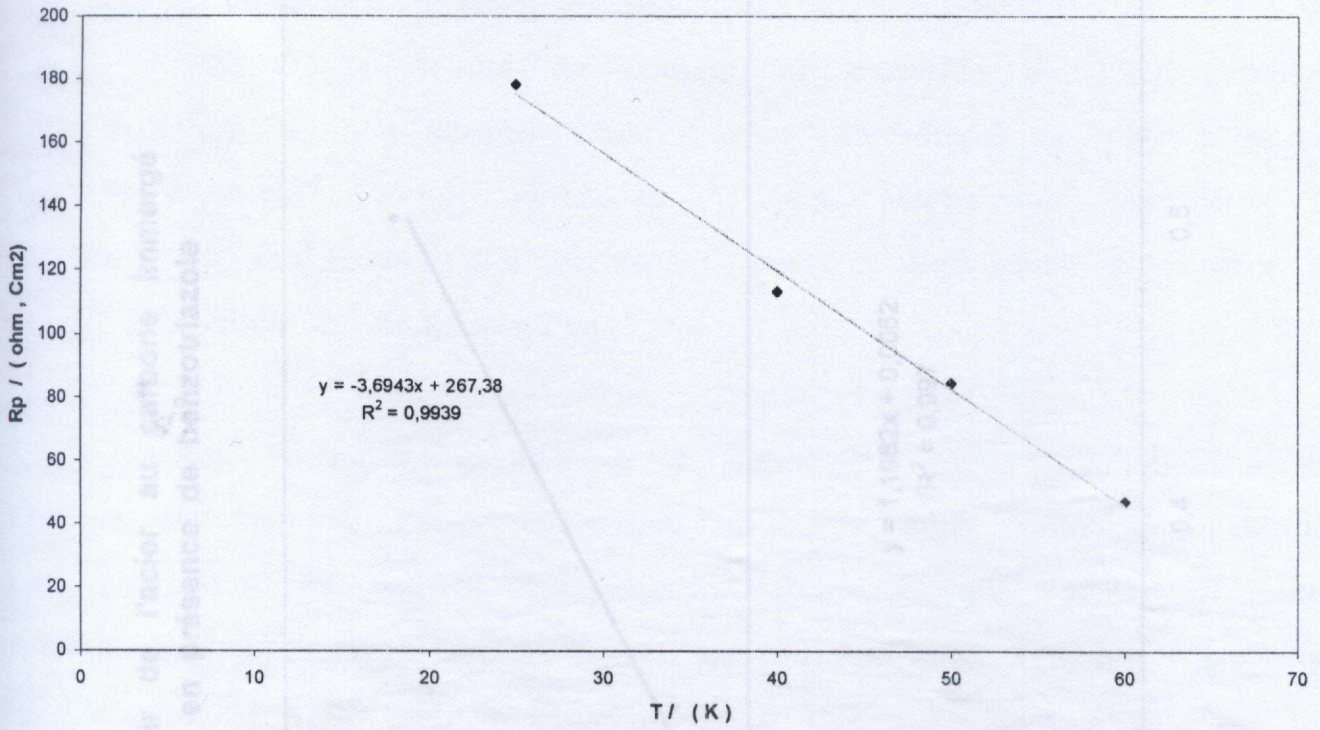
La Fig -21- représente l'isotherme d'adsorption de Langmuir, qui est donnée par la variation du rapport de la concentration du benzotriazole sur  $R$  (efficacité de l'inhibiteur) en fonction de cette même concentration à la même température de  $25^\circ\text{C}$  .A partir de la formule  $C / R = C + 1 / b$  on peut déduire le coefficient d'adsorption .

$$b = 192.30$$

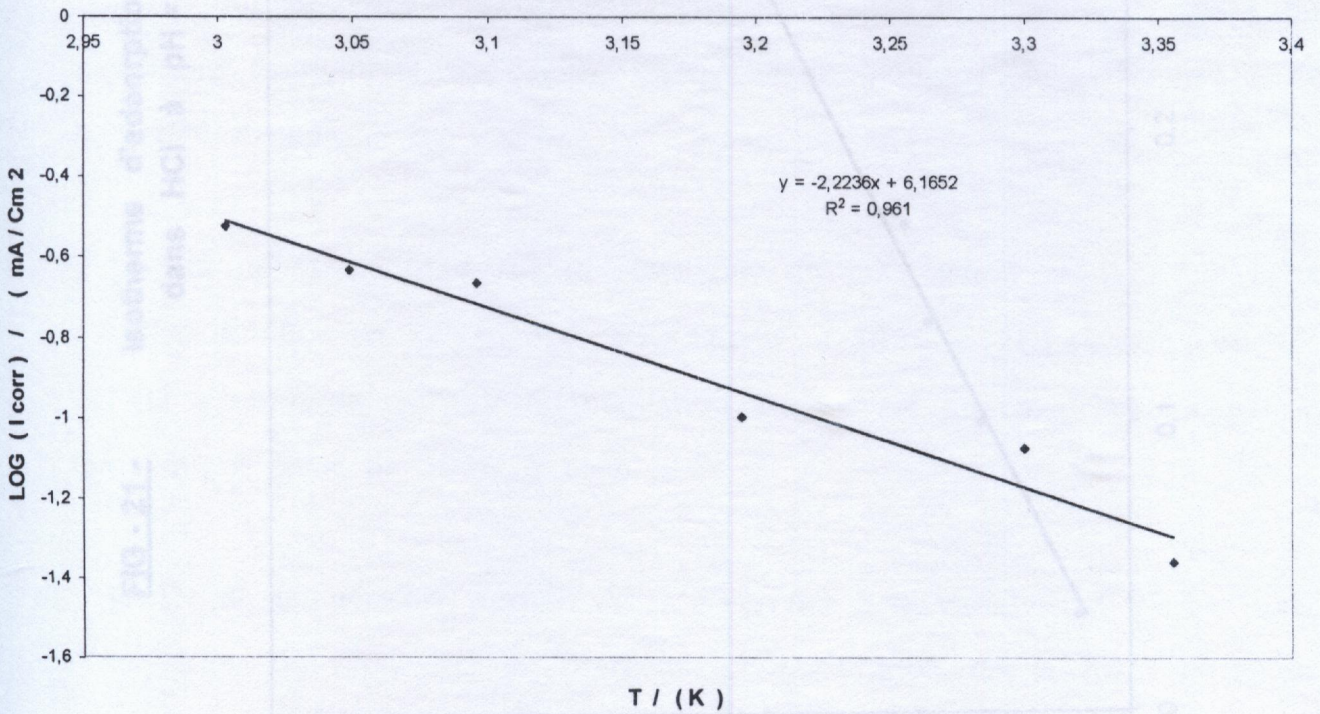




**FIG-19-**  $R_p = F(T^\circ)$  pH=1 avec inhibiteur

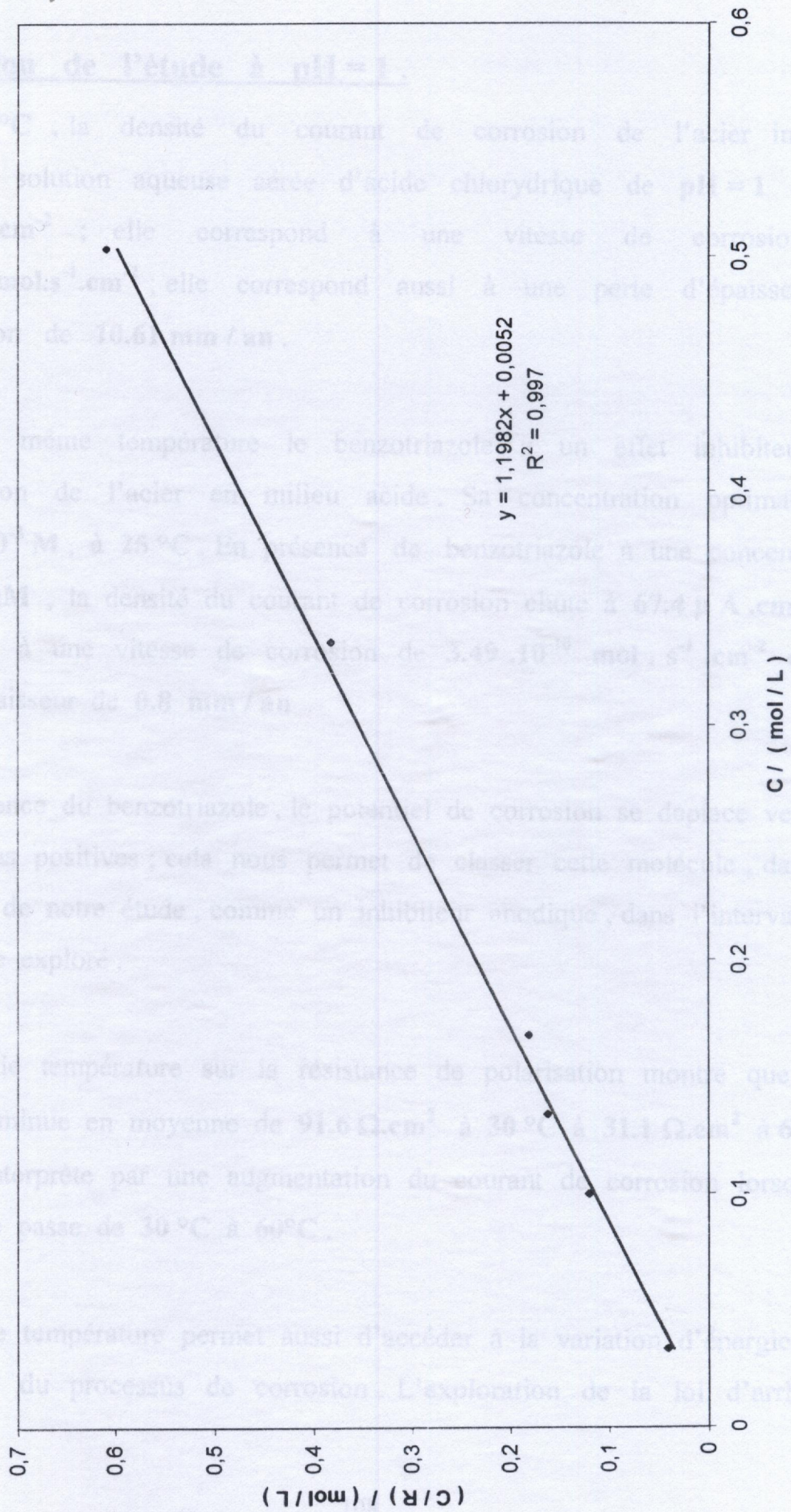


**FIG-20-**  $\text{LOG}(I_{\text{corr}}) = F(1000/T^\circ)$  pH=1 avec inhibiteur





**FIG - 21 - Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH = 1 et à 25 °C , en présence de benzotriazole**





## Conclusion de l'étude à pH = 1.

- A 25 °C , la densité du courant de corrosion de l'acier immergé dans une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique de **pH = 1** est de **906.8  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**  ; elle correspond à une vitesse de corrosion de **4.70  $\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$**  ; elle correspond aussi à une perte d'épaisseur de l'échantillon de **10.61 mm / an** .
- A cette même température le benzotriazole a un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide . Sa concentration optimale est de **5.41  $\cdot 10^{-3} \text{ M}$**  , à 25 °C . En présence de benzotriazole à une concentration de **5.41 mM** , la densité du courant de corrosion chute à **67.4  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**  , qui correspond à une vitesse de corrosion de **3.49  $\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$**  et une perte d'épaisseur de **0.8 mm / an** .
- En présence du benzotriazole , le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives ; cela nous permet de classer cette molécule , dans les conditions de notre étude , comme un inhibiteur anodique , dans l'intervalle de température exploré .
- L'effet de température sur la résistance de polarisation montre que cette dernière diminue en moyenne de **91.6  $\Omega\cdot\text{cm}^2$**  à 30 °C à **31.1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$**  à 60 °C , ce qui s'interprète par une augmentation du courant de corrosion lorsque la température passe de 30 °C à 60°C .
- L'effet de température permet aussi d'accéder à la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion . L'exploration de la loi d'arrhénius



nous a permis de démontrer que la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion en présence de la concentration optimale du benzotriazole ( $\Delta G^* = 42.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est supérieure à celle du processus en absence de benzotriazole ( $\Delta G^* = 34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

▸ L'obtention d'une isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation proche de 1, montre que le benzotriazole agit par adsorption.

#### 4-2-1- Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Après 20 min d'immersion dans la solution de travail, on remarque que le potentiel présente un léger déplacement vers les potentiels plus négatifs, pouvant s'expliquer par une légère attaque du métal.

#### 4-2-2- Courbes de polarisation :

Les courbes globales de polarisation sans et avec inhibiteur sont représentées par la Fig -22 -, elles sont toutes tracées dans un intervalle de  $\pm 260 \text{ mV}$  de part et d'autre du potentiel d'abandon.

\* L'efficacité inhibitrice est toujours calculée à partir de la formule :

$$\eta \% = \frac{(I_{corr} - I_{inhib})}{I_{corr}} \times 100$$

#### 4-2-3- Résultats et Discussions :

Les paramètres électrochimiques permettant de discuter nos résultats sont groupés dans le Tableau -5-



## 4-/ Etude potentiostatique de l'acier au carbone en milieu acide

$$\text{pH} = 2.5$$

### 4-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition :

A 25 °C l'échantillon est plongé dans la cellule de travail contenant 30 ml d'une solution de HCl à pH = 2.5. La solution est agitée à 200 tr /min.

Par ailleurs, 1g de benzotriazole est dissous dans 50 ml de la solution mère de HCl à pH =2.5. A partir de cette solution, on prélève, à chaque polarisation, un certain volume qu'on ajoute à la solution de travail se trouvant déjà dans la cellule. Après addition de l'inhibiteur on effectue une polarisation.

#### 4-2-1- Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Après 20 mn d'immersion dans la solution de travail, on remarque que le potentiel présente un léger déplacement vers les potentiels plus négatifs, pouvant s'expliquer par une légère attaque du métal.

#### 4-2-2- Courbes de polarisation :

Les courbes globales de polarisation sans et avec inhibiteur sont représentées par la Fig -22 - , elles sont toutes tracées dans un intervalle de  $\pm 260$  mV de part et d'autre du potentiel d'abandon.

\* L'efficacité inhibitrice est toujours calculée à partir de la formule :

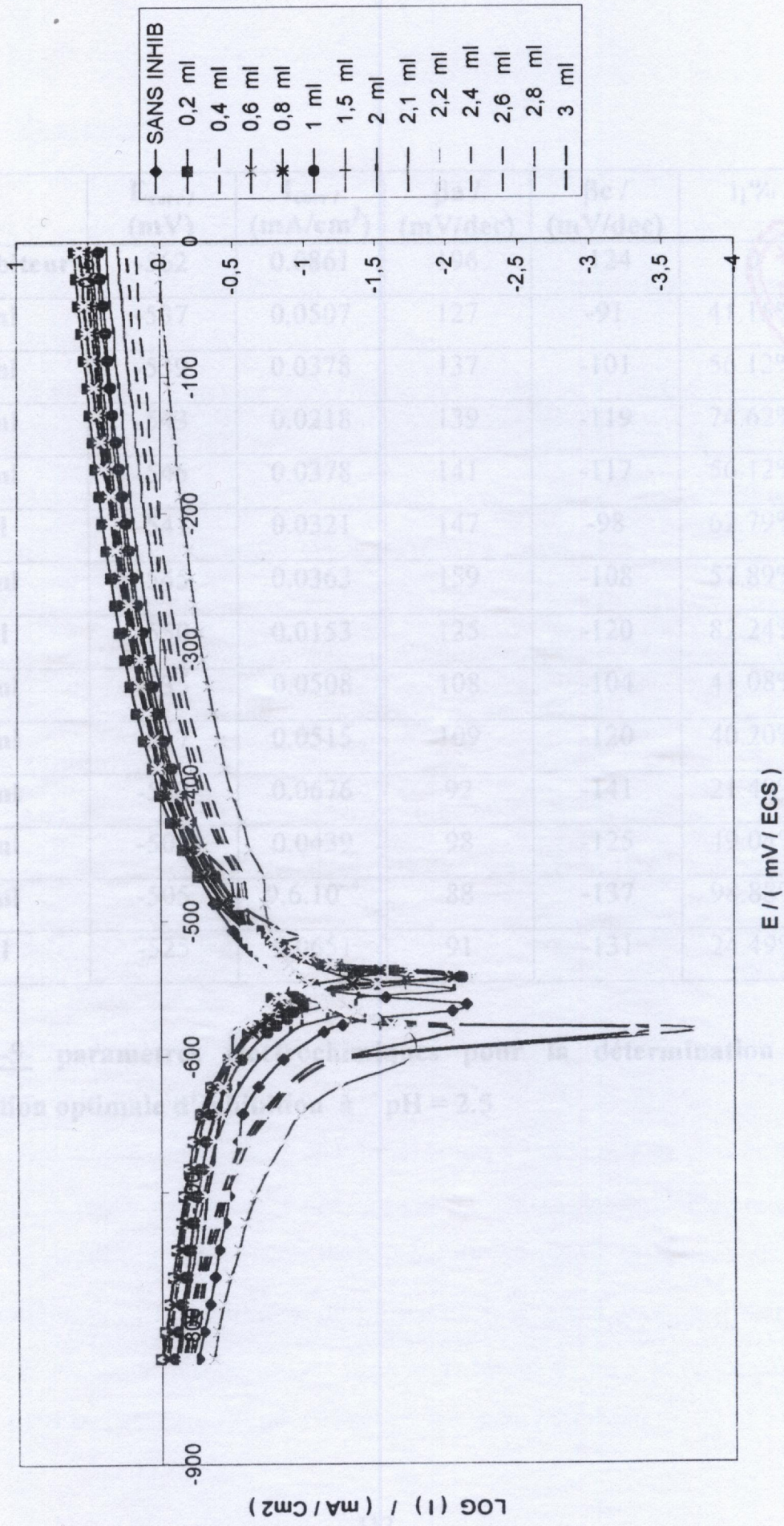
$$\eta \% = \frac{(I_{corr} - I_{inhib})}{I_{corr}} \times 100$$

#### 4-2-3- Résultats et discussions :

Les paramètres électrochimiques permettant de discuter nos résultats sont groupés dans le Tableau -5-



**FIG- 22-** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=2,5 et à 25°C , en présence de benzotriazole .





7 / Potentiel de corrosion :

|                 | $E_{corr} /$<br>(mV) | $I_{corr} /$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a /$<br>(mV/dec) | $\beta_c /$<br>(mV/dec) | $\eta\%$ |
|-----------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| Sans inhibiteur | -562                 | 0.0861                                | 196                     | -124                    | 0        |
| +0.2ml          | -537                 | 0.0507                                | 127                     | -91                     | 41.15%   |
| +0.4ml          | -539                 | 0.0378                                | 137                     | -101                    | 56.12%   |
| +0.6ml          | -543                 | 0.0218                                | 139                     | -119                    | 74.62%   |
| +0.8ml          | -545                 | 0.0378                                | 141                     | -117                    | 56.12%   |
| +1ml            | -541                 | 0.0321                                | 147                     | -98                     | 62.79%   |
| +1.5ml          | -545                 | 0.0363                                | 159                     | -108                    | 57.89%   |
| +2ml            | -550                 | 0.0153                                | 125                     | -120                    | 82.24%   |
| +2.1ml          | -535                 | 0.0508                                | 108                     | -104                    | 41.08%   |
| +2.2ml          | -517                 | 0.0515                                | 109                     | -120                    | 40.20%   |
| +2.4ml          | -512                 | 0.0676                                | 92                      | -141                    | 21.49%   |
| +2.6ml          | -508                 | 0.0439                                | 98                      | -125                    | 49.04%   |
| +2.8ml          | -505                 | $9.6 \cdot 10^{-4}$                   | 88                      | -137                    | 98.88%   |
| +3ml            | -525                 | 0.0651                                | 91                      | -131                    | 24.49%   |

**Tableau -5- paramètres électrochimiques pour la détermination de la concentration optimale d'inhibition à pH = 2.5**

Le potentiel libre atteint, on effectue une polarisation à  $\pm 260$  mV de part et d'autre de ce potentiel. A partir des courbes obtenues et par extrapolation des deux droites de TAFEL, on détermine les densités de courant de corrosion, les pentes anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ , la résistance de polarisation  $R_p$  et l'énergie d'activation  $\Delta G^*$ . Tous ces résultats sont regroupés dans le Tableau-6- pour le processus sans inhibiteur et dans le Tableau -7- pour le processus avec inhibiteur.



### a / Potentiel de corrosion :

- Le potentiel de corrosion de l'acier au carbone immergé dans une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 2.5$ , à  $25^\circ\text{C}$  est de  $-562 \text{ mV} / \text{E.C.S.}$
- En présence de faibles quantités de benzotriazole, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives.

Il passe de  $-562 \text{ mV} / \text{ECS}$  en absence d'inhibiteur à  $-505 \text{ mV} / \text{E.C.S}$  en présence de  $2.8 \text{ ml}$  d'inhibiteur.

- Nous pensons que ce déplacement du potentiel de corrosion de plus de  $50 \text{ mV}$  est dû à une absorption du benzotriazole sur la surface du métal.

### b / Courant de corrosion :

- Le courant de corrosion diminue de  $86.1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  en absence de benzotriazole à  $0.96 \mu\text{A} / \text{cm}^2$  en présence de  $2.8 \text{ ml}$  de benzotriazole à  $25^\circ\text{C}$ .

### c / Efficacité inhibitrice :

- Elle varie de  $41.15 \%$  en présence de  $0.2 \text{ ml}$  à  $98.88 \%$  en présence de  $2.8 \text{ ml}$  de benzotriazole, soit  $14.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Au delà de cette valeur, l'efficacité diminue.

## 5-/ Etude du comportement de l'acier sans et avec inhibiteur, pour différentes températures à $\text{pH} = 2.5$ :

Le même protocole expérimental a été suivi pour la réalisation de cette étude.

La température de la solution est prise égale à  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

Le potentiel libre atteint, on effectue une polarisation à  $\pm 260 \text{ mV}$  de part et d'autre de ce potentiel. A partir des courbes obtenues et par extrapolation des deux droites de TAFEL, on détermine les densités de courant de corrosion, les pentes anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ , la résistance de polarisation  $R_p$  et l'énergie d'activation  $\Delta G^*$ . Tous ces résultats sont regroupés dans le **Tableau-6-** pour le processus sans inhibiteur et dans le **Tableau -7-** pour le processus avec inhibiteur.



## 5-1- Résultats et discussions :

### 5-1-1- Potentiel libre :

| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T}$<br>(K) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 25          | -562                        | 0.0844                                       | 120                          | -162                         | 515.31                                   | -1.0736                                          | 3.3557                  |
| 40          | -636                        | 0.0920                                       | 66                           | -47                          | 370.52                                   | -1.0362                                          | 3.1948                  |
| 60          | -680                        | 0.1357                                       | 69                           | -66                          | 364.52                                   | -0.8674                                          | 3.003                   |

• Pour le processus avec inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par la Fig -24 -

**Tableau-6- Détermination des paramètres électrochimiques pour le processus sans inhibiteur à pH = 2.5**

### 5-1-2- Potentiel de corrosion E<sub>corr</sub> :

Les courbes de polarisation sans et avec inhibiteur illustrées par les Fig.-25 -26 et 27 aux températures de 25 ° C, 40 ° C et 60 ° C respectivement, montrent

| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T}$<br>(K) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 25          | -564                        | 0.0193                                       | 58                           | -47                          | 566.88                                   | -1.7144                                          | 3.3557                  |
| 40          | -575                        | 0.0215                                       | 41                           | -39                          | 554.60                                   | -1.6675                                          | 3.1948                  |
| 60          | -579                        | 0.0439                                       | 54                           | -50                          | 315.83                                   | -1.3575                                          | 3.003                   |

**Tableau-7- Détermination des paramètres électrochimiques pour le processus avec inhibiteur à pH = 2.5**

• Les valeurs de R<sub>p</sub> pour le processus avec inhibiteur à pH = 2.5 sont déduites des courbes représentées par les Fig -28- 29 et 30 aux températures 25 ° C, 40 ° C et 60 ° C respectivement.



## 5-1- Résultats et discussions :

### 5-1-1- Potentiel libre :

- Pour le processus sans inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par la Fig -23 - pour les différentes températures 25 ° C , 40 ° C et 60 ° C.

- On remarque que les courbes à 25 ° C , 40 ° C et 60 ° C présentent toutes la même allure, leur potentiel se déplace légèrement vers des valeurs plus négatives traduisant une attaque du métal.

- Pour le processus avec inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par la Fig -24 -

- Pour 25 ° C – 40 ° C et 60 ° C le potentiel libre est de moins en moins noble au début de l'immersion , puis se stabilise en un plateau horizontal .

### 5-1-2- Potentiel de corrosion $E_{corr}$ :

Les courbes de polarisation sans et avec inhibiteur illustrées par les Fig.-25 -26 et 27 aux températures de 25 ° C , 40 ° C et 60 ° C respectivement, montrent clairement le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives en présence d'inhibiteur.

### 5-1-3- Densité de courant de corrosion $I_{corr}$ :

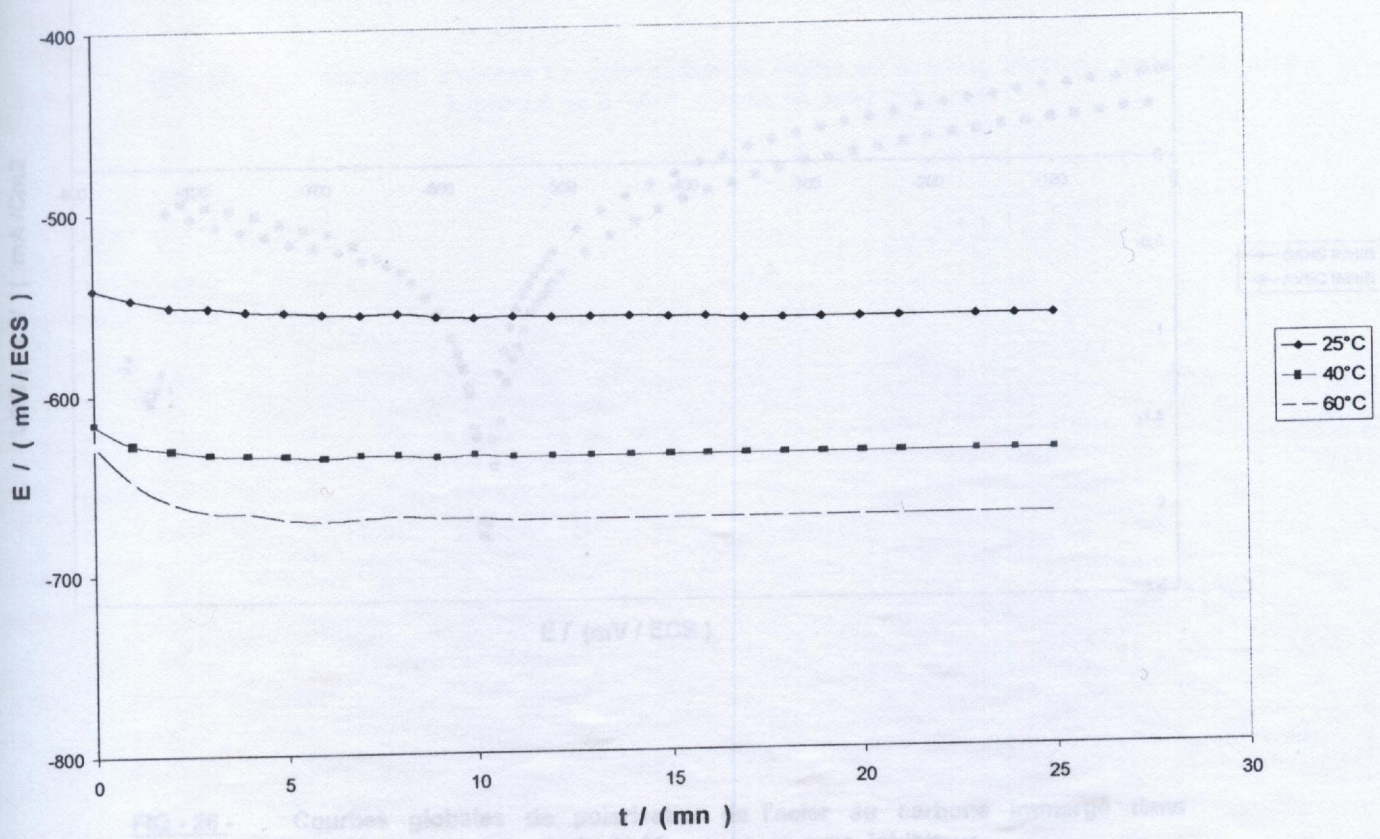
- La densité du courant de corrosion augmente avec l'élévation de la température.
- Le courant de corrosion diminue par addition de l' inhibiteur, on peut le constater clairement sur les Tableaux -6- et -7-.

### 5-1-4- Résistance de polarisation $R_p$ :

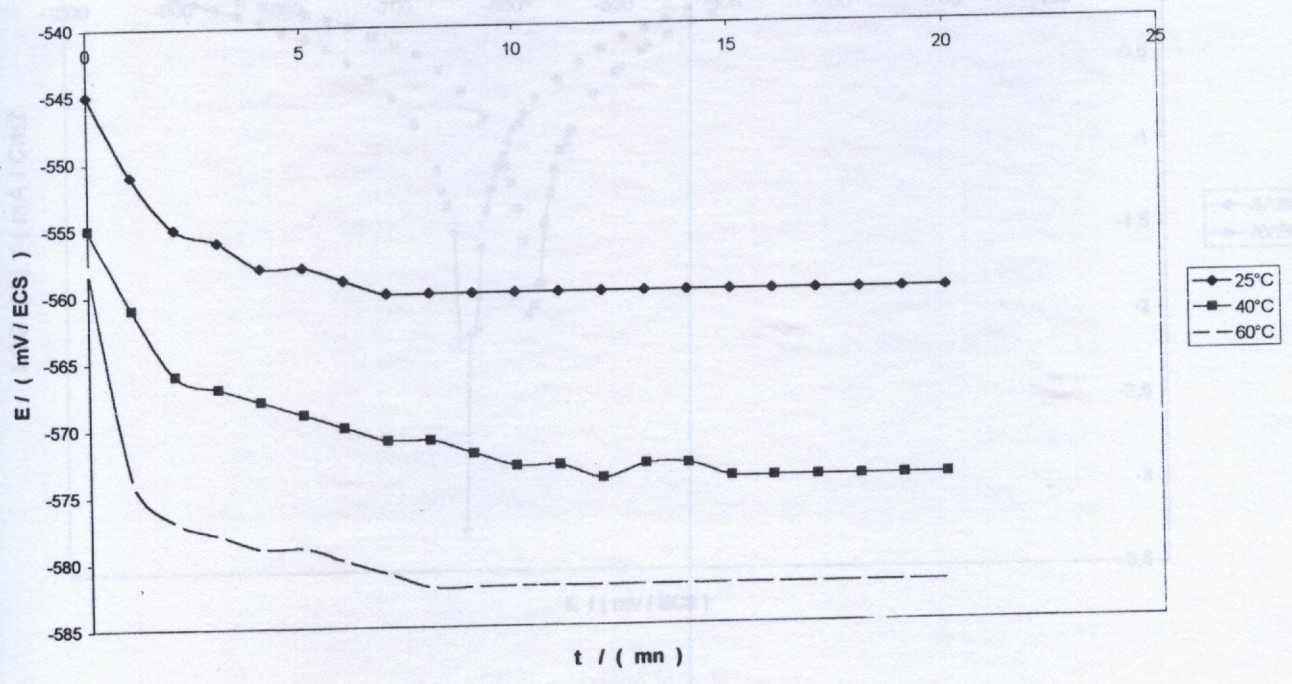
- Les valeurs de  $R_p$  pour le processus sans inhibiteur sont déduites des courbes représentées par les Fig -28- 29 et 30 aux températures 25 ° C , 40 ° C et 60 ° C respectivement.



**FIG-23 - E = F(t) pH=2.5 sans inhibiteur à différentes températures**

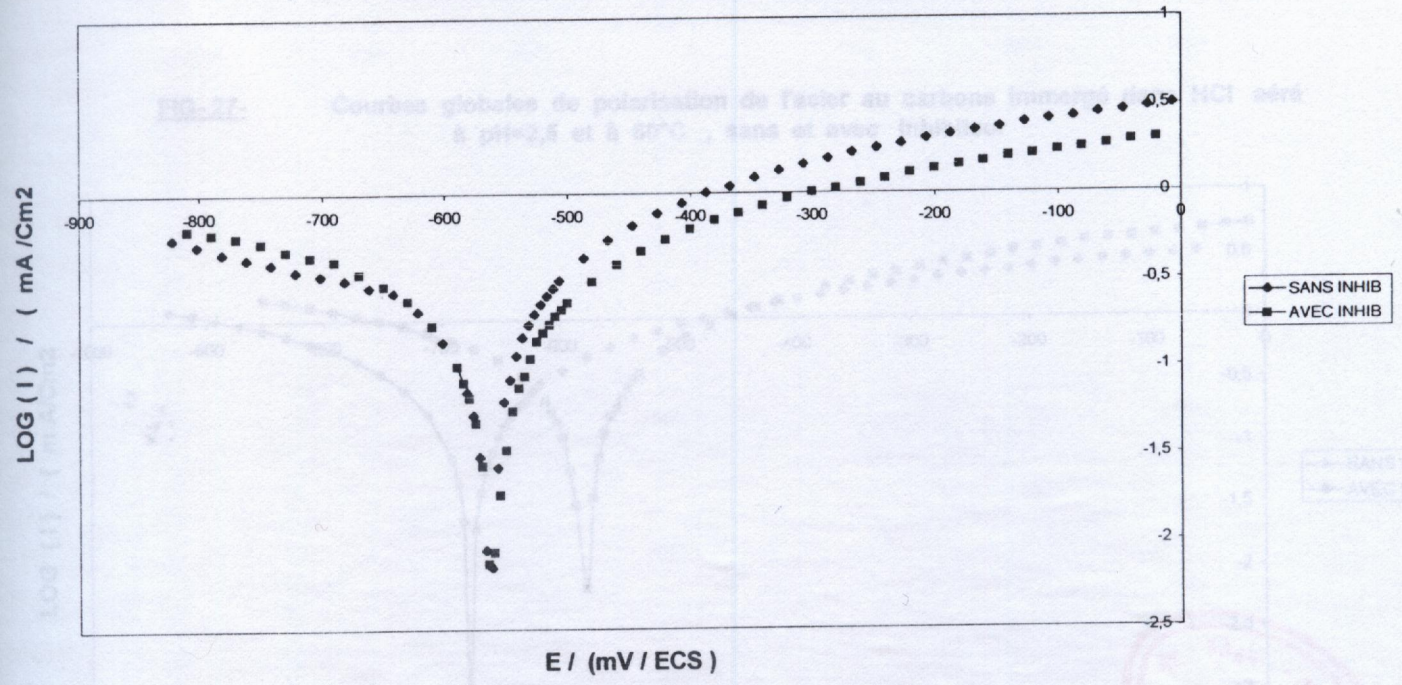


**FIG - 24 - E = F(t) pH=2.5 avec inhibiteur à différentes températures**





**FIG-25-** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=2,5 et à 25 °C sans et avec inhibiteur



**FIG - 26 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH= 2,5 et à 40 °C , sans et avec inhibiteur

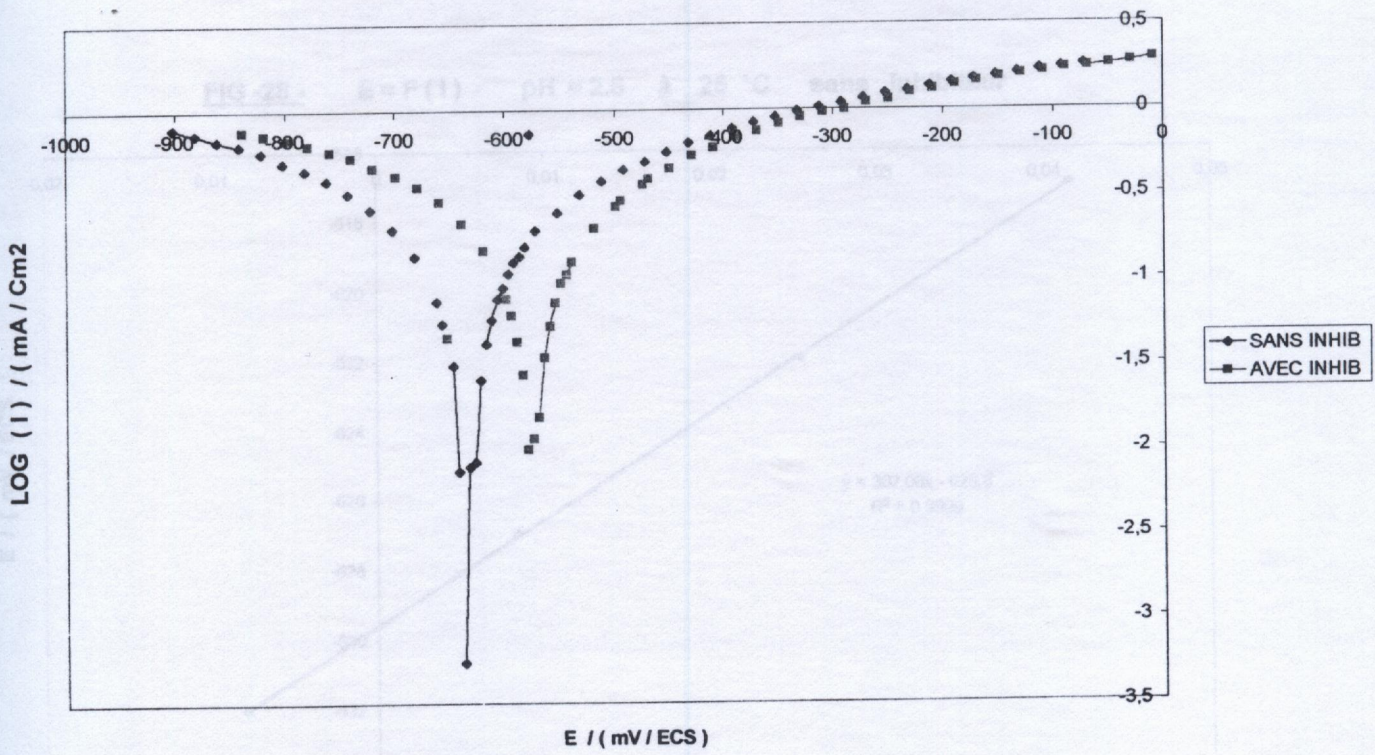




FIG-28 - E = F(I) pH = 2,5 à 40 °C sans inhibiteur

FIG-27- Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=2,5 et à 60°C , sans et avec inhibiteur

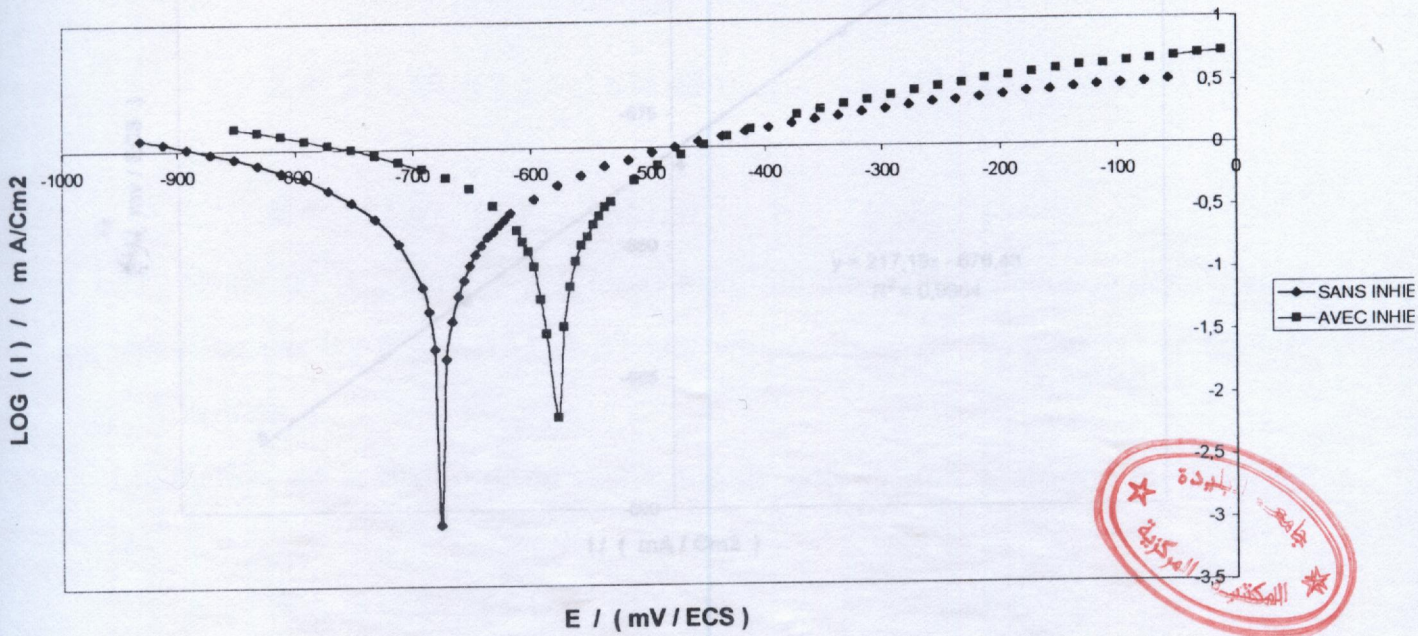
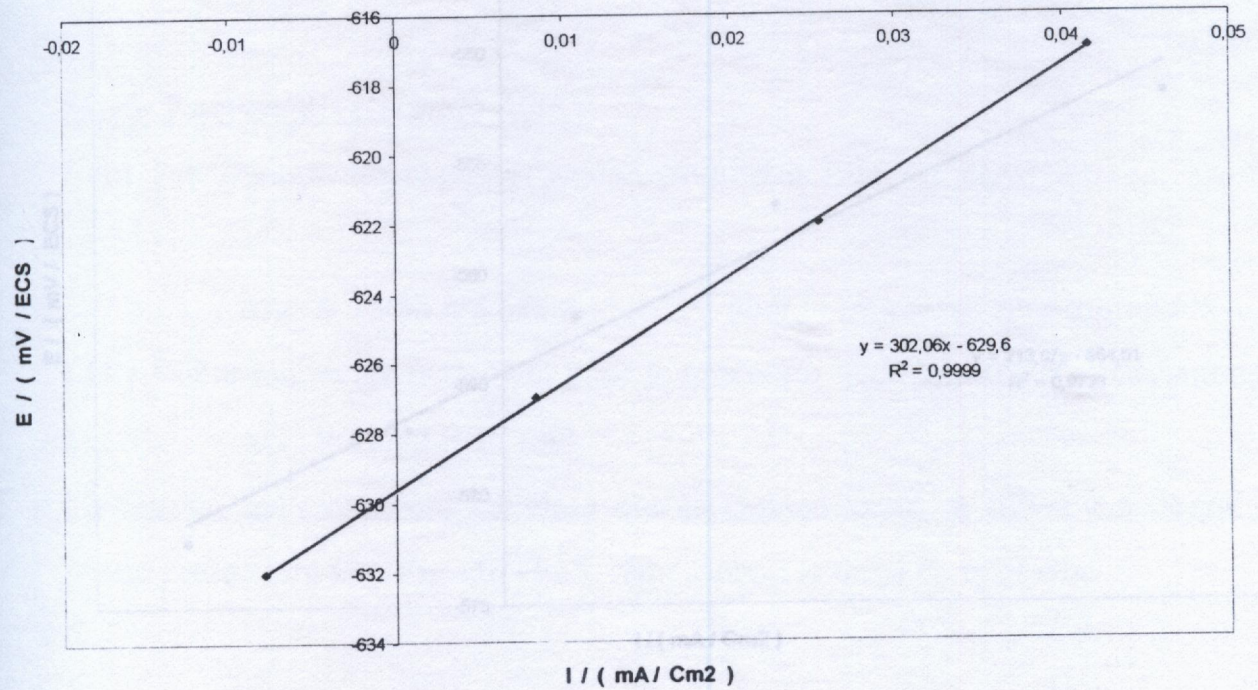


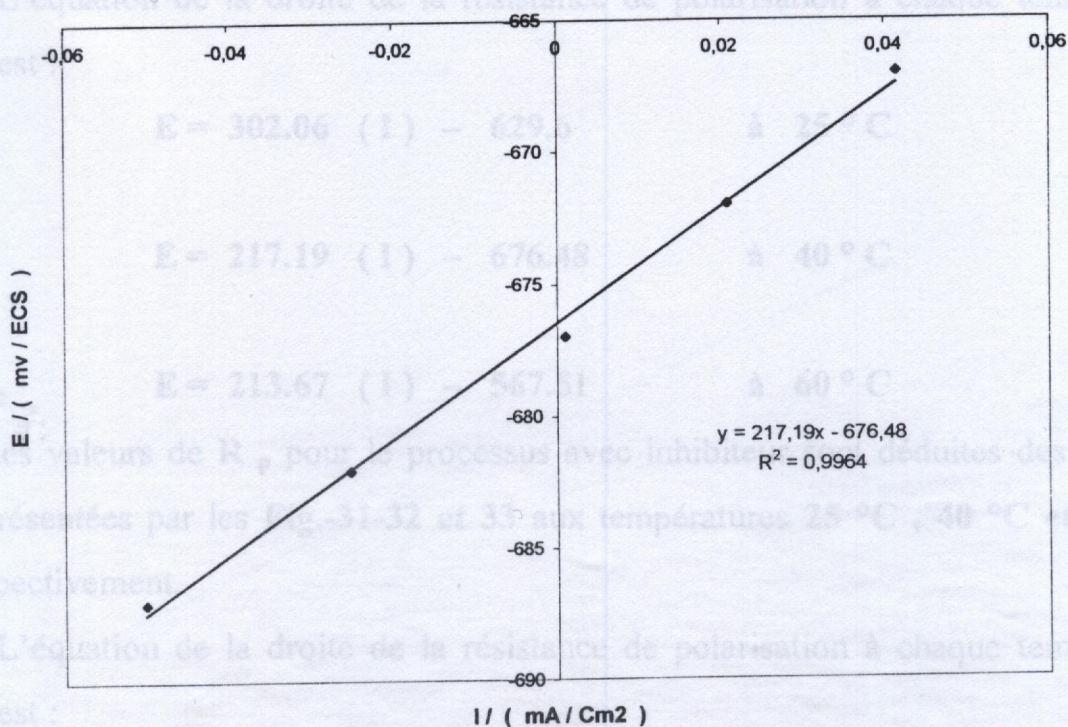
FIG-30 - E = F(I) pH = 2,5 à 60°C sans inhibiteur

FIG-28 - E = F(I) pH = 2.5 à 25 °C sans inhibiteur

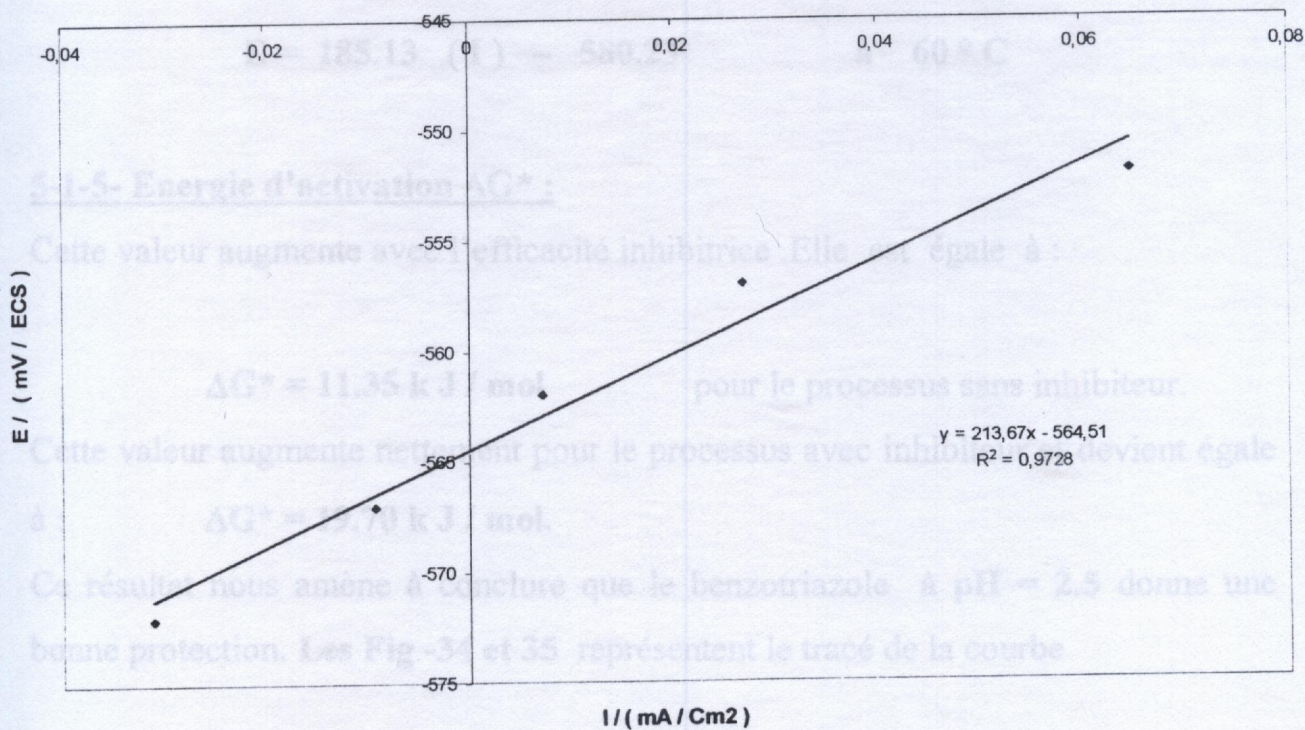




**FIG - 29 - E = F ( I ) PH = 2.5 à 40 °C sans inhibiteur**



**FIG - 30 - E = F ( I ) pH = 2.5 à 60 °C sans inhibiteur**





- L'équation de la droite de la résistance de polarisation à chaque température est :

$$E = 302.06 (I) - 629.6 \quad \text{à } 25^{\circ} \text{C}$$

$$E = 217.19 (I) - 676.48 \quad \text{à } 40^{\circ} \text{C}$$

$$E = 213.67 (I) - 567.51 \quad \text{à } 60^{\circ} \text{C}$$

• Les valeurs de  $R_p$  pour le processus avec inhibiteur sont déduites des courbes représentées par les Fig.-31-32 et 33 aux températures  $25^{\circ} \text{C}$ ,  $40^{\circ} \text{C}$  et  $60^{\circ} \text{C}$  respectivement.

- L'équation de la droite de la résistance de polarisation à chaque température est :

$$E = 332.29 (I) - 561.74 \quad \text{à } 25^{\circ} \text{C}$$

$$E = 325.09 (I) - 575.57 \quad \text{à } 40^{\circ} \text{C}$$

$$E = 185.13 (I) - 580.23 \quad \text{à } 60^{\circ} \text{C}$$

#### 5-1-5- Energie d'activation $\Delta G^*$ :

Cette valeur augmente avec l'efficacité inhibitrice .Elle est égale à :

$$\Delta G^* = 11.35 \text{ kJ / mol} \quad \text{pour le processus sans inhibiteur.}$$

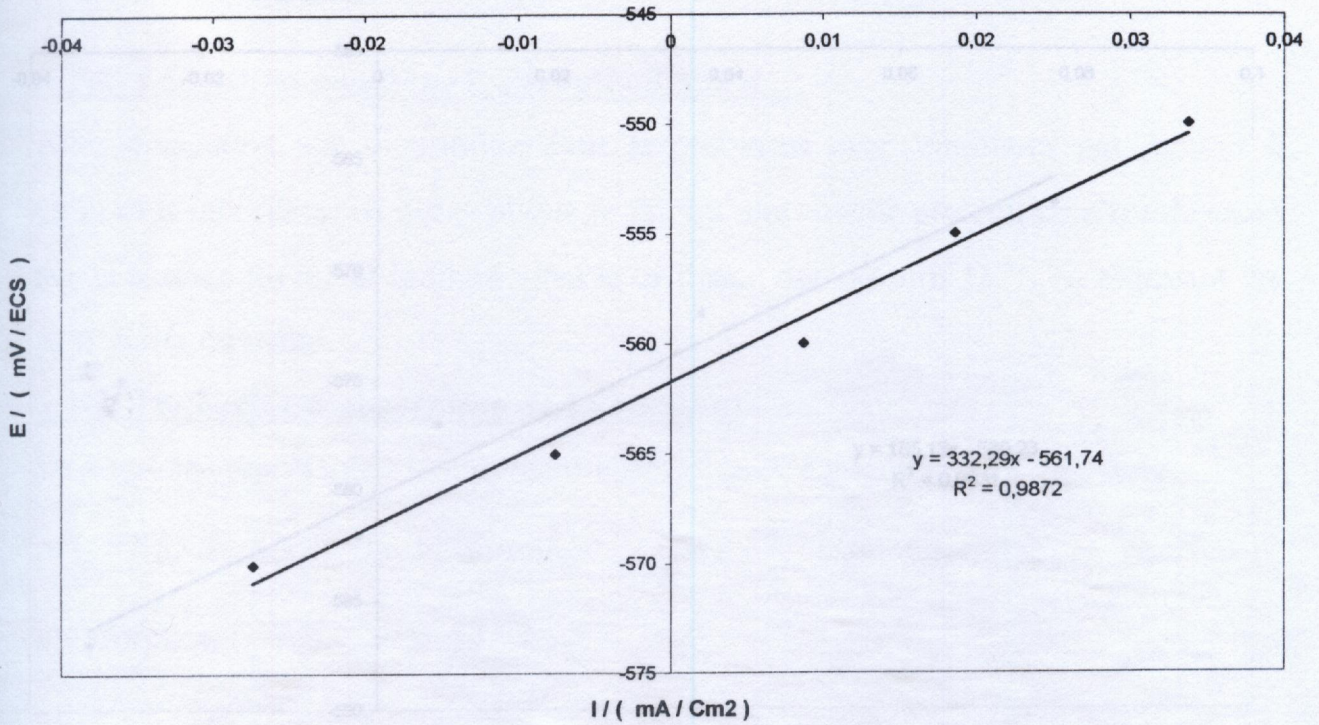
Cette valeur augmente nettement pour le processus avec inhibiteur et devient égale à :

$$\Delta G^* = 19.70 \text{ kJ / mol.}$$

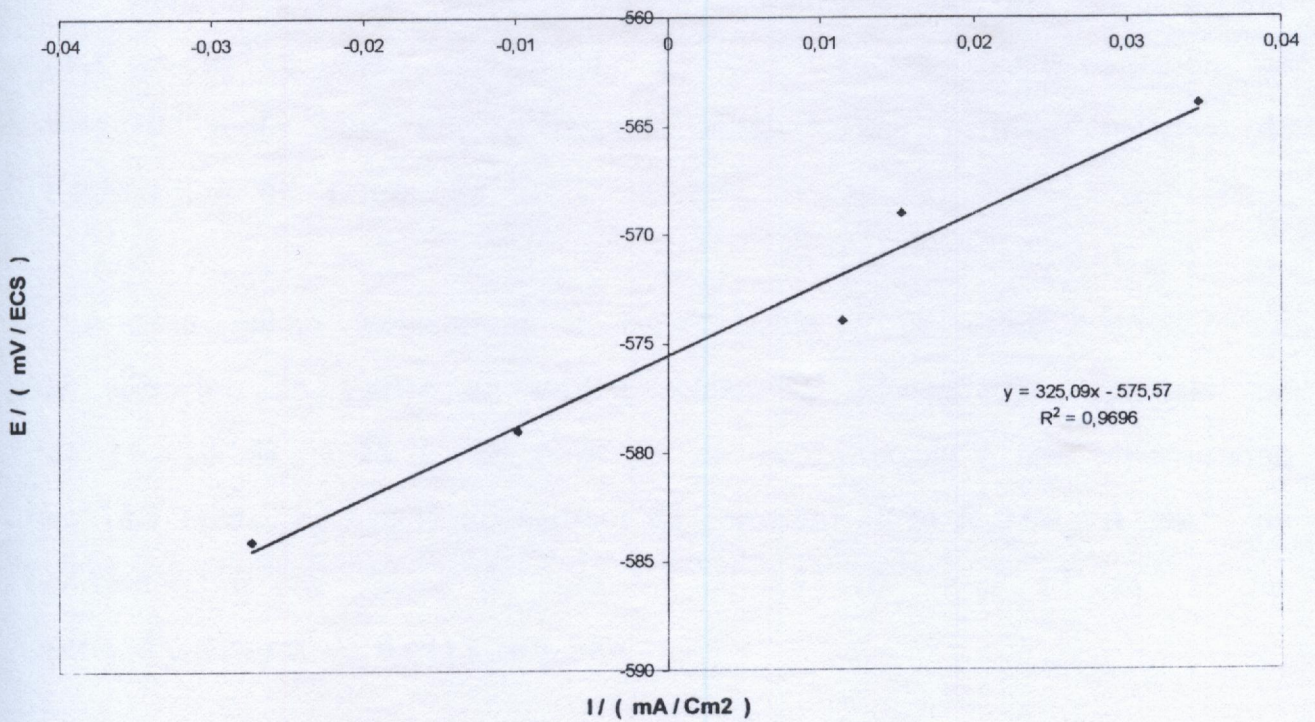
Ce résultat nous amène à conclure que le benzotriazole à  $\text{pH} = 2.5$  donne une bonne protection. Les Fig -34 et 35 représentent le tracé de la courbe



**FIG - 31 - E = F ( I ) pH = 2.5 à 25 °C avec inhibiteur**

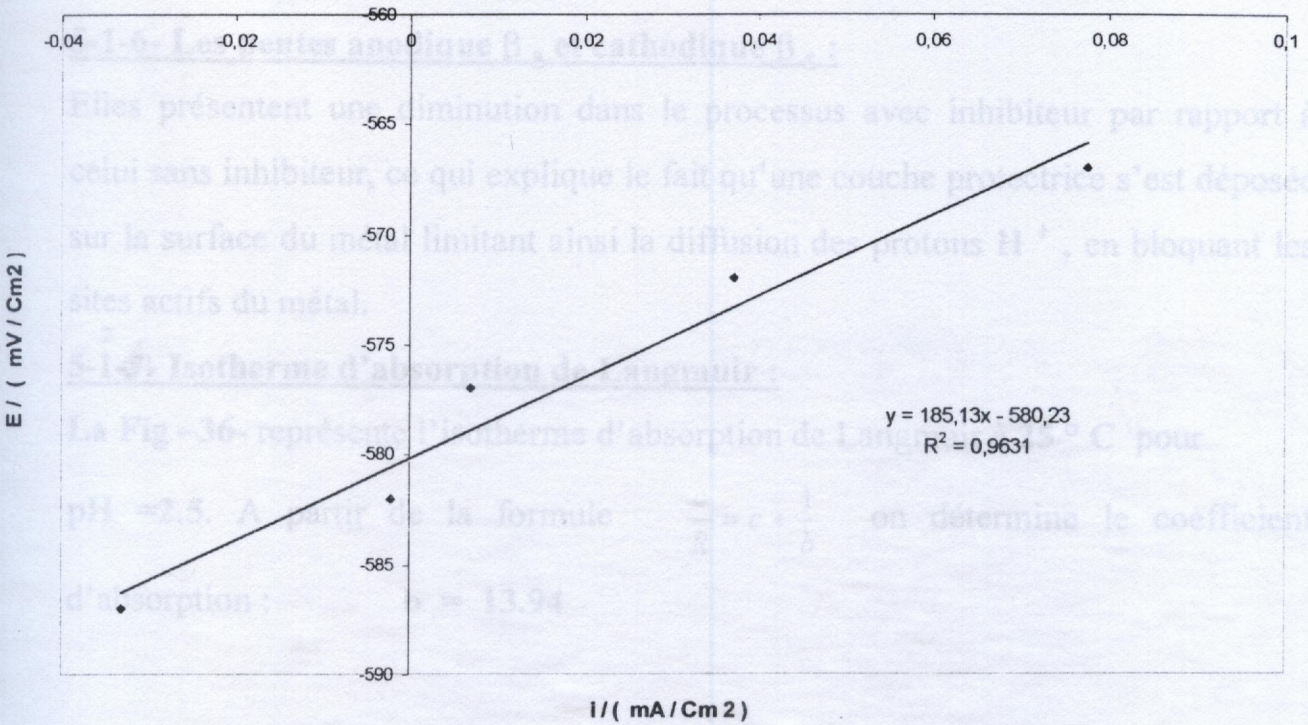


**FIG - 32 - E = F ( I ) pH = 2.5 à 40 °C avec inhibiteur**





**FIG - 33 -  $E = F(i)$  pH = 2.5 à 60 °C avec inhibiteur**



### Conclusion de l'étude à pH = 2,5.

À 25 °C, la densité du courant de corrosion de l'acier immergé dans une solution aqueuse acide d'acide chlorhydrique de pH = 2,5 est de  $86,1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; elle correspond à une vitesse de corrosion de  $4,46 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; elle correspond aussi à une perte d'épaisseur de l'échantillon de 1 mm/an.

À cette même température le benzotriazole a un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Sa concentration optimale est de  $14,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , à 25 °C. En présence de benzotriazole à une concentration de 14,3 mM, la densité du courant de corrosion chute à  $0,96 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , qui correspond à une vitesse de corrosion de  $4,97 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  et une perte d'épaisseur de 0,0113 mm/an.



$\text{Log } I_{\text{corr}} = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  pour le processus sans inhibiteur et avec inhibiteur.

#### 5-1-6- Les pentes anodique $\beta_a$ et cathodique $\beta_c$ :

Elles présentent une diminution dans le processus avec inhibiteur par rapport à celui sans inhibiteur, ce qui explique le fait qu'une couche protectrice s'est déposée sur la surface du métal limitant ainsi la diffusion des protons  $\text{H}^+$ , en bloquant les sites actifs du métal.

#### 5-1-7- Isotherme d'absorption de Langmuir :

La Fig -36- représente l'isotherme d'absorption de Langmuir à  $25^\circ \text{C}$  pour

$\text{pH} = 2.5$ . A partir de la formule  $\frac{c}{R} = c + \frac{1}{b}$  on détermine le coefficient

d'absorption :  $b = 13.94$

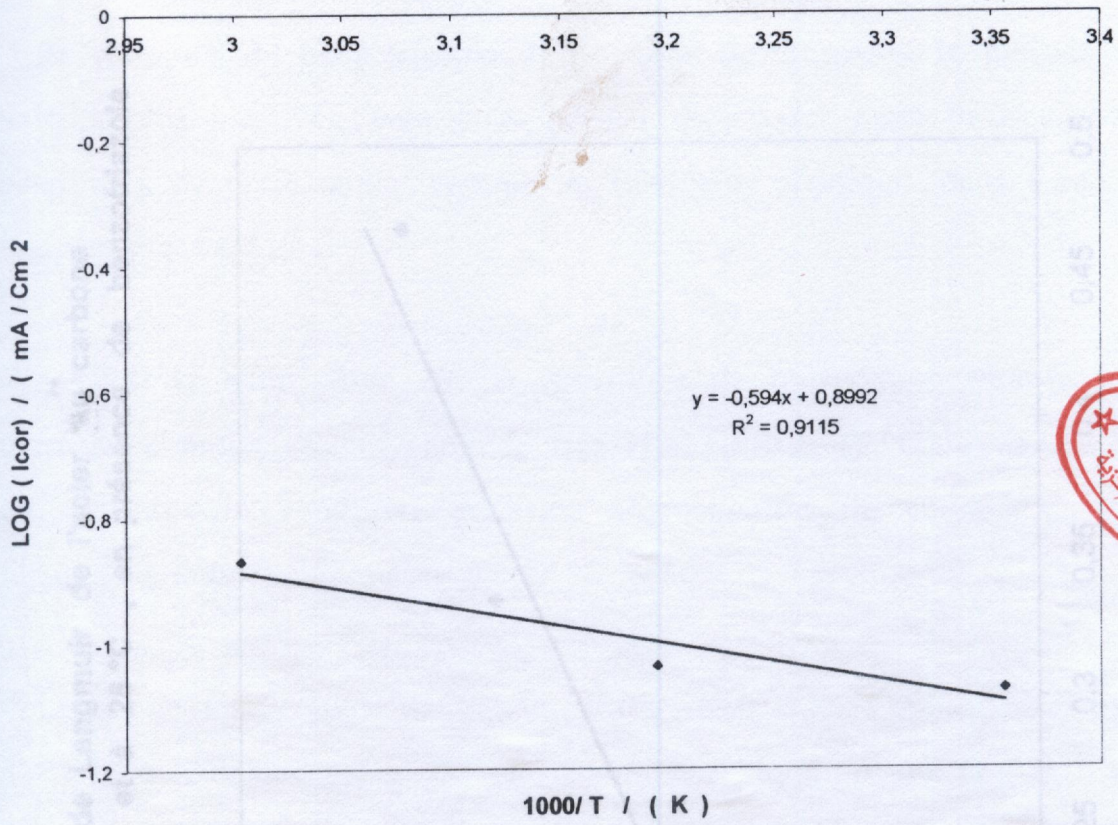
#### Conclusion de l'étude à $\text{pH} = 2.5$ .

▸ A  $25^\circ \text{C}$ , la densité du courant de corrosion de l'acier immergé dans une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique de  $\text{pH} = 2.5$  est de  $86.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; elle correspond à une vitesse de corrosion de  $4.46 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; elle correspond aussi à une perte d'épaisseur de l'échantillon de  $1 \text{ mm} / \text{an}$ .

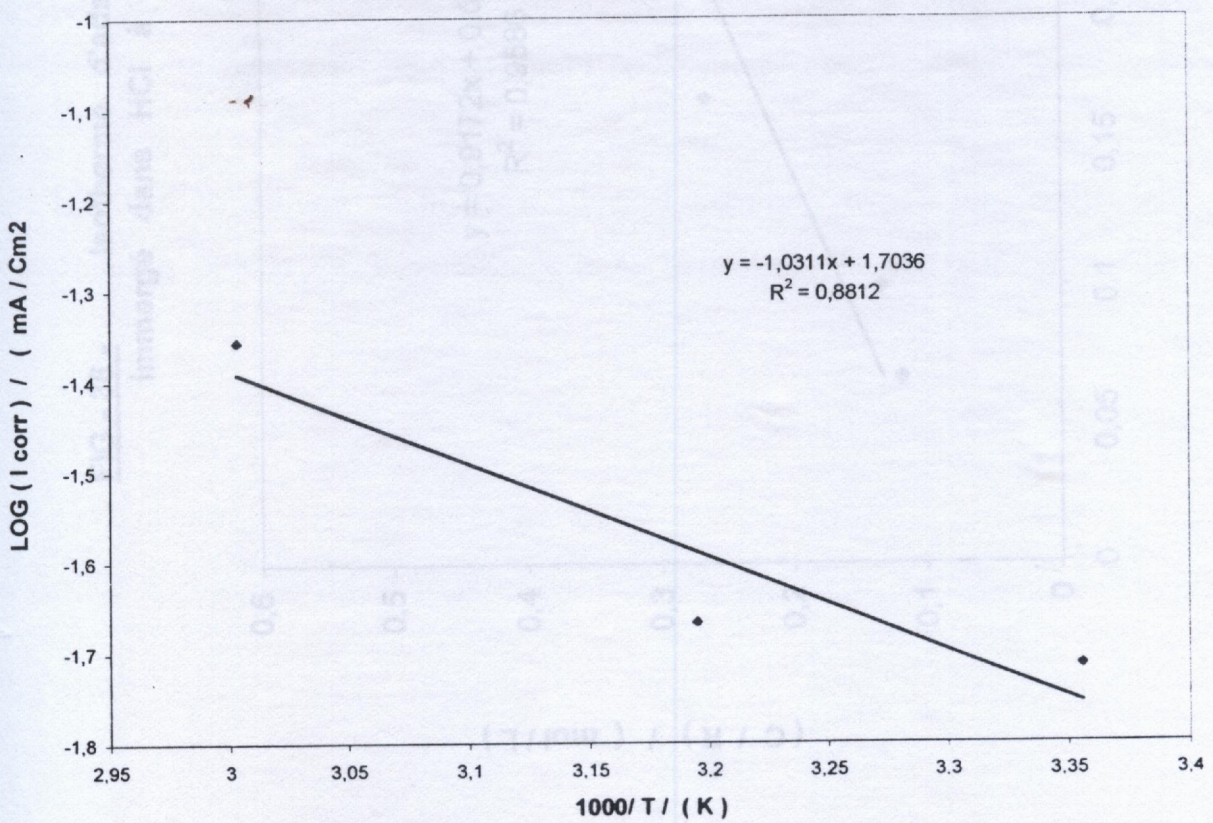
▸ A cette même température le benzotriazole a un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Sa concentration optimale est de  $14.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , à  $25^\circ \text{C}$ . En présence de benzotriazole à une concentration de  $14.3 \text{ mM}$ , la densité du courant de corrosion chute à  $0.96 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , qui correspond à une vitesse de corrosion de  $4.97 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  et une perte d'épaisseur de  $0.0113 \text{ mm} / \text{an}$ .



**FIG - 34 -**  $\text{LOG}(I_{\text{corr}}) = F(1000/T)$  pH = 2.5 sans inhibiteur

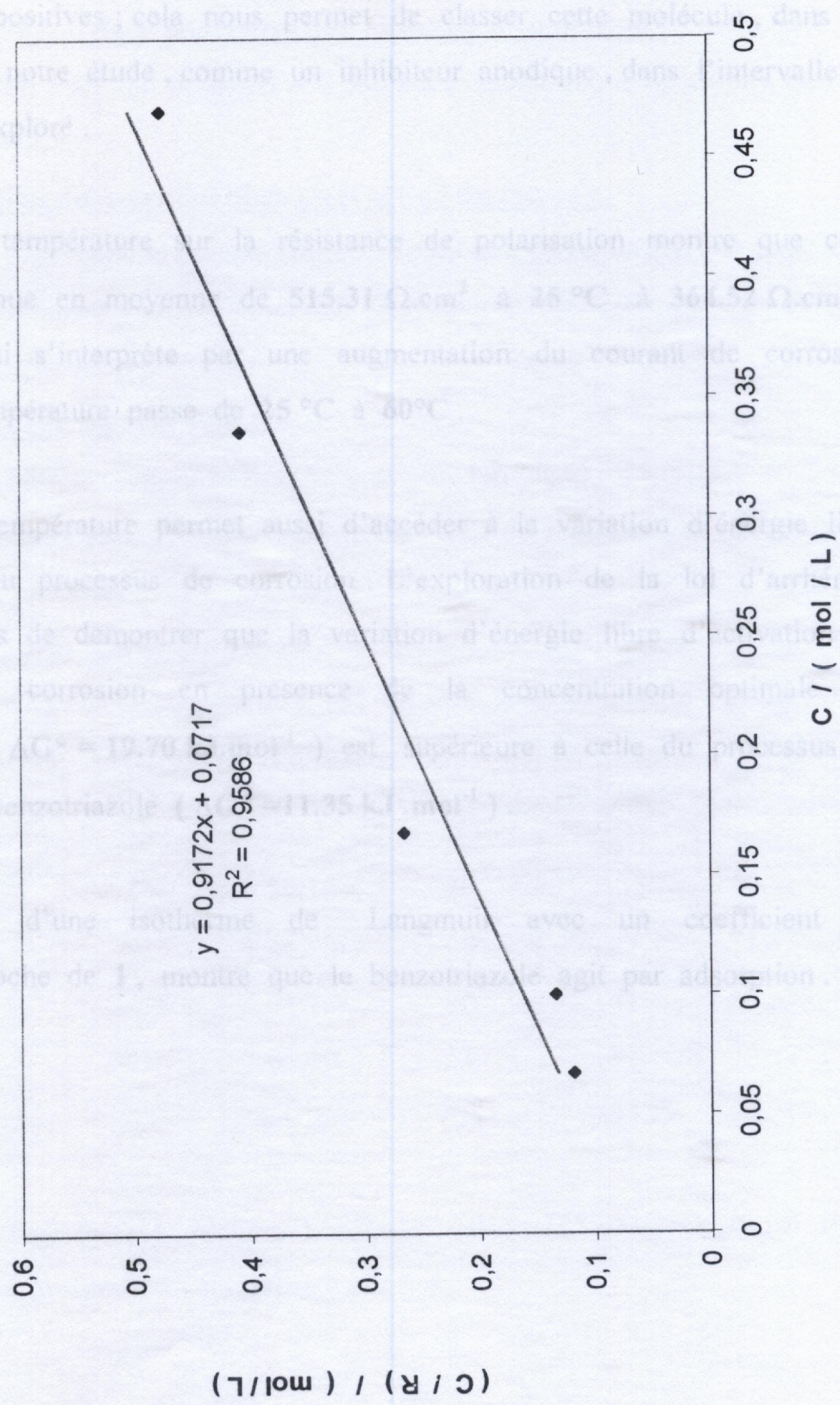


**FIG - 35 -**  $\text{LOG}(I_{\text{corr}}) = F(1000/T)$  pH = 2.5 avec inhibiteur





**FIG - 36 -** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH = 2.5 et à 25 °C , en présence de benzotriazole





▸ En présence du benzotriazole, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives ; cela nous permet de classer cette molécule, dans les conditions de notre étude, comme un inhibiteur anodique, dans l'intervalle de température exploré.

#### 6.2.1. Evolution de potentiel libre en fonction du temps :

▸ L'effet de température sur la résistance de polarisation montre que cette dernière diminue en moyenne de  $515.31 \Omega.cm^2$  à  $25^\circ C$  à  $364.52 \Omega.cm^2$  à  $60^\circ C$ , ce qui s'interprète par une augmentation du courant de corrosion lorsque la température passe de  $25^\circ C$  à  $60^\circ C$ .

Les courbes globales de polarisation, sans et avec inhibiteur sont représentées par la

▸ L'effet de température permet aussi d'accéder à la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion. L'exploration de la loi d'arrhénius nous a permis de démontrer que la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion en présence de la concentration optimale du benzotriazole ( $\Delta G^* = 19.70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est supérieure à celle du processus en absence de benzotriazole ( $\Delta G^* = 11.35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

▸ L'obtention d'une isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation proche de 1, montre que le benzotriazole agit par adsorption.

|                 | $E_{oc}$ (mV/dec) | $i_{oc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $R_p$ ( $\Omega.cm^2$ ) | $\beta$ (mV/dec) | $\eta_{inh}$ (%) |
|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|
| Sans inhibiteur | -322              | $9.990.10^{-3}$                | 143                     | -100             | 0                |
| +0.05ml         | -406              | $9.59.10^{-4}$                 | 29                      | -133             | 90.31%           |
| +0.1ml          | -416              | $4.84.10^{-3}$                 | 69                      | -87              | 51.15%           |
| +0.2ml          | -438              | $3.63.10^{-3}$                 | 90                      | -41              | 63.37%           |
| +0.4ml          | -416              | $2.65.10^{-3}$                 | 51                      | -87              | 73.19%           |
| +0.6ml          | -438              | 0.0104                         | 105                     | -95              | -5.21%           |

Tableau-8- Paramètres électrochimiques pour la détermination de la concentration optimale d'inhibition à pH = 4.



## 6- / Etude potentiostatique de l'acier au carbone en milieu acide pH = 4

### 6-2- Détermination de la concentration optimale d'inhibition :

Le même travail a été fait pour pH = 4 suivant le même mode opératoire que pour pH = 1 et pH = 2.5.

#### 6-2-1- Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Après 20 mn d'immersion dans la solution de travail, on remarque que le potentiel se déplace légèrement vers des potentiels plus positifs, traduisant un effet de bonne tenue à la corrosion.

#### 6-2-2- Courbes de polarisation :

Les courbes globales de polarisation, sans et avec inhibiteur sont représentées par la Fig.-37- , elles sont toutes tracées dans un intervalle de  $\pm 260$  mV de part et d'autre du potentiel d'abandon.

#### 6-2-3- Résultats et discussion :

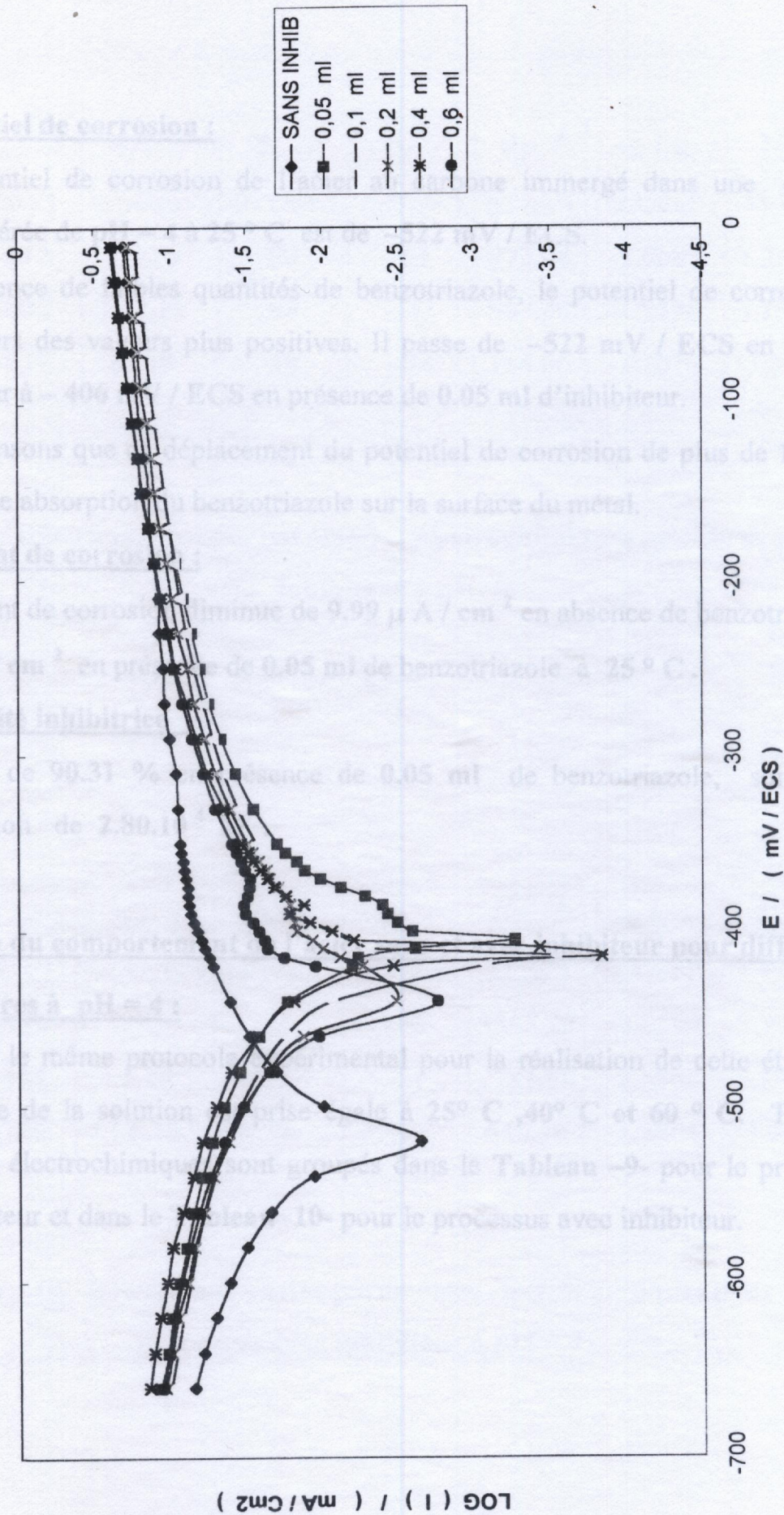
Les paramètres électrochimiques pour pH = 4 sont groupés dans le **Tableau-8-**

|                 | $E_{corr} /$<br>(mV) | $I_{corr} /$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a /$<br>(mV/dec) | $\beta_c /$<br>(mV/dec) | $\eta\%$ |
|-----------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| Sans inhibiteur | -522                 | 9.990.10 <sup>-3</sup>                | 143                     | -100                    | 0        |
| +0.05ml         | -406                 | 9.59.10 <sup>-4</sup>                 | 29                      | -133                    | 90.31%   |
| +0.1ml          | -416                 | 4.84.10 <sup>-3</sup>                 | 69                      | -87                     | 51.15%   |
| +0.2ml          | -438                 | 3.63.10 <sup>-3</sup>                 | 90                      | -41                     | 63.37%   |
| +0.4ml          | -416                 | 2.65.10 <sup>-3</sup>                 | 51                      | -87                     | 73.19%   |
| +0.6ml          | -438                 | 0.0104                                | 109                     | -95                     | -5.21%   |

**Tableau-8- Paramètres électrochimiques pour la détermination de la concentration optimale d'inhibition à pH = 4.**



**FIG-37-** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl aéré à pH=4 et à 25°C , en présence de benzotriazole,





#### a / Potentiel de corrosion :

- Le potentiel de corrosion de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl aérée de  $\text{pH} = 4$  à  $25^\circ \text{C}$  est de  $-522 \text{ mV} / \text{ECS}$ .
- En présence de faibles quantités de benzotriazole, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives. Il passe de  $-522 \text{ mV} / \text{ECS}$  en absence d'inhibiteur à  $-406 \text{ mV} / \text{ECS}$  en présence de  $0.05 \text{ ml}$  d'inhibiteur.
- Nous pensons que ce déplacement du potentiel de corrosion de plus de  $100 \text{ mV}$  est dû à une absorption du benzotriazole sur la surface du métal.

#### b / Courant de corrosion :

- Le courant de corrosion diminue de  $9.99 \mu \text{A} / \text{cm}^2$  en absence de benzotriazole à  $0.96 \mu \text{A} / \text{cm}^2$  en présence de  $0.05 \text{ ml}$  de benzotriazole à  $25^\circ \text{C}$ .

#### c / Efficacité inhibitrice :

- Elle est de  $90.31 \%$  en présence de  $0.05 \text{ ml}$  de benzotriazole, soit une concentration de  $2.80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

### 7- / Etude du comportement de l'acier sans et avec inhibiteur pour différentes températures à $\text{pH} = 4$ :

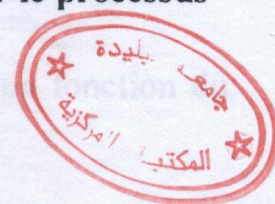
On a suivi le même protocole expérimental pour la réalisation de cette étude. La température de la solution est prise égale à  $25^\circ \text{C}$ ,  $40^\circ \text{C}$  et  $60^\circ \text{C}$ . Tous les paramètres électrochimiques sont groupés dans le **Tableau -9-** pour le processus sans inhibiteur et dans le **Tableau -10-** pour le processus avec inhibiteur.

Tableau-10: Détermination des paramètres électrochimiques pour le processus avec inhibiteur à  $\text{pH} = 4$



| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T(K)}$ |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| 25          | -522                        | 9.8.10 <sup>-3</sup>                         | 80                           | -61                          | 972.06                                   | -2.0087                                          | 3.3557              |
| 40          | -604                        | 12.2.10 <sup>-3</sup>                        | 85                           | -171                         | 857.40                                   | -1.9136                                          | 3.1948              |
| 60          | -677                        | 62.10 <sup>-3</sup>                          | 38                           | -55                          | 166.00                                   | -1.2076                                          | 3.003               |

**Tableau-9- Détermination des paramètres électrochimiques pour le processus sans inhibiteur à pH =4**



| T /<br>(°C) | E <sub>corr</sub> /<br>(mV) | I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> /<br>(mV/dec) | β <sub>c</sub> /<br>(mV/dec) | R <sub>p</sub> /<br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | Log I <sub>corr</sub> /<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\frac{10^3}{T(K)}$ |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| 25          | -437                        | 2.10 <sup>-3</sup>                           | 35                           | -48                          | 3305.20                                  | -2.6989                                          | 3.3557              |
| 40          | -418                        | 3.1.10 <sup>-3</sup>                         | 53                           | -51                          | 2781.80                                  | -2.5086                                          | 3.1948              |
| 60          | -725                        | 13.6.10 <sup>-3</sup>                        | 72                           | -47                          | 649.10                                   | -1.8664                                          | 3.003               |

**Tableau-10- Détermination des paramètres électrochimiques pour le processus avec inhibiteur à pH = 4**



## 7-1- Resultats et discussion :

### 7-1-1- Potentiel libre :

• Pour le processus sans inhibiteur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par la Fig -38- pour les différentes températures 25 ° C , 40 ° C et 60 ° C.

- On remarque que la courbe à 25 ° C se déplace légèrement vers des valeurs plus positives.
- Pour Les courbes à 40 ° et 60 ° C le potentiel libre se déplacer vers des valeurs plus négatives, puis se stabilise.

• Pour le processus avec inhibiteur, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps est représentée par le Fig -39-

### 7-1-2- Potentiel de corrosion $E_{corr}$ :

les courbes globales de polarisation sans et avec inhibiteur illustrées par les Fig - 40- 41- et -42- aux températures 25 ° C, 40 ° C et 60 ° C respectivement, montrent clairement le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives en présence d'inhibiteur .

### 7-1-3- Densité de courant de corrosion $I_{corr}$ :

- La densité du courant de corrosion augmente avec l'élévation de la température.
- Le courant de corrosion diminue par addition d'inhibiteur ; on peut le constater sur les Tableaux -9- et -10-

### 7-1-4- Résistance de polarisation $R_p$ :

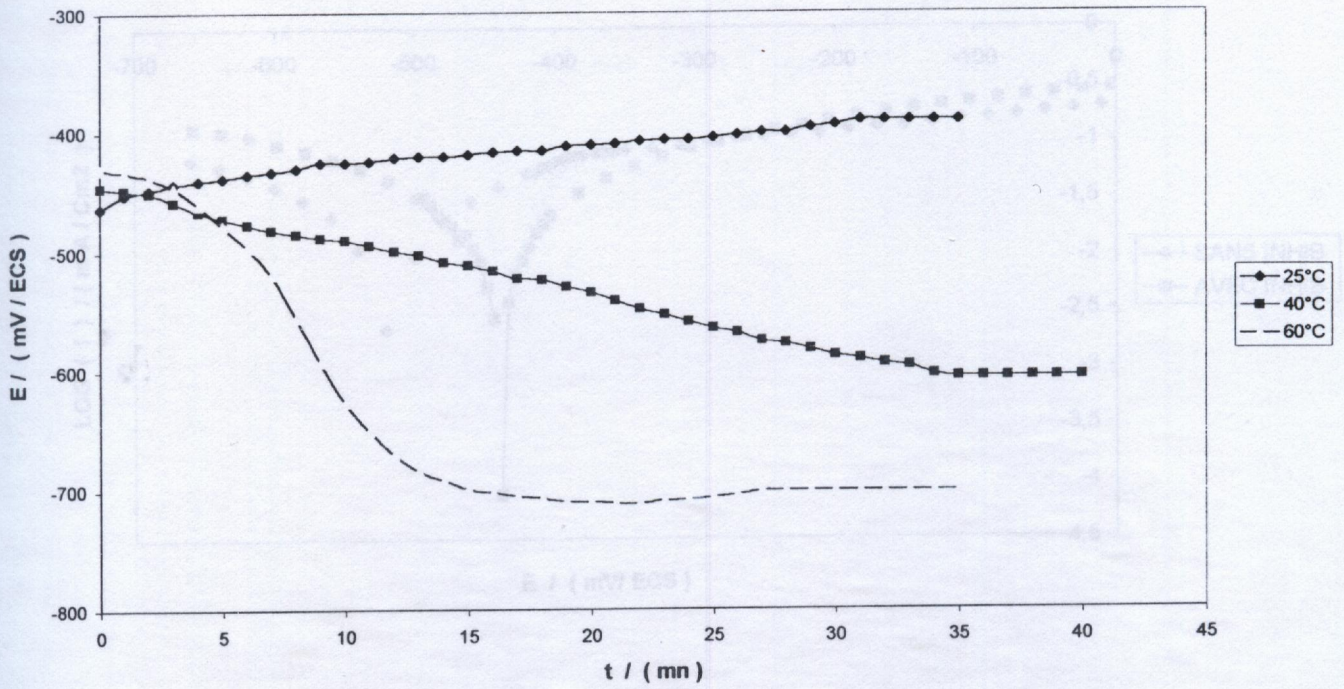
• La valeur de  $R_p$  pour le processus sans inhibiteur est déduite de la droite représentée par la Fig-43- à 25 ° C .

- L'équation de la droite de la résistance de polarisation est donnée par :

$$E = 569.79 (I) - 676.5$$



**FIG - 38 -  $E = F(t)$  pH = 4 sans inhibiteur à différentes températures**



**FIG - 39 -  $E = F(t)$  pH = 4 avec inhibiteur à différentes températures**

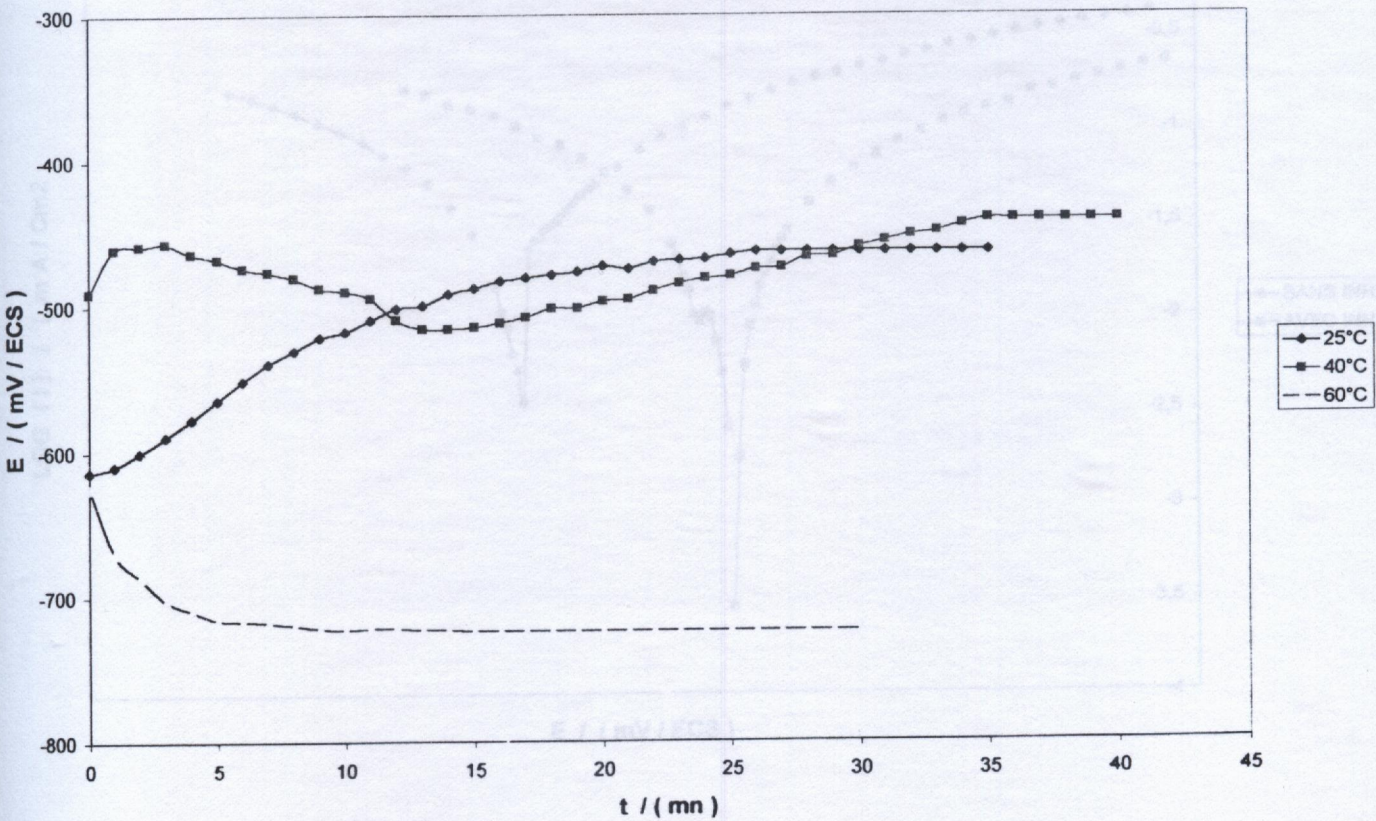
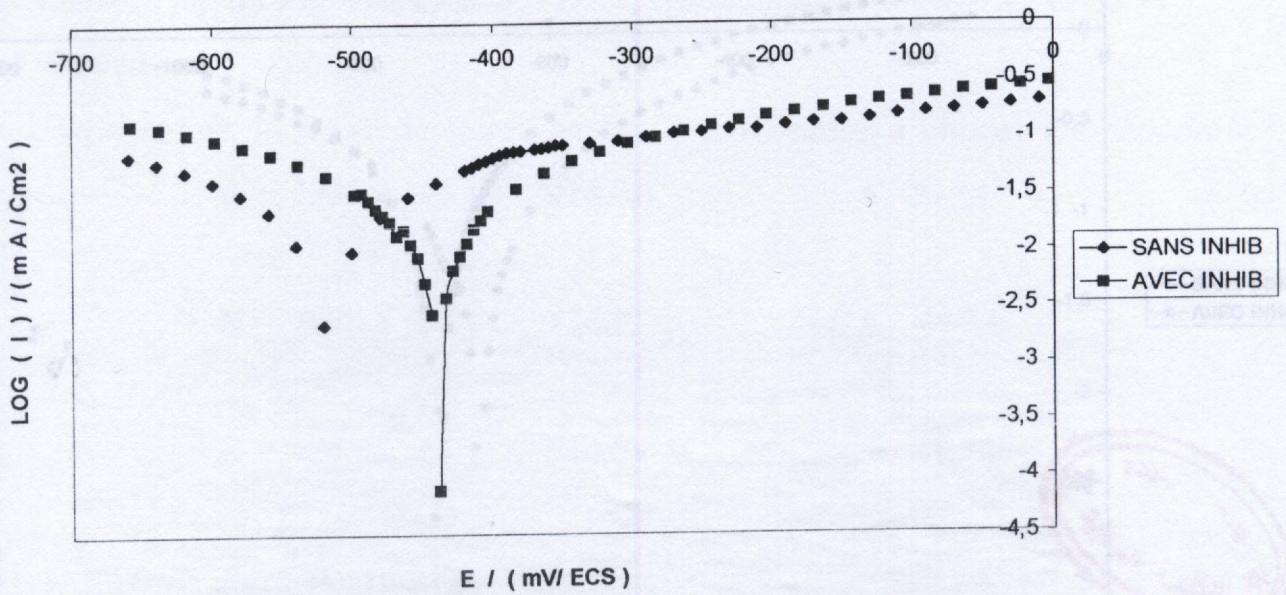


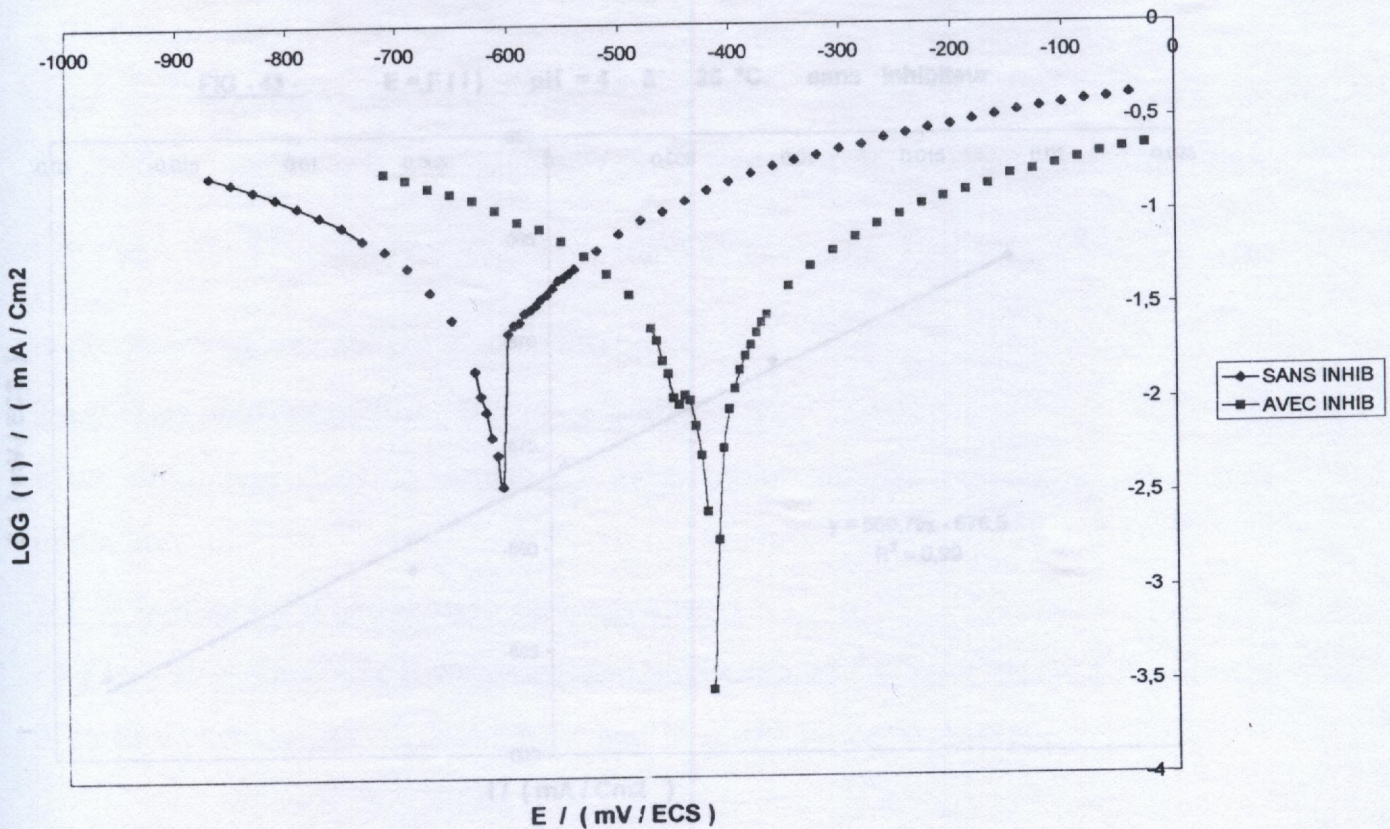


FIG - 40 - Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=4 et à 25°C, sans et avec inhibiteur

**FIG - 40 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=4 et à 25°C, sans et avec inhibiteur

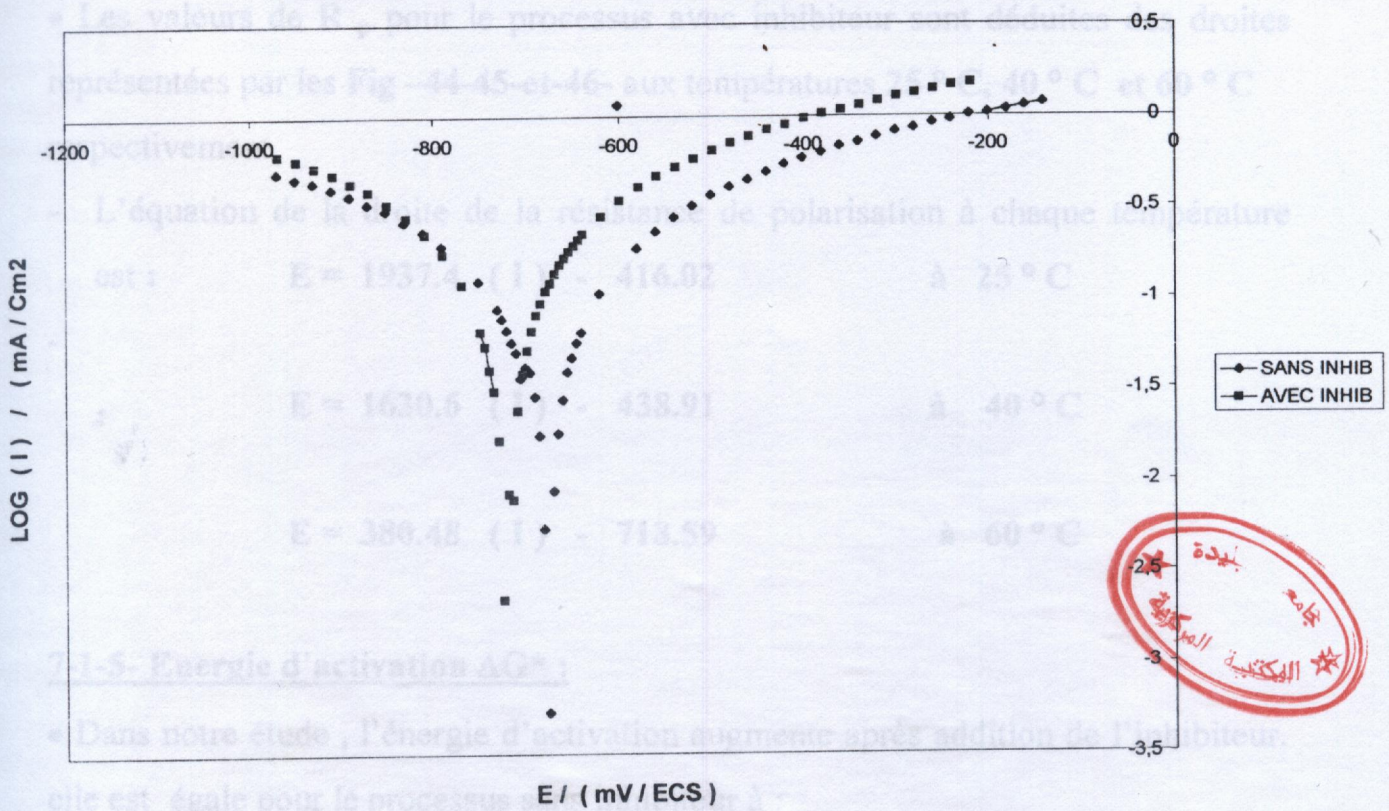


**FIG - 41 -** Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=4 et à 40°C, sans et avec inhibiteur

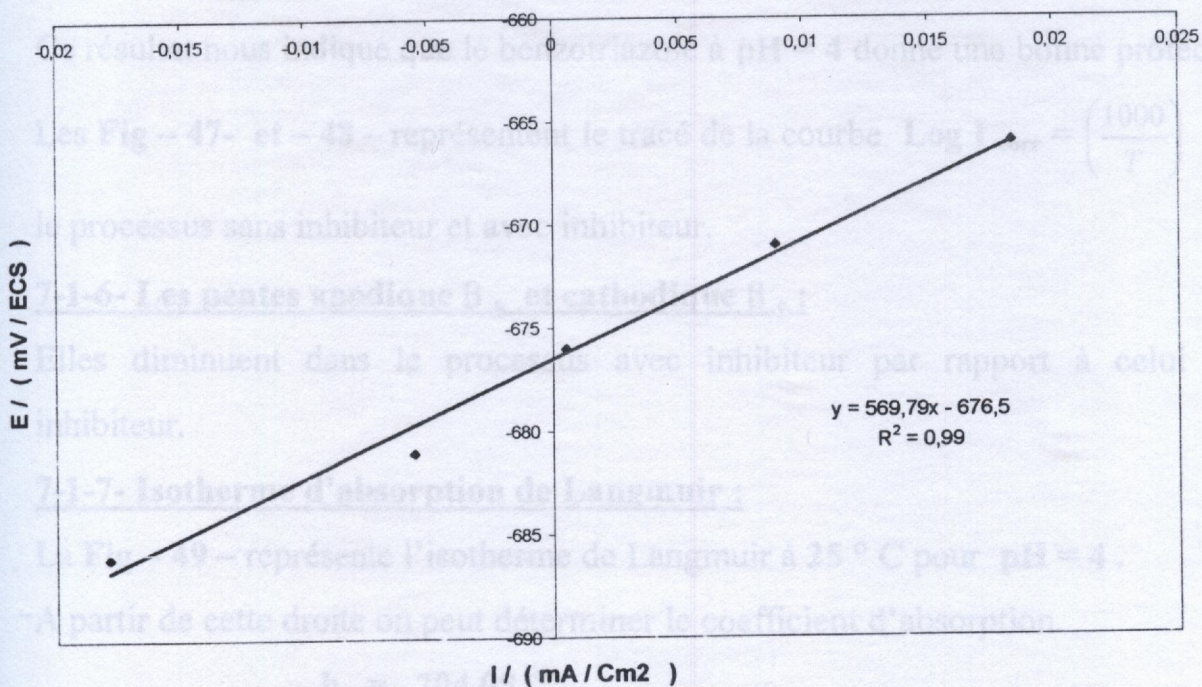




**FIG - 42 - Courbes globales de polarisation de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=4 et à 60 °C , sans et avec inhibiteur**



**FIG - 43 - E = F ( I ) pH = 4 à 25 °C sans inhibiteur**





- Les valeurs de  $R_p$  pour le processus avec inhibiteur sont déduites des droites représentées par les Fig –44-45-et-46- aux températures 25 ° C, 40 ° C et 60 ° C respectivement.

- L'équation de la droite de la résistance de polarisation à chaque température

est :

$$E = 1937.4 (I) - 416.02 \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

$$E = 1630.6 (I) - 438.91 \quad \text{à } 40^\circ \text{C}$$

$$E = 380.48 (I) - 718.59 \quad \text{à } 60^\circ \text{C}$$

#### 7-1-5- Energie d'activation $\Delta G^*$ :

- Dans notre étude , l'énergie d'activation augmente après addition de l'inhibiteur. elle est égale pour le processus sans inhibiteur à :

$$\Delta G^* = 44.26 \text{ k J / mol}$$

- Pour le processus avec inhibiteur cette valeur augmente et devient égale à :

$$\Delta G^* = 45.70 \text{ k J / mol}$$

Ce résultat nous indique que le benzotriazole à  $\text{pH} = 4$  donne une bonne protection.

Les Fig – 47- et – 48 – représentent le tracé de la courbe  $\text{Log } I_{\text{corr}} = \left( \frac{1000}{T} \right)$  pour

le processus sans inhibiteur et avec inhibiteur.

#### 7-1-6- Les pentes anodique $\beta_a$ et cathodique $\beta_c$ :

Elles diminuent dans le processus avec inhibiteur par rapport à celui sans inhibiteur.

#### 7-1-7- Isotherme d'absorption de Langmuir :

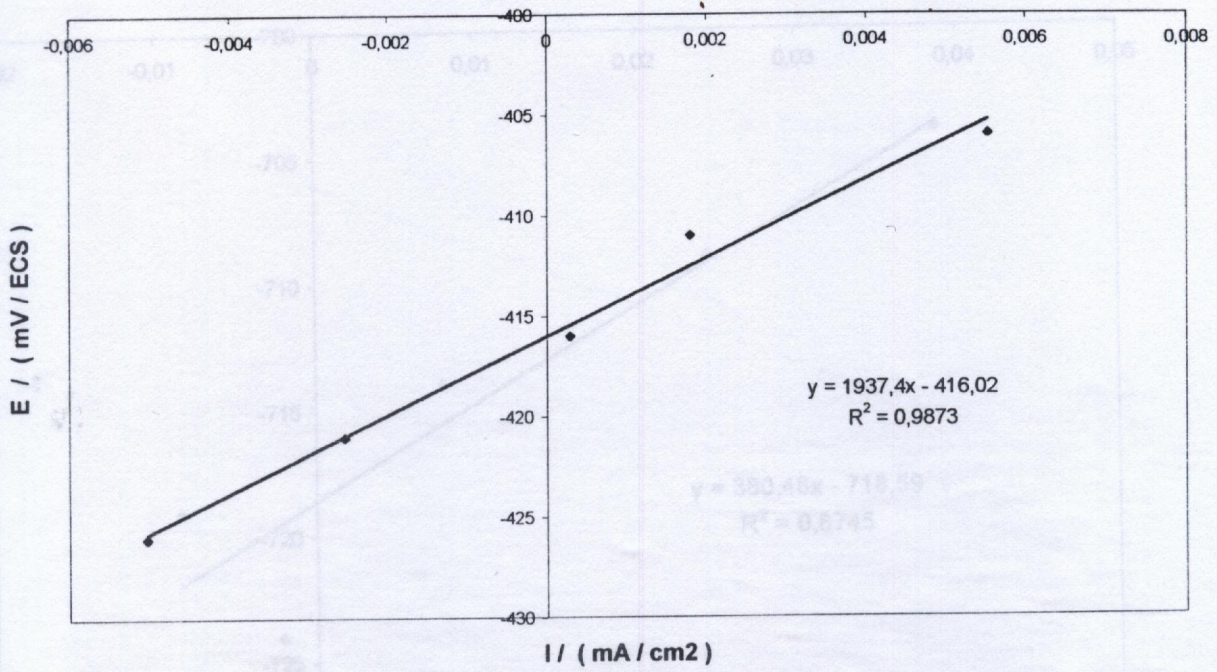
La Fig – 49 – représente l'isotherme de Langmuir à 25 ° C pour  $\text{pH} = 4$  .

A partir de cette droite on peut déterminer le coefficient d'absorption.

$$b = 204.08$$



**FIG - 44 -**  $E = F(I)$  pH = 4 à 25 °C avec inhibiteur



**FIG - 45 -**  $E = F(I)$  pH = 4 à 40 °C avec inhibiteur

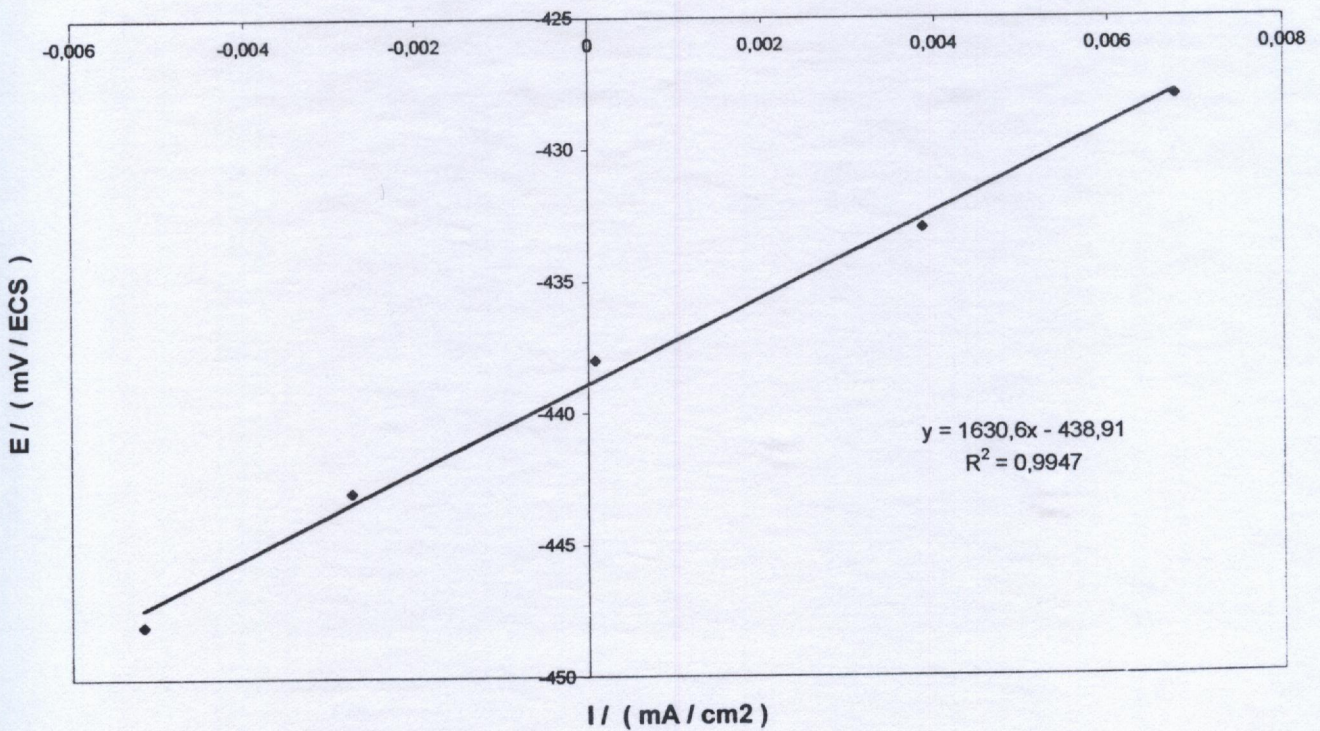




FIG - 46 -

$E = F(I)$  pH = 4 à 60 °C avec inhibiteur

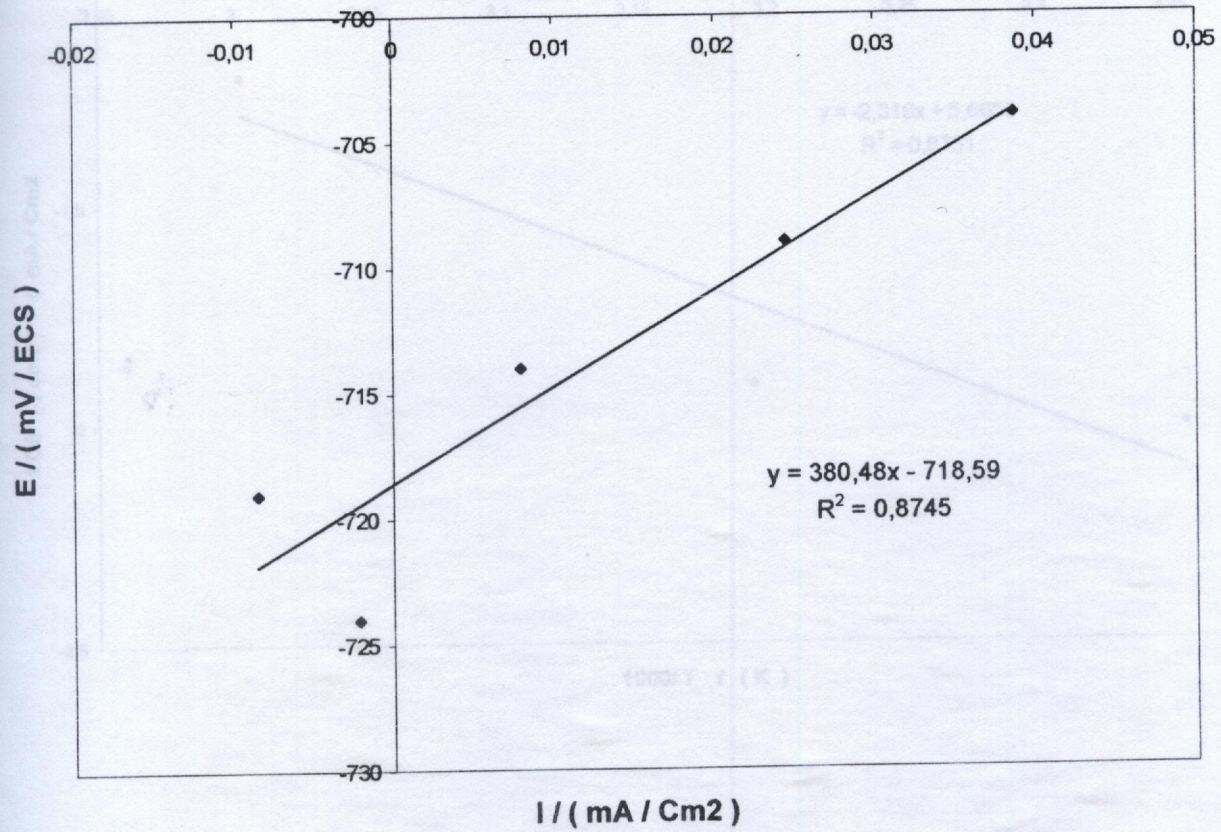
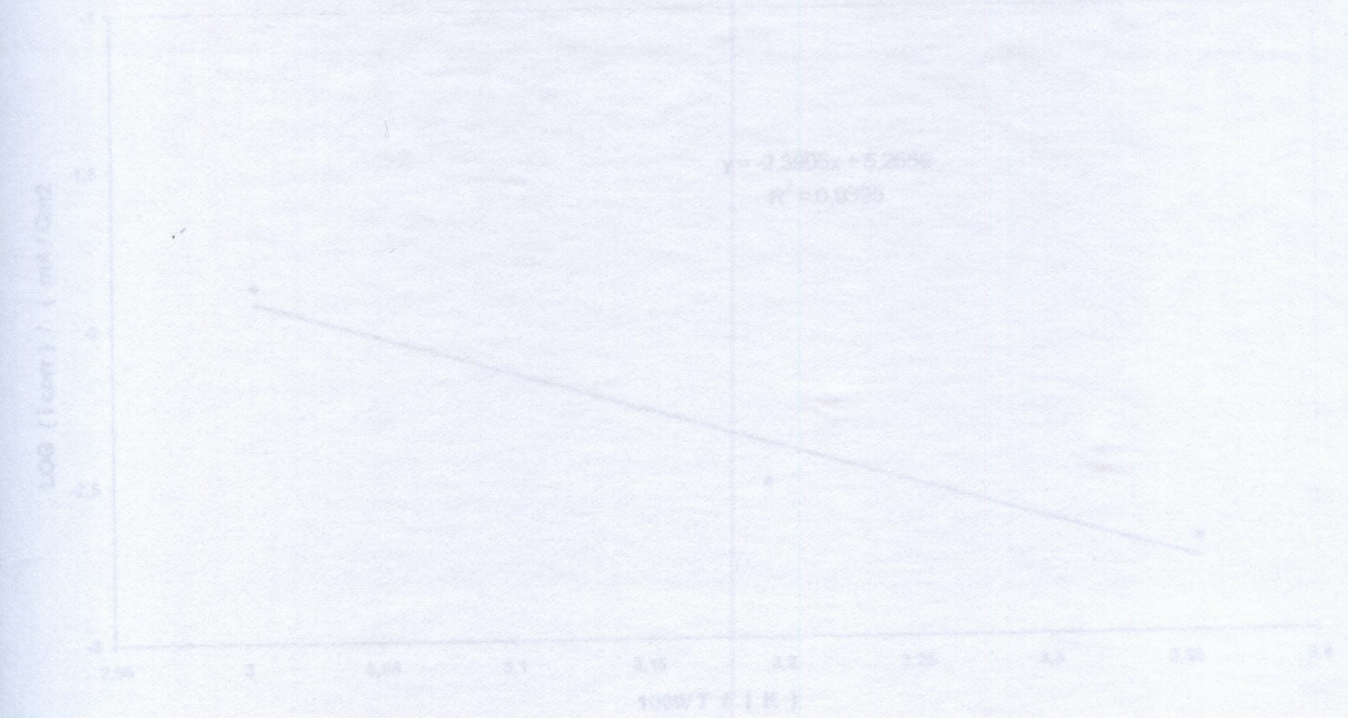


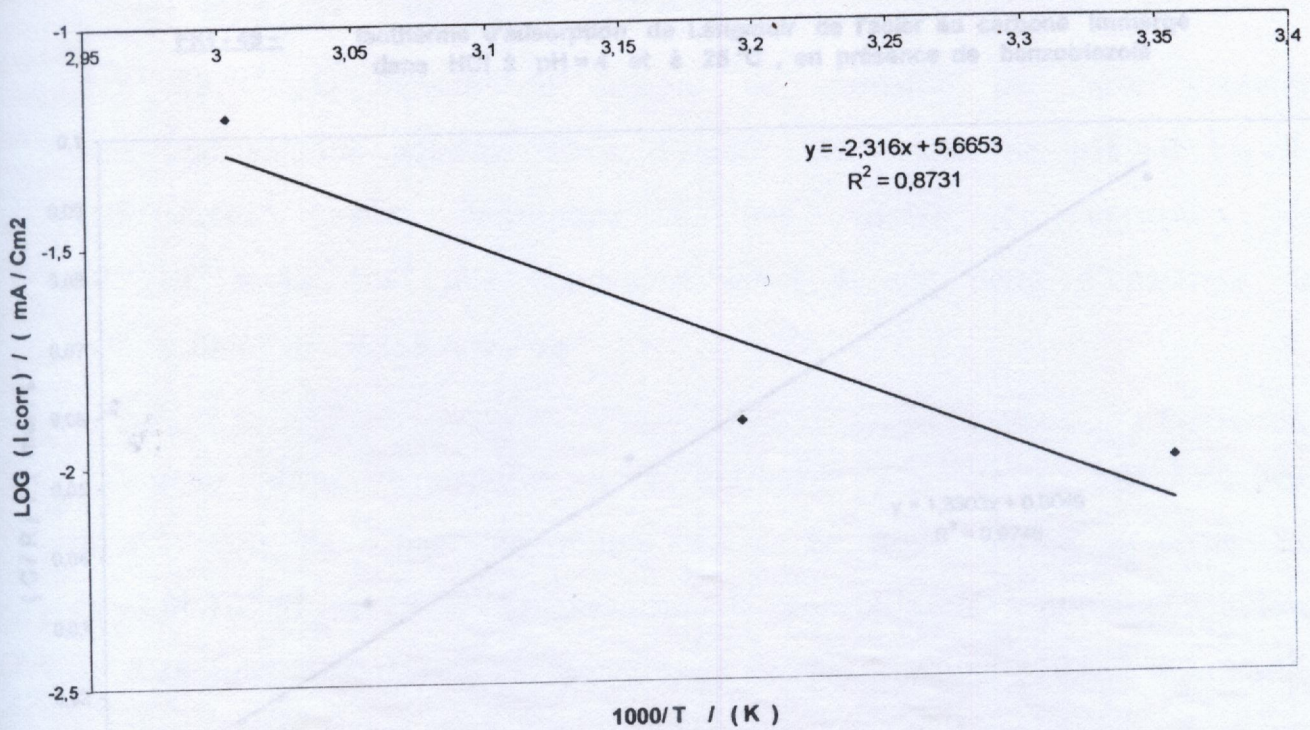
FIG - 48 -

$\log(i_{corr}) = F(1000/T)$  pH = 4 avec inhibiteur





**FIG - 47 -**  $\text{LOG} ( I_{\text{corr}} ) = F ( 1000/T )$  pH = 4 sans inhibiteur



**FIG - 48 -**  $\text{LOG} ( I_{\text{corr}} ) = F ( 1000/T )$  pH = 4 avec inhibiteur

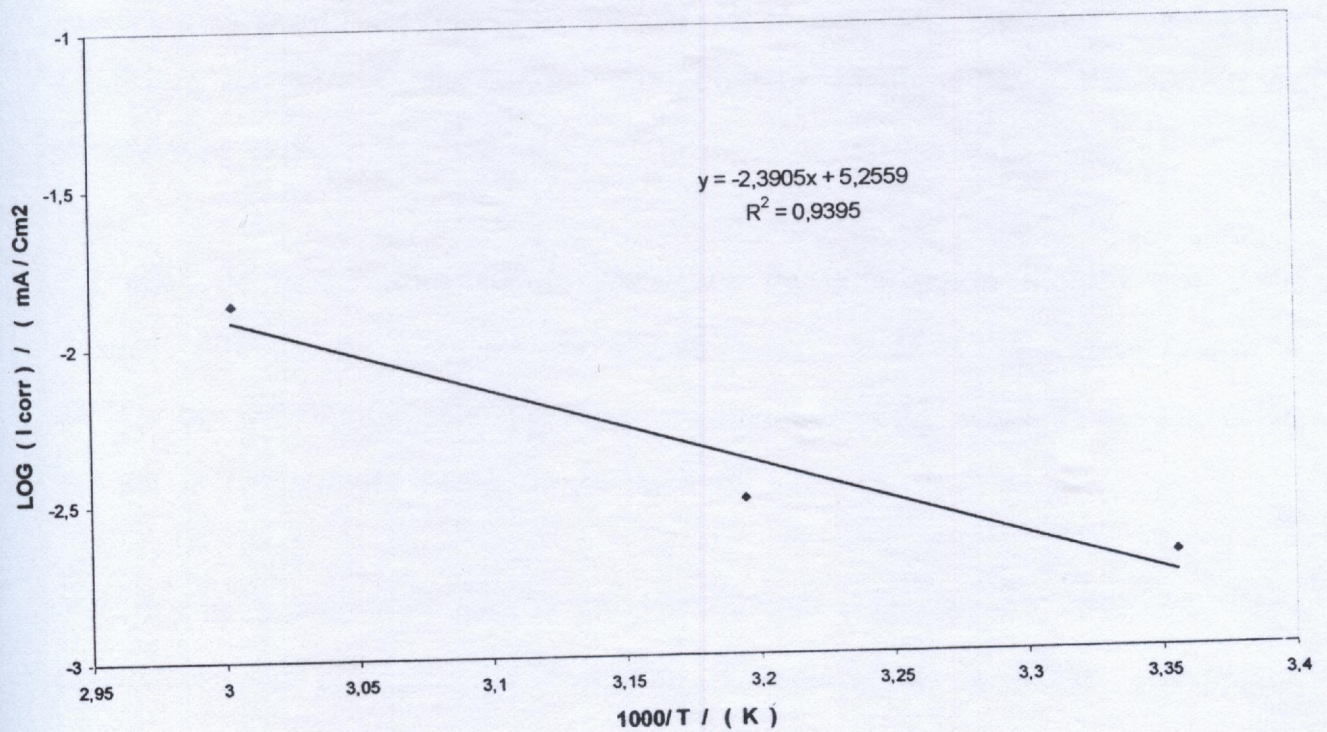
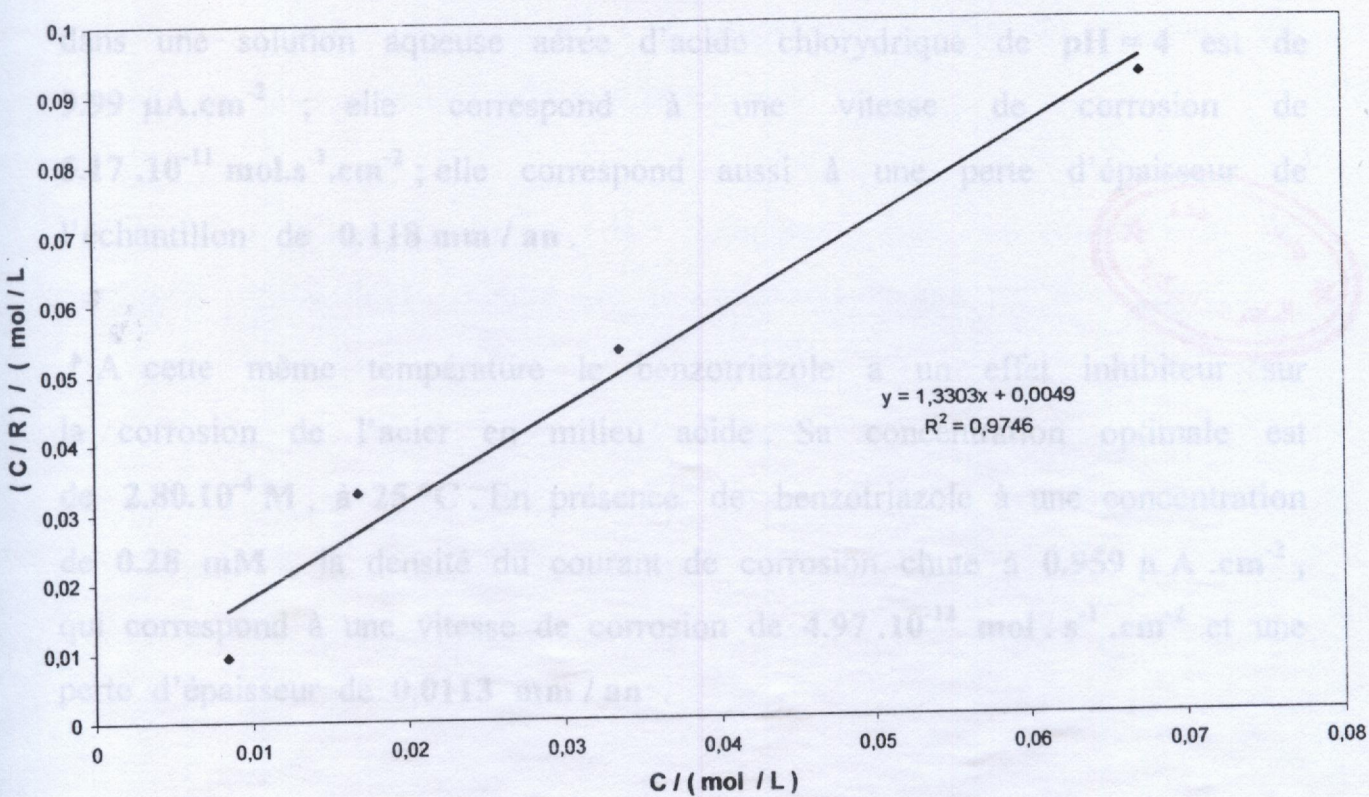




FIG - 49 -

Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone immergé dans HCl à pH=4 et à 25°C, en présence de benzotriazole





## Conclusion de l'étude à pH = 4 .

▸ A 25 °C , la densité du courant de corrosion de l'acier immergé dans une solution aqueuse aérée d'acide chlorhydrique de pH = 4 est de  $9.99 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$  ; elle correspond à une vitesse de corrosion de  $5.17 \cdot 10^{-11} \text{mol}.\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$  ; elle correspond aussi à une perte d'épaisseur de l'échantillon de  $0.118 \text{mm} / \text{an}$  .

▸ A cette même température le benzotriazole a un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide . Sa concentration optimale est de  $2.80 \cdot 10^{-4} \text{M}$  , à 25 °C . En présence de benzotriazole à une concentration de  $0.28 \text{mM}$  , la densité du courant de corrosion chute à  $0.959 \mu\text{A} .\text{cm}^{-2}$  , qui correspond à une vitesse de corrosion de  $4.97 \cdot 10^{-12} \text{mol} . \text{s}^{-1} .\text{cm}^{-2}$  et une perte d'épaisseur de  $0.0113 \text{mm} / \text{an}$  .

▸ En presence du benzotriazole , le potentiel de corrosion se deplace vers des valeurs plus positives ; cela nous permet de classer cette molécule , dans les conditions de notre étude , comme un inhibiteur anodique , dans l'intervalle de température exploré .

▸ L'effet de température sur la résistance de polarisation montre que cette dernière diminue en moyenne de  $972.06 \Omega.\text{cm}^2$  à 25 °C à  $166.00 \Omega.\text{cm}^2$  à 60 °C , ce qui s'interprète par une augmentation du courant de corrosion lorsque la température passe de 25 °C à 60°C .

▸ L'effet de température permet aussi d'accéder à la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion . L'exploration de la loi d'arrhénius



nous a permis de démontrer que la variation d'énergie libre d'activation du processus de corrosion en présence de la concentration optimale du benzotriazole ( $\Delta G^* = 45.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est supérieure à celle du processus en absence de benzotriazole ( $\Delta G^* = 44.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

L'obtention d'une isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation proche de 1, montre que le benzotriazole agit par adsorption.

Combattre la corrosion implique de connaître les méthodes préventives liées à ses

Parmi les multiples méthodes de lutte contre ce fléau, notre étude s'est basée sur l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part dans la protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Chaque cas de corrosion demeure cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les conséquences de dégradation dues à la corrosion, car celle-ci dépend de nombreux facteurs qui sont variables suivant les circonstances.

Le tracé des courbes globales de polarisation associé aux droites de résistance de polarisation, nous ont permis de tirer certaines conclusions importantes quant au



## CONCLUSION GENERALE

Combattre la corrosion implique de connaître les méthodes préventives liées à ses diverses manifestations.

L'examen attentif d'un problème spécifique de corrosion pourra conduire à diverses solutions, mais les critères de choix appropriés à sa résolution consisteront à l'optimiser. Les méthodes de lutttes sont nombreuses, mais dans tous les cas une étude préalable des conditions d'environnement permettra de déterminer le type de protection à mettre en œuvre, et si l'étude est complète, de limiter les coûts de maintenance, et d'augmenter la durée de vie des équipements. La lutte contre la corrosion doit intégrer à ses dimensions scientifiques, techniques et économiques, le bon choix de matériau, le bon système de maintenance. Tous peuvent être coûteux, mais à long terme ils révéleront la rentabilité de l'investissement.

Parmi les multiples méthodes de lutte contre ce fléau, notre étude s'est basée sur l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part dans la protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en oeuvre, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Chaque cas de corrosion demeure cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les conséquences de dégradation due à la corrosion, car celle-ci dépend de nombreux facteurs qui sont variables suivant les circonstances.

Le tracé des courbes globales de polarisation associé aux droites de résistance de polarisation, nous ont permis de tirer certaines conclusions importantes quant au



comportement d'un acier au carbone, en milieu acide aéré et des conséquences de l'utilisation d'un inhibiteur sur l'atténuation de la dégradation de celui-ci.

Il en ressort de cette étude que l'inhibiteur utilisé, le benzotriazole, ne peut donner d'effet que lorsqu'il est en milieu fortement acide, nous avons donc constaté que celui-ci ne peut plus se dissoudre dans des solutions de  $\text{pH} = 4$ . A ce même  $\text{pH}$  une agitation est nécessaire pour accélérer le processus de dissolution.

L'atteinte d'une inhibition optimum demande cependant un travail minutieux, car cette concentration optimale est le but de la recherche qui constitue le point de départ pour l'étude de l'influence de l'inhibiteur utilisé à différents  $\text{pH}$  et à différentes températures.

Après une étude potentiostatique et une série de tracés des courbes de polarisation, la concentration choisie s'est avérée optimale après addition de :

⇒ **1 mL** de solution inhibitrice soit une concentration optimale de **5.41 mM** pour  $\text{pH} = 1$ , le taux d'efficacité est de **92.56 %**.

La vitesse de corrosion passe de  $4.70 \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour le processus sans inhibiteur à  $3.49 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour le processus avec inhibiteur. Et une perte d'épaisseur allant de **10.61 mm/an** à **0.8 mm/an**. Une variation d'énergie d'activation passant de **34 kJ/mol** à **42.5 kJ/mol**.

⇒ **2.8 mL** de solution inhibitrice soit une concentration de **14.3 mM** pour  $\text{pH} = 2.5$ , le taux d'efficacité est de **98.88%**.

La vitesse de corrosion passe de  $4.46 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour le processus sans inhibiteur à  $4.97 \cdot 10^{-12} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour le processus avec inhibiteur. Et une perte d'épaisseur allant de **1 mm/an** à **0.0113 mm/an**. Une variation d'énergie d'activation passant de **11.35 kJ/mol** à **19.70 kJ/mol**.



→ **0.05 mL** de solution inhibitrice soit une concentration de **0.28 mM** pour **pH = 4**, le taux d'efficacité est de **90.31%**.

La vitesse de corrosion passe de  **$5.17.10^{-11} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$**  pour le processus sans inhibiteur à  **$4.97.10^{-12} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$**  pour le processus avec inhibiteur. Et une perte d'épaisseur allant de **0.118 mm/an** à **0.0113 mm/an**.

Une variation d'énergie d'activation passant de **44.26 kJ/mol** à **45.70 kJ/mol**.

L'étude de l'influence de la température sur le comportement de notre acier au carbone, nous a permis de déterminer la gamme de température pour laquelle une meilleure inhibition est acquise.

Dans notre étude nous avons conclu que pour :

- **pH = 1** l'inhibiteur est favorable à une température allant de **30°** à **40°C**.
- **pH = 2.5** la protection est meilleure à une température de **40°C**.
- **pH = 4** l'efficacité de l'inhibiteur a été satisfaisante à une température de **40°C** aussi.

Pour conclure il est clair qu'on peut dire que l'utilisation du benzotriazole comme inhibiteur de corrosion de notre acier au carbone en milieu acide aéré à donner des résultats satisfaisants. Cet inhibiteur a agi par adsorption. Les droites de l'isotherme de Langmuir l'ont parfaitement démontré.

Cependant certains points n'ont pas été étudiés, tel que le mécanisme détaillé d'action de l'inhibiteur. Enfin il serait intéressant de compléter ce travail par l'application d'autres méthodes électrochimiques ainsi que par des méthodes d'analyse de surface poussées pour la caractérisation des films inhibiteurs formé sur la surface de l'électrode d'acier, et de mieux saisir le comportement de celle-ci en milieu acide aéré et en présence d'inhibiteur.



## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] Z. CHOIRA ET M. BENDJABELAH  
« P F E . E M P 2001 »
- [ 1a ] S. AUDISIO ET H. MAZILE  
« Technique de l'eau et l'assainissement » a  
juin – juillet – Août – Septembre 1977
- [ 2 ] A. BENCHETTARA  
« Thèse de doctorat d'état » 2001 U.S.T.H.B
- [ 3 ] H. HELMOLTZ, Ann . Physik, 1853, 89, 211  
Ann . Physik, 1879, 7, 337
- [ 4 ] M. GOUY, Compt. Rend, 1909, 149, 654  
J. Physik et Radium, 1910, 9, 457
- [ 5 ] D.L. CHAPMAN, Phyl. Mag, 1913, 25, 475
- [ 6 ] P. DELAHAY, « Double Layer and Electrode Kinetics »  
Wiley- Interscience 1965
- [ 7 ] O. STERN, Z, Electrochem, 1924, 30, 508
- [ 8 ] BESSON. J. et GUITTON. J  
« Manipulations d'électrochimie »  
Masson et Cie 1972
- [ 9 ] RAMEAU. J. J « Corrosion et protection des métaux »  
Ecole d'été du C.N.R.S  
Les Houches ( 26 Septembre – 4 – Octobre – 1981 )



- [ 10 ] A. J. BARD ; L. R. FAULKNER.  
« Electrochemical methods, Fundamentals and applications »  
John Wiley & Sons, New York, 1980
- [ 11 ] O.KUBASCHEWSKI et B. E. HOPKINS  
« Oxydation of metals and alloys » 1, Auful verlag Butterwoths 1953
- [ 12 ] J. BERNARD ; A. MICHEL ; J. PHILIBERT ; J. TALBOT.  
« Métallurgie générale » partie corrosion ( 1969 )
- [ 13 ] B. SUTTER. « la corrosion, différentes formes, prévention »  
Les conférences du C.E.T.I.M
- [ 14 ] JEAN LOUIS CROLET et GERARD BERANGER  
« Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages »  
Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques.
- [ 15 ] M. G FONTANA ; N. D. GREEN  
« Corrosion Engineering » MC. GRAW HILL CO . N.Y. 1967
- [ 16 ] SYLVAIN AUDISIO, HENRI MAZILLE, JEAN PIERRE MILLET,  
CHISTIANE SENIKI , PIERRE EICHNER, ALAIN FERAT et  
GERARD ROBERT .  
« La corrosion dans l'industrie chimique » U. I . C – I. N.S.A – Lyon
- [ 17 ] M<sup>me</sup> CHANTAL COMPERE et M. LIONEL LEMOINE  
« Cas de corrosion marine, d'alliage métallique »  
I. FERMER, laboratoire matériaux marins, les conférences du C.E.T.I.M
- [ 18 ] JEAN LOUIS CROLET  
« Métaux et alliages passivables, règle de choix et emploi type »  
Techniques de l'ingénieur, Traité métallurgique.
- [ 19 ] H. H. HULIG «Corrosion and corrosion control »  
J. Wiley et Sons, 2<sup>ème</sup> édition 1971 p.75



- [ 20 ] G. V. AKIMOV. « Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux » édition Dunod 1957
- [ 21 ] A. HACHE . « La corrosion des métaux » Presses universitaires de France . Paris 1959
- [ 22 ] J. TALBOT. « Métallurgie générale » 3<sup>ème</sup> partie . édition Masson 1969
- [ 23 ] M<sup>me</sup> CHRISTIANE SENICKI  
« Etude de la corrosion humide et de la protection contre cette corrosion à partir de méthodes électrochimiques » I.N.S.A
- [ 24 ] M<sup>elle</sup> MAHTOUT LEILA « Thèse de magistère. U.S.T.H.B » 1993
- [ 25 ] GERARD BERANGER, GUY HENRI, GERMAN SANZ.  
« le livre de l'acier » avec le concours de Sollac groupe union salicor  
Lavoisier
- [ 26 ] L. L. SHREIR, PHD, FRIC, FIM, F. L. Corr. T . FIMF  
corrosion. V 1 « Metal / Environment Reactions »  
Head of department of metallurgy and materials, city of London polytechnic  
Newnes- Butterwoths- London – Boston.
- [ 27 ] TAFEL. J. Z. phisik. Chem ( D ) – 50- 1904 –p 641
- [ 28 ] KEDDAM. M « Etude critique des métaux d'essai de la corrosion, corrosion et protection des métaux », école d'été du C.N.R.S .  
Les Houches ( 26 Septembre- 4-October 1981 ) Volume 2.
- [ 29 ] EPELBOIN- I, GABRIELLI. C , KEDDAM. M, TAKENOUTI. H  
« Alternative current impedance applied to corrosion studies and corrosion »  
A.S.F.M- S.T.P –727- p 150 à 166. Edité par F. Mansfield et V. Bertocci  
Philadelphie 1981
- [ 30 ] STERN, GEARY ,Journal of electrochem Soc, vol 104 p 56 – 63 - 1975





- [ 31 ] C.FIAUD « Les inhibiteurs de corrosion » , Technologie de l'ingénieur traité de métallurgie 1991
- [ 32 ] E. E. FOUAD EL- SCHERBINI  
« Sulphamethoxazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 1.M Hcl solution »  
Materials chemestery and physics 61 p- 223- 228 / ( 1999 )
- [ 33 ] S. AUDIOSIO et H. MAZILLE  
« La corrosion et l'eau dans l'industrie »  
Laboratoire de physico- chimie industrielle I.N.S.A
- [ 34 ] M. POURBAIX. « Atlas d'équilibre électrochimique à 25 °c »  
Gauthiers- Villars ( Paris ) 1963
- [ 35 ] G. POIRIER . Cours post universitaire C.E.L.C.C  
« Eléments sur la théorie des eaux –agressivité et corrosivité » Paris.
- [ 36 ] L. BOUSSEL MIL- GAMMAR « Thèse de doctorat d'état »  
Faculté des sciences de Tunis 1995.
- [ 37 ] M.G. FONTANA. Corrosion Nace volume –27- n° 4 – Avril 1971
- [ 38 ] T. P HOAR . Rapport cité par la revue anticorrosion ; Août 1972  
( Educationnal – service ) « Methods and materials »
- [ 39 ] G. WRANGLEN ; » An introduction to corrosion and protection of metals »  
institute for metals kydd Stockholm 1972
- [ 40 ] CHRISTIAN FIAUD , « Les inhibiteurs de corrosion »  
Laboratoire de corrosion de l'école nationale supérieure de chimie de Paris.  
Technique de l'ingénieur. Traité métallurgique.
- [ 41 ] HEITZ. E. « Monitoring corrosion inhibition in practise » 4<sup>ème</sup> symposium  
européen sur les inhibiteurs de corrosion Ferrare 1975
- [ 42 ] LORENZ. W. J. Nace 89. Paper 135 April 1989



- [ 43 ] M. P. SORIAGA. Nace 90 Paper 300 April 1990
- [ 44 ] R. H. HAUSSLER, « Corrosion inhibition in the presence of corrosion product Layers » 6<sup>ème</sup> Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion Ferrare 1985.
- [ 45 ] DABOSI. I, DESLOUIS. C, DUPRAT. M et KEDDAM. M  
« Corrosion inhibitions study of a carbon steel in neutral chloride solution by impedance »  
Technique. J. Electrochem. Soc . 1983 -1304 p 761
- [ 46 ] SCHMITT. G « Application of inhibitors for acid media »  
Britt. corr. J. 1984 , 19, 4 , 165
- [ 47 ] FAROULIS ( Z.A ) , « Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry ». Werk. U. Korrosion 1982 3, 121.
- [ 48 ] BARDASZ ( E.A ) . « corrosion control in petrochemical industry »  
6<sup>ème</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare 1985 p 1331
- [ 49 ] INCORVIA ( M. J ) et CONTARINI ( S ) , « -X- ray photoelectron spectroscopy studies of metal / inhibitor , systems , structure and bonding of the ion / amine interface » J. Electrochem Soc. 1989. 1369 . p 2493
- [ 50 ] SAURBIER. K. , MENDORF. V , SCHULTZE. J. W , GEKE. J , PENNINGER. J et ROBMAIER. H , corrosion science vol 33. n° 9. 1992  
pp 1335- 1369
- [ 51 ] ROZENFELD ( I. L ) , « Corrosion inhibitors » , MC GRAW-HILL 1981
- [ 52 ] NATHAN ( C. C ) , « Corrosion inhibitors » , Nace 1973
- [ 53 ] MERCER ( A. D ) , « Testing technique in corrosion inhibition »  
6<sup>ème</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion,  
Ferrare 1985 p 729.



- [ 54 ] CARPANI. A, EPELBOIN. I, MOREL. P et TAKENOUTI. H  
 « Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion », 4<sup>ème</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare 1975 p 517.
- [ 55 ] L. ANTROPOV, Corrosion science ( Pergamon, Press. L.T. D )  
 Printed in Great Britain 7, 607, 620 / 1967
- [ 56 ] HACKERMAN and MAKRIDES, ind and Eng . chemical . U.S.A  
 4-6- 523 , 1954
- [ 57 ] R. C . AYERS Jr and N. HACKERMAN, Journal of the Electrochem. Soc,  
 110 - 6 , 503 – 513 / 1963
- [ 58 ] METWALLY ABDALLAH «Corrosion Kinetics of carbon steel in Hcl solution and the effect of some ethoxylated fatty amines as corrosion inhibitors » , Annali- di – chemica 84 –1994 by societa chimica italiana p 530
- [ 59 ] M. NEZZAR-KEBAILI et A. BENCHETTARA << Etude comparative de l'efficacité du benzotriazole et des ions molybdates sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu HCL aéré >> DEUA USTHB 2002
- [ 60 ] F. HANNA, G. M. SHERBINI and Y. BARAKAT, Proc 10 th int . cong.  
 On « Metallic corrosion » . Madras , November 1987 CECRI KARAIKUDI,  
 vol 3. 2771.
- [ 61 ] I.H . OMAR, G. TRABENELLI and F. ZUCCHI. Proc 10 th int. cong  
 On « Metallic corrosion » . Madras , November 1987 CECRI KARAIKUDI,  
 vol 3. 2723.





[54] CARPANI A, EPELBOIN J, MOREL P et TAKENOUTI H  
« Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de  
corrosion », 4<sup>ème</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion,  
Fenice 1972, p 217.

[55] L. ANTROPV, Corrosion science ( Pergamon, Press, L.T.D )  
Printed in Great Britain, 7, 607, 620 \ 1967

[56] HACKERMAN and MAKRIDES, Ind and Eng. chemical, U.S.A.  
4-6-523, 1954

[57] R. C. AYERS Jr and N. HACKERMAN, Journal of the Electrochem. Soc.  
110-6, 502-513 \ 1963

[58] METWALLY ABDALLAH « Corrosion Kinetics of carbon steel in HCl  
solution and the effect of some ethoxylated fatty amines as corrosion  
inhibitors », Annali di - chimica by Società chimica italiana p 230

[59] M. NEZAR KEBAILI « Etude comparative  
de l'efficacité du benzotriazole  
d'un acier au carbone »  
DEVA USTHB 2002

[60] F. HANNA, G. M. SHEBBINI and Y. BARAKAT, Proc 10 th int. cong.  
On « Metallic corrosion », Madras, November 1987, CECRI, KARAIKUDI,  
vol 3, 2371.

[61] J. H. OMAR, G. TRABANELLI and F. ZUCCHI, Proc 10 th int. cong.  
On « Metallic corrosion », Madras, November 1987, CECRI, KARAIKUDI,  
vol 3, 2323.

1874

رقم الجرد

تم الفاتورة

28 - 10 - 02

التاريخ

Ychi iel  
الأصل

