

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

UNIVERSITE SAAD-DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master
En ***TECHNOLOGIE DES MATERIAUX***

THEME

***Emploi de l'histidine, un produit ami de
l'environnement, contre la corrosion d'un
acier au carbone en milieu NaCl 3%.***

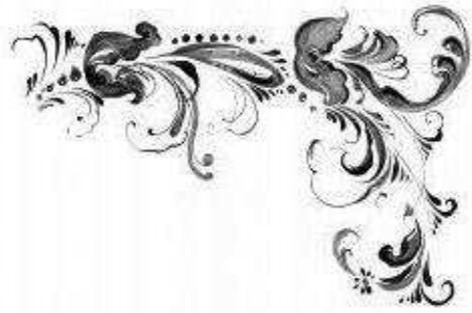
Etudiée par :

-M^{elle} : SOUDAKI KHADIDJA

Devant le jury composé de :

- Pr. A .KHELIFAPrésident
- Dr. L.TOUAFRIRapporteur
- Dr .CHERIET Examineur
- M^{me} .ALLAL..... Examinatrice

Promotion 2010 /2011



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

à ma mère

à mon père

à toute ma famille, surtout maria mariem

à tout mes amies.

khadidja





Remerciements

Au terme de ce mémoire je tiens à remercier, en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier vivement mon promoteur Mr. L. Touafri, pour ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent au président ainsi que les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je n'oublie pas certainement à remercier tout le personnel du laboratoire de génie des procédés du centre universitaire de Khemis-Miliana pour son soutien moral et matériel.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé pour mettre à terme ce travail

Soudaki khadidja



ملخص

يقاس تأثير مثبطات الاحماض الأمينية ، ولا سيما الهيستيدين ، وهو صديق للبيئة في تأكل الفولاذ الكربوني EN10209

DC04EK في وسط مالح (كلوريد الصوديوم 3 %) ، باستخدام تقنيات قياس الكتلة والكهروكيميائية.

قياس الكتلة يظهر أن خصائص مثبط الهيستيدين مهمة على الرغم من عدائية الوسط (كلوريد الصوديوم) ضد الفولاذ. في هذا

المعنى فعالية التثبيط تتجاوز 70% و التي تحصلنا عليها بعد يوم واحد من الغمر و من أجل تركيز أقل من 10 ppm .

هذه النتائج تتوافق مع تلك التي تحصلنا عليها بواسطة التقنية الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية : الهيستيدين ؛ تثبيط التآكل ؛ الفولاذ اللين ؛ الوسط المالح ؛ ضياع الكتلة .

Résumé

L'effet inhibiteur de certains acides aminés, particulièrement l'histidine, un produit ami de l'environnement, sur la corrosion d'un acier au carbone EN10209 , DC04EK dans un milieu salin de NaCl 3%, est recherché par des techniques gravimétriques et électrochimiques.

Les mesures par gravimétrie montrent que l'histidine possède des propriétés inhibitrices intéressantes malgré l'hostilité du milieu (NaCl %) contre l'acier. Dans ce sens, une efficacité d'inhibition qui dépasse 70 % est obtenue après une journée d'immersion et pour une concentration inférieure ou égale 10 ppm.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la technique potentiodynamique.

Mots clés : *Histidine ; Inhibition de corrosion ; Acier au carbone; milieu salin ; gravimétrie*

Abstract

The inhibiting effect of some amino-acids, particularly histidine, "environmentally friendly product", on the corrosion of a carbon steel EN10209, DC04EK in a saline medium of NaCl 3%, are investigated by gravimetric and electrochemical techniques.

The weight loss measurements show interesting inhibiting properties of histidine in spite of the hostility of the medium (NaCl 3%) to steel. Within this framework, an effectiveness of inhibition which exceeds 70% is obtained after one day of immersion and for a concentration lower or equalizes 10 ppm.

These results agree with those obtained by the potentiodynamic technique.

Key words: *Histidine; corrosion inhibition; Carbon steel; saline medium; Weight loss.*

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Corrosion de fer et méthodes de protection

I.1. <i>Notions sur la corrosion des métaux</i>	3
I.1.1. <i>Introduction</i>	3
I.1.2. <i>Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode</i>	3
I.1.3. <i>Corrosion de fer et de l'acier en milieux aqueux</i>	4
I.2. <i>Protection contre la corrosion</i>	9
I.2.1. <i>Prévention par forme adaptée des pièces</i>	10
I.2.2. <i>Protection par un choix judicieux des matériaux</i>	10
I.2.3. <i>Protection cathodique</i>	10
I.2.4. <i>Protection anodique</i>	11
I.2.5. <i>Protection par revêtements</i>	11
I.2.6. <i>Protection par inhibiteur</i>	12
I.2.6.1. <i>Définition</i>	12
I.2.6.2. <i>Conditions d'utilisation</i>	13
I.2.6.3. <i>Fonctions essentielles</i>	13
I.2.6.4. <i>Classement des inhibiteurs de corrosions</i>	13
I.2.6.5. <i>Domaine d'application</i>	14
I.2.6.6. <i>Action des inhibiteurs</i>	16
I.2.6.7. <i>Inhibiteurs amis de l'environnement</i>	17

Chapitre II : Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

II.1. <i>Introduction</i>	24
II.2. <i>Méthode gravimétriques</i>	24

II.3. Méthodes électrochimiques	24
II.3.1. Méthodes stationnaires	25
1. Cinétique d'activation pure	25
2. Cinétique de diffusion pure	27
3. Cinétique mixte d'activation- diffusion.....	28
II.3.2. Méthodes transitoires	30
II.3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique	30
II.4.méthodes d'analyse de surface	31
II.4.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	31
II.4.2. Microscopie	32

Chapitre III : Conditions et techniques opératoires

III.1. Introduction	33
III.2. Préparation des échantillons	33
III. 3. Conditions opératoires	35
III.4. Technique gravimétrique	36
III.5. Technique potentiostatique	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	42
IV.2. Mesures gravimétriques	42
IV.2.1. Sans inhibiteur	42
IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion	42
IV.2.2. Action temporelle de l'inhibiteur	45
IV.2.3. Optimisation de la concentration en inhibiteur	47
IV.2.4. Stabilité de l'inhibiteur dans le temps	49
IV.2.5. Mesure des paramètres de solution	50
IV.3. Mesures électrochimiques	53
IV.3.1. Comportement de l'électrode à l'abandon	53

IV.3.2. Courbes intensité-potentiel (i-E).....	55
IV.3.2.1. Temps d'immersion de 40 min d'immersion.....	56
IV.3.2.2. Temps d'immersion d'un (01) jour	61
Conclusion générale et recommandations.....	62
<i>Références bibliographiques.</i>	

Références bibliographiques

- [1]. **D. LANDOLT**, *corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [2]. *Short introduction and its control, corrosion in the metals and its prevention* National corrosion service, NPL.2003.
- [3]. **L. TOAFRI**. Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Algérie.2010.
- [4]. **G.BERANGER et F.DABOSI** 'corrosion et protection de métaux 'Ecole d'été du CNR ,1980.
- [5]. **SNOEYINK V.L ,and JENKINS D.** *Water chemistry*. New York :John Wiley and Sons(1980).
- [6]. **N. BOUDIEB**. Mémoire de Magistère. Université M'HAMED BOUGUERRA –BOUMERDES,2009
- [7]. **V.N.PUJOL-LUSUEUR**. *Etude de mécanisme d'action du monofluoro phosphate de sodium*. Thèse de Doctorat, Paris 6, PP.10 -24.2004
- [8]. **B. NIMMO, G. HINDS**. *Beginners guide to corrosion*. NPL, February.2003.
- [9]. **H.HAMITOUCHE** 'Etude de l'efficacité inhibitrice de quelque tensioactifs, 'Université de SAAD DAHLAB de BLIDA – Mémoire de Magistère (2005).
- [10]. **J. POURBAIX**, *Atlasse d'équilibre électrochimique à 25 C*, Gauthier-Villards et Cie, Paris (1963).
- [11]. **H.H.UHLIG** *Corrosion et protection* Edition DUNOD p92, Paris (1970).
- [12]. **C. BASALO** *Les canalisations d'eau et de gaz*, Technique et documentation-Lavoisier (1987)
- [13]. **J.M.SERVER ET Z.SZLARSKA, SMILOVSKA**. *Extended Abstrat of the 166th meeting of Electro-chem.- Soc NEW ORLEANS-Louisiana*, p328 (1981).
- [14]. **J. CREU, R. SABOT, P. REFAIT**, *Corrosion et protection des métaux en milieu marin*, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, COR 620 ,(2008)
- [15]. **T.SWAUER, A.BRAND**, *Electrochemical ACTA*, vol 26,1981
- [16]. **Comité des techniciens**, *chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel*, *Corrosion et inhibition des puits et collectes*, éditions technip 1981.
- [17]. **Comité des techniciens** , *chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel*, *Manuel de traitement des eaux d'injection*, éditions technip 1973.
- [18]. **D. PETROCOKINO**, *Protection anodique.Protection cathodique*, *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, COR 1 010, (2008)
- [19]. **N.LEBOZEC**. Thèse de Doctorat. Paris, PP.710,2000.
- [20]. **J.BERER, A.MICHELL, J. PHILIBERT et J.TALBOT**. *Métallurgie générale* ,2^{ème} édition, Ed, MASSON, Paris. PP.389-400.1984
- [21]. **A. ZAGHLOUL, M. TOUATI**. *Dégradation du matériel : action correctives et Préventives* ,1978.
- [22]. **M.FANTANA & N.GREEN.**, «*Corrosion Engineering*», Mc. Graw Hill, 1978.
- [23] **D.NEZAR**, *poly phosphate et chromates dans la solution NaCl*, Mémoire de Magistère, Université de Batna, 2002.
- [24]. **C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère**, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [25]. **G. TrabANELLI, V. Carassiti**, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, NewYork (1970).
- [26]. **S. Bradford**, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [27]. **G.TRABANELLI**, "Corrosion mecanisms, F, Mansfield Zditor, Marcel Dekker, N.Y, p119, 1987.

- [28]. [H.P.LECKIE. And H.H.UHLIG, *J.Electrochem.Soc*, p113, 1262 (1966).
- [29]. CHAPMAN (D. L.). – *Phil. Mag.*, 25, p. 475(1913).
- [30]. N.Hackerman, *langmuir*, 3, 922 (1987)
- [31]. G.Wrangler, *An Introduction to corrosion and protection of metals*, New York, p.173 (1985)
- [32]. E.W.Flick, *Corrosion Inhibitors, An industrial guide, 2e edit.*, Willian Andrew Inc, pp 341 (1993)
- [33]. B.T. Kilbourn, *Cer. Eng. Sci. Proc.* 6, 1331 (1985)
- [34]. M.A. Arenas, A. Conde, J. de Damborenea, *Corros. Sci.* 44, 511 (2002)
- [35]. S. M. El-Sawy, Y. M. Abu-Ayana, F. A. Abdel-Mohdy, *Anti- corros. Meth. Mat.* 48,227 (2001)
- [36]. G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* 46, 387 (2004)
- [37]. H. Ashassi, K. seyvedi , M.R.Madjidi, *App. Surf. Sci.* 225, 176 (2004)
- [38]. A.A Aksut, S.Bilgic, *Corros. Sci.* 33/3, 379 (1992)
- [39]. S.Bilgic, A.A Aksut, *Br. Corr. J.* 28 (1), 59 (1993)
- [40]. G. Moreti, F. Guidi, *Corros. Sci.* 44/9, 1995 (2002)
- [41]. M.S. Abdel Aal, M.S.Morad, Z.A Ahmed, *Ann. Univ. Ferrara Sez, 5(suppl)*, 343 (1995)
- [42]. L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, *J. Eng. App. Sci.*, 3, 9, 688(2008)
- [43]. D.Sabourault, A.M.Bourdeaux, *Biochimie, T1, Bréal, PCEM collection*, (1979)
- [44]. R.C. Bohinski, *Modern concepts in biochemistry*, Allyn and Bacon, Inc., Massachusetts, P.60, (1973)
- [45]. J. H. Weil. *Biochimie structurale. 7eme Edit. Masson*, (1995)
- [46]. K.D. Kopple, *Peptide et Acides aminés. W.A. Benjamin Inc.*, (1967)
- [47]. C. FIAUD, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » *technique de l'ingénieur*, Paris, CORR 660 (2006).
- [48]. M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developements and testing for off shure oil and gas production systems”, *Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion, Paper n° 04422* (2004).
- [49]. S.PAPAVINASAM, “ Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the (TEG253X)” , , *Nace International, Houston, TX, January* (2006).
- [50]. *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, Edited by P. Schweitzer, New York, (1983).
- [51]. B. MEZHOUD, *Mémoire de Magistère, Université de Mentouri –Constantine.2011*
- [52]. W. Rossiter et F. Hamilton, *Physical methods of chemistry*, New-York: John Wiley & sons, (1986)
- [53]. F. Bentiss, *Thèse HDR, Univ. Lille 1, France*, (2006)
- [54]. M. Lebrini, *Thèse de Doctorat, Univ. Lille1, France*, (2005)
- [55]. J. Bard et R.Faulkner "*Electrochimie* ", Edition Masson, Paris, P101, (1983)
- [56]. V. Levich, *Physicochem hydrodynamics*, prentice hall, New Jersey, (1962)
- [57]. P. Boummersbach, *Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France*, (2005)
- [58]. M. Stern et A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 104,56 (1957)
- [59]. B. ASSOULI. *Thèse de Doctorat, Université Ibn Tofail (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon France).N° d'ordre : 021SAL0103.PP.45-54* ,2002.
- [60]. L.MEILUS. *Innovative solution for anticorrosive protection. N°04032.NACE (Houston, Texas) 2004*
- [61]. S.DUVAL, V.SAUVANT-MOYN, F.ROPITAL.EIS : *a power full tool for in-situmonotoring of coating performance .corrosion,N°03381 ,NACE((Houston, Texas)PP.1-3,2003*
- [62]. A. Cornet, J. P. Deville, *Physique et Ingénierie de Surface*, EDP Sciences, 1998.
- [63]. D. David, R. Caplain, *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, Société française de

métallurgie (1988).

- [64]. **J. M. Layet**, *Micro caractérisation de solides*, CNRS (1989).
- [65]. **N. SRISUWAN**. *Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France, (2008).*
- [66]. **D.Sabourault, A.M.Bourdeaux**, *Biochimie, T1, Bréal, PCEM collection, (1979)*
- [67]. **P. BOMMERBAH**. *Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, N° :05ISAL0060.P13-242005.*
- [68]. **İ. Dehri, M. Özcan**, *Mater. Chem. Phys.*, 98, 316 (2006)
- [69]. **M. Roche**. *Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers*, Edit Technip. Paris (1978)
- [70]. **T. Thi Tuyet Mai**. *Thèse de doctorat, Grenoble (1990)*
- [71]. *Corrosion Handbook*. Ed. H. Uhlig and sponsored by Electrochemical Society, ING. New York(1948)
- [72]. **T. Shibata, G. Okamoto, A. Murao et T. Tsuchida** *Trans. Iron and steel Inst. Japan* 9,239 (1969)
- [73]. **A. Bonnel**. *Thèse Docteur - Ingénieur, INP - Toulouse (1981)*

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1:	<i>Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH.....</i>	5
Figure I.2:	<i>Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C.....</i>	7
Figure I.3:	<i>Présentation des revêtements métalliques.....</i>	12
Figure I.4:	<i>Classification des inhibiteurs de corrosion.....</i>	14
Figure I.5:	<i>Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....</i>	15
Figure I.6:	<i>Diagrammes d'Evans, présence d'inhibiteur anodique.....</i>	16
Figure I.7:	<i>Diagrammes d'Evans, présence d'inhibiteur cathodique.....</i>	17
Figure I.8:	<i>Diagrammes d'Evans, présence d'inhibiteur mixte.....</i>	17
Figure I.9:	<i>différentes formes d'un acide aminé suivant la nature du milieu.....</i>	19
Figure I.10:	<i>Formule développée de l'histidine.</i>	22

Chapitre II

Figure II.1:	<i>Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel, pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.</i>	27
Figure II.2:	<i>Représentation schématisée d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure. ($I_{corr} = I_L$)</i>	28
Figure II.3:	<i>Représentation schématisée d'un processus de corrosion sous contrôle mixte (activation - diffusion. ($I_{corr} < I_L$)).</i>	29
Figure II.4:	<i>Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation.....</i>	30

Chapitre III

Figure III.1:	<i>Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC04EK.....</i>	34
Figure III.2:	<i>Préparation des échantillons en acier DC04EK, pour les mesures potentiostatiques.....</i>	34
Figure III.3:	<i>Photo des échantillons dans le bain marie.....</i>	38
Figure III.4:	<i>Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21 utilisé.....</i>	39
Figure III.5:	<i>Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.....</i>	39

Chapitre IV

Figure IV.1 :	<i>Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.</i>	43
Figure IV.2 :	<i>Conductivité électrique de la solution, avant et après immersion de l'acier DC04EK dans la</i>	

	<i>solution NaCl 3%, sans inhibiteur.</i>	43
Figure IV.3 :	<i>pH de la solution, avant et après immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.</i>	44
Figure IV.4 :	<i>Vitesse de corrosion de l'acier DC04EK au contact d'une solution de NaCl 3%, en fonction de temps d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur (histidine).....</i>	46
Figure IV.5 :	<i>Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier DC04EK au contact d'une solution de NaCl 3%, en fonction de la concentration en inhibiteur (histidine). Temps d'immersion = 1 jour.....</i>	48
Figure IV.6 :	<i>Evolution de l'Efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour une concentration de 10 ppm en inhibiteur.....</i>	49
Figure IV.7 :	<i>Conductivité en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 1 jour.....</i>	52
Figure IV.8:	<i>pH en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 1 jour.....</i>	52
Figure IV.9:	<i>Chronopotentiogramme de l'acier DC04EK dans une solution aérée de NaCl 3%.</i>	54
Figure IV.10:	<i>Chronopotentiogrammes de l'acier DC04EK dans une solution de NaCl 3%. ,contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (histidine).....</i>	54
Figure IV.11:	<i>Courbe de polarisation de l'acier DC04EK immergé dans une solution de NaCl 3% naturellement aéré. Sans inhibiteur.....</i>	55
Figure IV.12:	<i>Courbes de polarisation de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentration de l'histidine. Temps d'immersion = 40 minutes.....</i>	57
Figure IV.13:	<i>Quelques Courbes de polarisation, obtenues à ± 20 mV/ECS.....</i>	60
Figure IV.14:	<i>Evolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'histidine, après 40 min d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3% (méthode de Rp ainsi que la méthode de tafel).....</i>	61
Figure IV.15:	<i>Courbes de polarisation de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentration de l'histidine. Temps d'immersion = 1 jour.....</i>	62
Figure IV.16 :	<i>Quelques Courbes de polarisation de Rp, obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC04EK immergé dans NaCl 3%,après 1 jour d'immersion.....</i>	65
Figure IV.17 :	<i>IE(%),évalué par trois méthodes, en fonction de la concentration de l'histidine, après une journée pour différentes techniques.....</i>	66

Introduction générale

Les dégâts causés par la corrosion entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie : du circuit intégré au pont en béton armé ^[1]. La corrosion est donc un phénomène nuisible et aussi un facteur permanent de destruction des installations industrielles.

L'importance de l'étude de la corrosion est double. La première est économique ; elle concerne la réduction des pertes de matériel qui résultent de détériorations ou de ruptures soudaines de tubulures, de réservoirs, de pièces métalliques de machines, de coques de navires, de structures marines,...etc. La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages incontournables dans certains cas (décapage, nettoyage, détartrage,...etc.). Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif et non pas sur le métal lui-même. Ce qui en fait est une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse comparativement aux autres méthodes de protection anticorrosive. Parmi les inhibiteurs largement utilisés, on rencontre souvent des molécules organiques azotées telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, ...etc. Autant le pouvoir inhibiteur de ces molécules est remarquable autant leur caractère nocif est préjudiciable aussi bien pour l'environnement que pour l'homme.

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

C'est pourquoi, dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'utiliser un acide aminé, appelé *histidine*, dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux au contact d'une solution aqueuse de NaCl à 3% en poids

Le choix de ce produit, appelé aussi « environmentally friendly product » ou produit ami de l'environnement, comme inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier est motivé par plusieurs facteurs tous aussi importants les uns que les autres :

- soluble dans les milieux aqueux
- non toxique
- biodégradable

Pour mener cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état des connaissances relatif à la corrosion et à la lutte contre la corrosion, plus particulièrement les inhibiteurs tout en soulignant le rôle essentiel joué les acides aminés dans le processus d'inhibition.

Le second chapitre présente les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion surtout les méthodes gravimétriques et potentiostatiques.

Le troisième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental utilisé et les conditions opératoires maintenues pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu corrosif de NaCl à 3%.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus par les méthodes gravimétriques et électrochimiques, en absence et en présence de l'histidine comme produit inhibiteur.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale et des recommandations utiles pour la poursuite de ce travail.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1:	<i>Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale R.....</i>	21
---------------------	--	----

Chapitre III

Tableau III.1:	<i>Composition chimique de l'acier de type DC04EK.....</i>	33
Tableau III.2:	<i>Propriétés physiques et structure de l'acide aminé utilisé (histidine).....</i>	35
Tableau III.3:	<i>Conditions et paramètres opératoires.....</i>	36

Chapitre IV

Tableau IV.1:	<i>Vitesse de corrosion, conductivité électrique et pH en fonction du temps d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3% , sans inhibiteur.....</i>	42
Tableau IV.2:	<i>Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC04EK immergé en milieu NaCl 3%, en fonction de la concentration de l'histidine et pour différents temps d'immersion.....</i>	45
Tableau IV.3:	<i>Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC04EK immergé en milieu NaCl 3%, en fonction de la concentration de l'histidine pour différents temps d'immersion.....</i>	47
Tableau IV.4:	<i>Efficacités d'inhibition, par gravimétrie, en fonction de la concentration en inhibiteur de l'acier DC04EK immergé dans une solution NaCl 3% pendant 1 jour.</i>	48
Tableau IV.5:	<i>Efficacités d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour une concentration de 10 ppm en inhibiteur.....</i>	49
Tableau IV.6:	<i>Conductivité électrique en fonction de la concentration de l'histidine et pour différentes temps d'immersion.....</i>	50
Tableau IV.7:	<i>pH de la solution NaCl 3% en fonction de la concentration de l'histidine et pour différentes temps d'immersion.....</i>	51
Tableau IV.8:	<i>Conductivité et pH de la solution NaCl 3% en fonction de la concentration de l'histidine, pour un temps d'immersion de 1 jour.....</i>	52

Tableau IV.9:	<i>Effacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur. Temps d'immersion = 40 min.....</i>	58
Tableau IV.10:	<i>Effacité inhibitrice de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur, évaluée par la méthode de Rp. Temps d'immersion = 40 min.....</i>	59
Tableau IV.11:	<i>Effacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans NaCl 3 % M sans et avec addition des l'inhibiteur à différentes concentrations. Temps d'immersion = 1 jour.....</i>	63
Tableau IV.12:	<i>Effacité inhibitrice de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur, évaluée par la méthode de Rp. Temps d'immersion = 1 jour.....</i>	64
Tableau IV.13:	<i>Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice après un temps d'immersion de 40 min et de 1 jour.....</i>	66

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement inhibiteur d'une substance biodégradable à base d'acide aminé, en l'occurrence : l'histidine, vis-à-vis de la corrosion d'un acier DC04EK au contact d'un milieu aqueux de NaCl 3%.

Dans une première partie, un certain nombre de concepts théoriques, nécessaires à cette étude, a été présenté et portant sur la connaissance de la corrosion des métaux, particulièrement le fer et les méthodes de protection surtout l'utilisation des inhibiteurs. Les méthodes d'étude de la corrosion et de son inhibition ont été encore abordées dans cette partie.

Dans la seconde partie, nous avons d'abord présenté le dispositif expérimental et les conditions opératoires adoptés pour mener cette étude. Ensuite, on a procédé à l'étude de l'effet inhibiteur de l'histidine par des techniques de gravimétrie et de potentiométrie.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier DC04EK en milieu NaCl 3% par gravimétrie en fonction du temps d'immersion, montrent que la vitesse de corrosion prend une valeur élevée dès le premier jour, ensuite elle commence à diminuer. Cette diminution est peut être expliquée par le dépôt des produits de corrosion qui ralentissent cette vitesse. Aussi, nous avons remarqué une augmentation légère de la conductivité électrique et du pH du milieu. Cette augmentation est vraisemblablement due à la réduction de l'oxygène dissous et apparition d'un surplus des ions OH⁻.

L'ajout de l'histidine comme produit inhibiteur n'a pas affecté considérablement la nature de la solution (conductivité et pH), néanmoins le métal est protégé de manière satisfaisante contre la corrosivité du milieu. Les résultats de mesures gravimétriques ont montré un abaissement de la vitesse de dissolution du métal.

Aussi, les valeurs d'efficacité d'inhibition obtenues après une journée d'immersion montrent une protection importante, d'environ 74 % ,de la surface métallique et ce, pour une concentration de 10 ppm seulement.

Les résultats potentiométriques montrent que le phénomène de corrosion est gouverné par le transport de matière, particulièrement la diffusion de l'oxygène dissous comme l'a indiqué les courbes de polarisation en milieu aéré.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement, après l'ajout de l'inhibiteur (histidine) vers des valeurs plus négatives. Ceci nous laisse penser d'une action cathodique de l'inhibiteur utilisé.

D'autre part, ce produit inhibiteur demeure efficace après un temps d'immersion de 1 jour. Nous avons trouvé qu'une dose de 10 ppm d'histidine est suffisante pour assurer une protection qui dépasse 72,34 %.

Les résultats obtenus par les différentes techniques, après 1 jour d'immersion, sont en bon accord en matière des valeurs d'efficacité d'inhibition, à l'exception de la méthode de Tafel qui montre des résultats légèrement supérieurs

• **Recommandations :**

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons envisager quelques recommandations qui nous paraissent intéressantes pour la poursuite de ce travail :

- Elargissement de l'étude aux autres acides aminés ayant un $pH_i > pH$ du milieu corrosif.
- Amélioration du taux de protection par l'ajout de certains ions et étude de l'effet synergétique.
- Etude de la stabilité des molécules inhibitrices en fonction de la température.
- Élucider les mécanismes d'adsorption et préciser la nature de liaison métal- inhibiteur par le calcul des paramètres thermodynamiques.

- Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimiques et d'analyse de surface par la microscopie MEB.

Liste des abréviations

ECS : *électrode de calomel saturé*

EDS : *X Energy Dispersive Spectroscopy.*

EH : *électrode d'hydrogène*

ESCA : *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

MEB : *Microscopie électronique à balayage*

MO : *Microscopie optique*

OCP : *potentiel en circuit ouvert*

Ox : *oxydant*

Red : *réducteur*

SIE : *La spectroscopie d'impédance électrochimique*

XPS : *La spectroscopie de photoélectrons X*

II.1. Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

a / Sur une surface métallique propre.

b/ Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes ^[47, 48,49].

II.2. Méthodes gravimétriques

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments électriques ^[50], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface 'S' à un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

II.3. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...) ^[51].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires
- Méthodes non stationnaires

II.3.1. Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples rédox présents dans la solution ^[3,52].

*Potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre (OCP), il s'agit de la grandeur électrique la plus immédiatement mesurable. La mesure du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation, ...etc.

Elle renseigne aussi, sur la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens d'évolution du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel ^[53,54].

*Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires permettent 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) qui se produisent à l'électrode.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique ^[53,54]:

1. Cinétique d'activation pure.
2. Cinétique de diffusion pure.
3. Cinétique mixte (activation + diffusion).

1. Cinétique d'activation pure

Si on considère la réaction électrochimique suivante :



L'équation fondamentale de Butler-Volmer ^[55] appliquée à ce système s'écrit :

$$i = i_0 \left[\exp\left(1 - \beta\right) \frac{n.F}{RT} \eta - \exp\left(-\beta\right) \frac{n.F}{RT} \eta \right] = i_a - i_c \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

- i : densité de courant global correspondant à la surtension η ,
- η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué – potentiel d'équilibre redox),
- i_a : densité de courant d'oxydation,
- i_c : densité de courant de réduction,
- i_0 : densité de courant d'échange correspondant à l'équilibre rd/ ox,
- β : coefficient de transfert cathodique,
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue,
- F : constante de Faraday (96500 coulombs)
- n : nombre d'électrons mis en jeu.

La différence entre le potentiel de corrosion de l'électrode étudiée et le potentiel qu'elle prend lorsqu'un courant de polarisation lui est imposé est appelée "surtension : η ". La courbe intensité- potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique de l'électrode, la variation de la quantité:

$$i = |i_{\text{anodique}}| - |i_{\text{cathodique}}| \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

pour de grandes valeurs de la surtension ($\eta \geq 100$ mV) on a :

$$i = i_0 \exp\left(1 - \beta\right) \frac{n.F}{RT} \eta \approx B. \exp (kE) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Où **B** et **k** sont des constantes.

Si on prend le logarithme de l'expression (II. 3), on obtient la relation bien connue de Tafel :

$$E = b. \log(i) + a. \log(i_0) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de la densité de courant.

Pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$), on a $i = i_0$. Ainsi, l'extrapolation au potentiel d'équilibre fournit la densité de courant d'échange i_0 .

De même pour $E = E_{\text{corr}}$, l'extrapolation permet la détermination du courant de corrosion I_{corr} , comme le montre la figure (II.1)

D'une manière générale, pour déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (a et b), une présentation logarithmique est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 1).

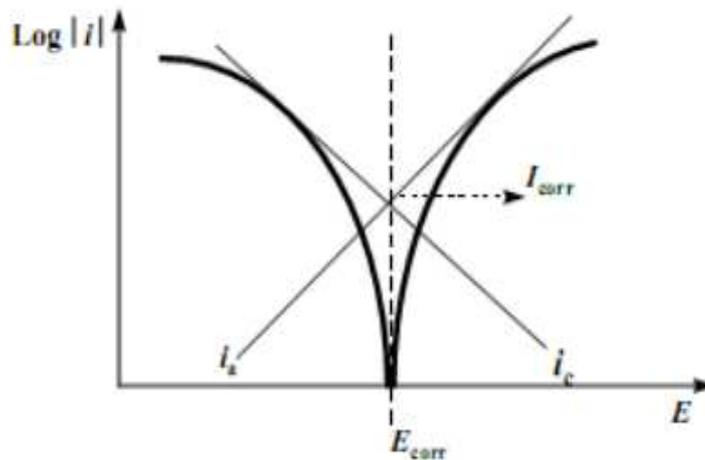


Figure II. 1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel, pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.

2. Cinétique de diffusion pure

La figure (II.2) présente un processus électrochimique de corrosion sous contrôle d'une cinétique de diffusion pure. Dans ce cas particulier, la vitesse d'apport des molécules électroactives à l'interface métal /solution est inférieure à leur vitesse de réduction: le processus électrochimique est sous contrôle de la polarisation de concentration.

La courbe individuelle anodique (rendant compte de la dissolution du métal) coupe la courbe cathodique individuelle (rendant compte de la réduction de l'espèce électroactive) au niveau du palier de diffusion correspondant au courant limite de diffusion I_L .

La vitesse de corrosion, dans ce cas se ramène au courant limite de diffusion et

on a : $I_{corr} = I_L$

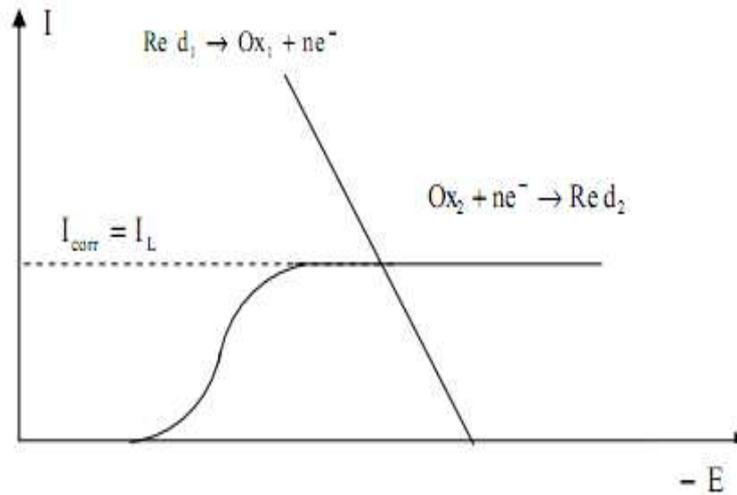


Figure II. 2. Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure. ($I_{corr} = I_L$)

3. Cinétique mixte d'activation- diffusion

La figure (II. 3) présente un processus électrochimique de corrosion sous contrôle mixte d'activation-diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Cependant, une correction de diffusion permet de faire apparaître la droite de Tafel en appliquant la relation bien connue ^[56] :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \dots\dots\dots (II.6)$$

où :

- I^* : intensité de courant corrigée de la diffusion
- I : intensité de courant correspondant au processus mixte
- I_L : intensité t limite de diffusion

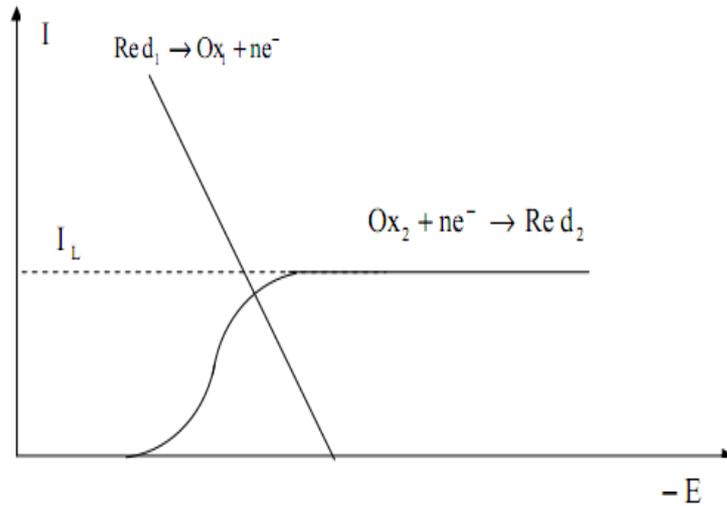


Figure II. 3. Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle mixte (activation-diffusion. ($I_{corr} < I_L$))

En présence d'inhibiteurs, il faut noter 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.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités ^[53].

- le courant de corrosion mesuré est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal. Surtout, si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ) ^[53,57].

*** Mesure de la résistance de polarisation (Rp)**

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion permet de linéariser les expressions des courbes partielles anodique et cathodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ globale à une droite dont l'inverse de la pente a les dimensions d'une résistance, appelée résistance de polarisation (Rp) ^[1,58].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

La figure (II.4) présente la méthode graphique de calcul du rapport :

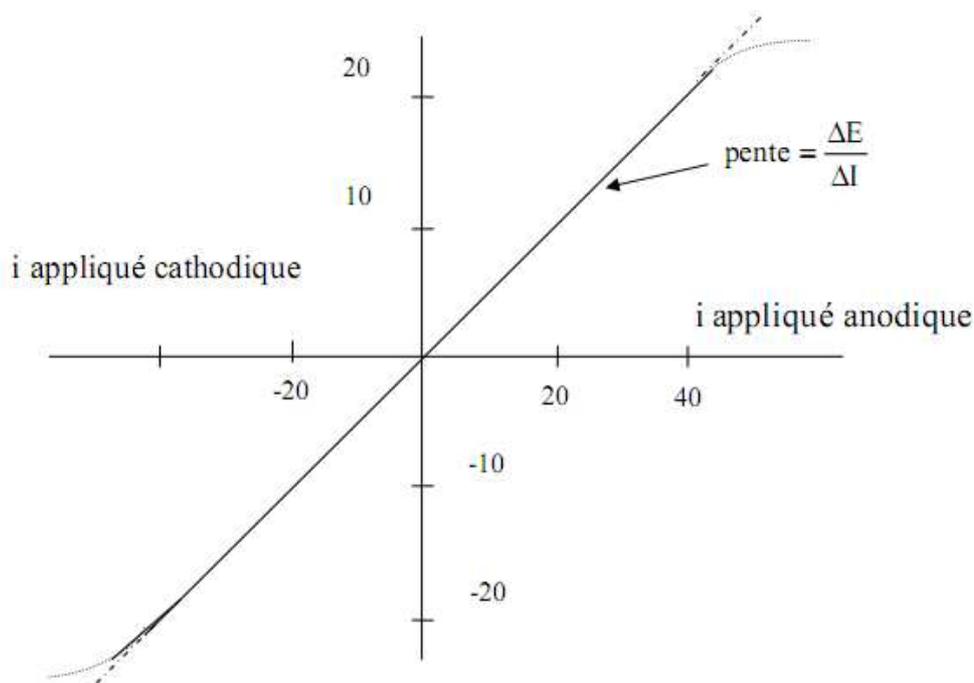


Figure II. 4. Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (le tri des composés). 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. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion ^[53].

II.3.2. Méthodes non-stationnaires ou transitoires

II.3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non ^[59]. SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE

fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps ^[60,61].

II.4. Méthodes d'analyse de surface

II.4.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique, E_C , du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ; le tube à rayon X est équipé d'un Monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison (équation II.7). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique ^[62, 63,64].

$$h\nu = E_L + E_C + \phi_A \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_C , l'énergie cinétique des électrons émis, E_L l'énergie de liaison des électrons et ϕ_A le travail de sortie du spectromètre.

Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å ^[62]. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium ^[62]. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche ^[63]. Le principal inconvénient de cette technique est le fait que les analyses sont réalisées ^[64].

II.4.2. Microscopie

a) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface ^[65].

L'échantillon analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or ^[54,56].

Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de castaing et analyse chimique : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser ^[57,65].

I.1. Notions sur la corrosion

I.1.1. Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. ^[2, 3].

Les pertes économiques en matériel qui peuvent être attribuées à la corrosion en général sont très importantes. On distingue les effets directs qui concernent les dépenses dues à détérioration du matériel et son remplacement et les effets indirects qui sont sans doute plus importants. Il s'agit de ^[1] :

- Des pertes de productivité consécutives à l'arrêt des installations pour réparation.
- Des pertes de production (fuites dans la canalisation, émissions de gaz,...).
- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût du à l'utilisation de matériau plus nobles.
- Contamination des matières fabriquées par des produits de corrosion.
- Arrêt de production.

La présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est prolongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille.

I.1.2. Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

Pour qu'un métal se corrode, il est nécessaire ^[4] :
qu'il existe en solution un constituant Oxydant, dont le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique (E_c) est supérieur à celui de la réaction anodique (E_a), donc: $E_c > E_a$, le potentiel d'équilibre de la réaction anodique est celui donné par la relation de NERNST ^[5]:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{nF} \log [Mn^+] \dots\dots\dots (I.1)$$

- Qu'il existe à l'interface métal/milieu des sites anodique (lieux des réactions d'oxydation) et des sites cathodiques (lieux des réactions de réduction)
- Que les produits formés par l'ensemble des réactions chimiques ou électrochimiques à l'interface ne conduisent pas à la création de couches plus ou moins protectrices (formes d'oxydes métalliques stables) dites « passivantes »

Un métal peut dès lors introduction dans le milieu corrosif présenter trois types de comportement :

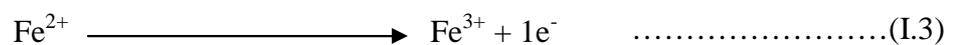
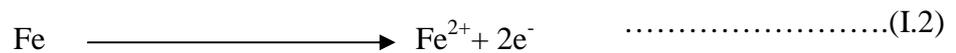
- Immunité électrochimique,
- Corrosion avec une cinétique des réactions fonction des conditions du milieu,
- Corrosion ralentie par la présence des couches superficielles d'oxydes plus ou moins protectrices.

I.1.3. Corrosion de fer et de l'acier en milieux aqueux

La corrosion aqueuse concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée. Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit composé d'oxydes plus ou moins hydratés ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquente en construction métallique.

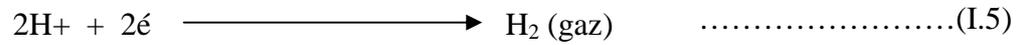
La corrosion de l'acier, en solution aqueuse aérée requiert deux réactions électrochimiques élémentaires : l'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle du fer) d'une part et la réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous) présentes au sein de la solution d'autre part ^[6] :

A l'anode :



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :

A la cathode :



Les couches de produits de corrosion formés lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une relative barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau [7,8].

La figure (I.1), montre la variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH.

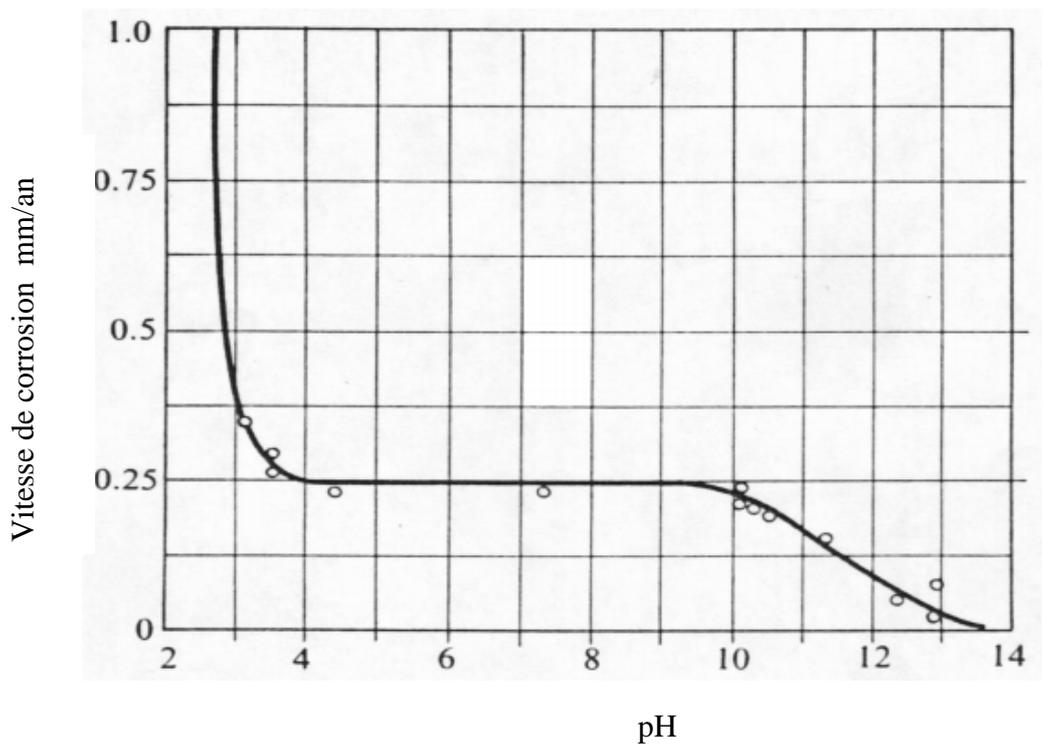
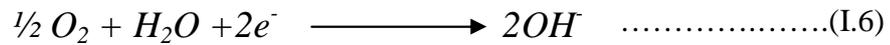


Figure.I.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH [9]

La corrosion se développe infiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraîne la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limite en général la corrosion.

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} de la réaction anodique s'hydrolysent pour former de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ selon :



Le composé $Fe(OH)_3$ qui se forme est alors très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des métaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peu évalué.

Le diagramme de Pourbaix de la figure (I.2) montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.
- Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.
- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique

La présence des substances chimiques telles que : CO_2 , H_2SO_4 , HCl , H_2S , etc. Conduit à une acidification de l'eau.

Lorsque, le pH est dans le domaine acide ($pH < 4$) (voir figure I.1), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente.

Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion.

Si le pH est élevé ($\text{pH} > 10.5$), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces types anionique telles que HFeO_2^- :

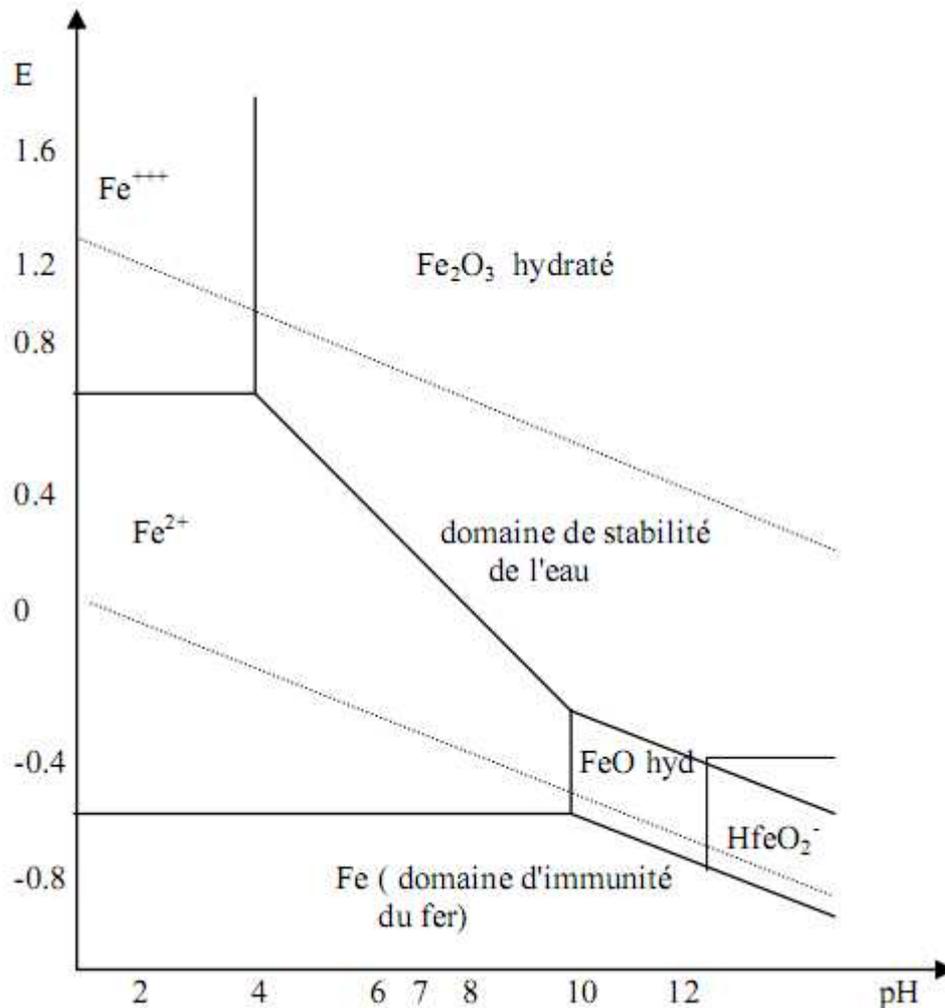


Figure I.2. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C, ^[10]

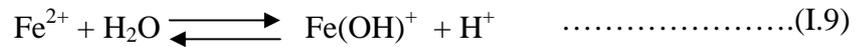
- **Milieu aqueux et l'influence de certains additifs**

La présence des ions sulfates et surtout d'ions chlorures accroît la corrosivité d'une eau, ces ions s'adsorbent sur les couches passives dont l'efficacité se trouve

amointrie. La corrosivité est sensiblement augmentée lorsque la concentration en ions chlorures dépasse 100 mg/l et que la concentration en ions sulfates dépasse 150 mg/l ^[11].

- **Ions chlorures :** L'étude de la corrosion du fer et des aciers en milieu aqueux et en présence des ions chlorures à faibles concentrations, révèle que ces derniers, rompent la passivité, et entraînent la formation de piqûres à la surface du métal ^[1,12].

En pratique, la taille des piqûres évolue souvent et possède une morphologie plus compliquée. Lors de la corrosion par piqûres du fer, l'équilibre d'hydrolyse s'établit:



Cette réaction rend la repassivation du fond d'une piqûre plus difficile, à cause de l'abaissement du pH. Un autre phénomène empêche la repassivation: la migration des ions chlorures vers le fond d'une piqûre, sous l'effet du champ électrique. Elle augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité. Par conséquent, la région attaquée peut difficilement se désactiver à nouveau. La corrosion par piqûres est, en quelque sorte, un phénomène autocatalytique: une fois formée, la piqûre crée des conditions favorables à sa croissance ^[1].

En milieu basique, les ions de fer, dissous passent à l'état d'hydroxyde ou d'oxyde, cependant, en présence des ions chlorures, le processus n'est plus suivi d'une passivation. La théorie d'adsorption ^[13] montre que les ions de chlorures adsorbés sur le fer passif, gênent la déposition de l'oxygène sur le fer, ils s'adsorbent à la surface du métal compétitivement à l'oxygène dissous ou aux anions hydroxydes.

- **Milieu aqueux marin**

En milieu aqueux marin, la corrosion dénommée « corrosion marine », regroupe l'ensemble des interactions physico-chimiques et mécaniques entre les matériaux et un environnement tout à fait spécifique : le milieu marin.

Il ne s'agit pas simplement d'un cas particulier de corrosion aqueuse et, typiquement, assimiler la corrosion marine aux phénomènes se déroulant dans une solution de 0,5 mol·L⁻¹ de NaCl qui constituerait une approximation très grossière. En règle générale,

l'environnement marin est considéré comme un milieu aqueux dynamique, contenant des sels dissous, des gaz, des composés organiques, des solides non dissous et des micro-organismes vivants ^[14].

Il est à noter que l'eau de mer recouvre plus de 70 % de la surface terrestre. Il est donc difficile d'en faire abstraction et ce d'autant plus qu'il s'agit d'un milieu riche en ressources variées. L'homme, par nécessité, s'y est donc rapidement aventuré et c'est lorsque les métaux ont fait leur apparition dans le domaine naval, sous forme de clous utilisés pour fixer la charpente des navires, que la corrosivité de l'eau de mer a été remarquée. Au XVe siècle, les écrits décrivent des voies d'eau causées dans les bateaux par la réduction du diamètre des clous en contact avec l'eau de mer. Au XVIIIe siècle, un rapport de l'amirauté anglaise mentionne le premier cas répertorié de corrosion bimétallique ^[14].

Le milieu marin est caractérisé par:

Salinité : c'est la quantité totale (en gramme) de matières solides contenues dans 1 kg d'eau de mer. Elle est de l'ordre de 35 g / litre.

Les principaux ions présents dans l'eau de mer sont par ordre d'importance : Cl⁻, Na⁺, SO₄⁻, Ca⁺⁺, K⁺, HCO₃⁻, Br⁻, Sr⁺⁺, F⁻

La proportion de chaque sel, présent dans l'eau de mer, par rapport au poids des sels dissous, est la suivante : NaCl : 77,8 % ; MgCl₂ : 10,9 % ; MgSO₄ : 04,7 % ; CaSO₄ : 03,6 % ; K₂SO₄ : 02,5 %.

I.2. Protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation ^[1,3].

La lutte contre la corrosion comprend certaines mesures de préventions et de protections qui se résume comme suit :

I.2.1. Prévention par forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur peut diminuer les risques de corrosion, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante ^[1,15].

I.2.2. Protection par un choix judicieux des matériaux

Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres du choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant. Le constructeur doit également prendre en considération ^[16], par exemple en présence de H₂S, il est recommandé d'utiliser des aciers ayant une dureté Rockwell C inférieure ou égale à 22, il faut éviter d'associer des métaux ayant un potentiel différent dans le milieu considéré ^[17].

I.2.3. Protection cathodique

- **Protection par anodes sacrificielles :** Lorsque des ouvrages métalliques souffrent de la corrosion, que cette dernière prenne la forme d'une lente dissolution ou une forme davantage localisée (piqûres, chancres), on peut arrêter ces évolutions en associant ces ouvrages à des anodes sacrificielles très électronégatives et qui, selon le courant électrique qu'elles vont débiter, rendront davantage négatifs le potentiel moyen des couples de corrosion, les amenant dans le domaine de l'immunité ^[18].
- **Protection par courant imposé :** La protection cathodique par courant imposé est utilisée dans tous les cas où une intervention d'une f.é.m supérieure à celle des piles galvaniques devient nécessaire, et aussi lorsque la multiplication de blocs sacrificiels sur la structure à protéger devient gênante. Il est difficile de préciser une frontière entre les deux procédés.

Les applications de protection par courant imposé sont nombreuses :

- ouvrages enterrés : canalisations diverses, pipelines ou sea-lines à longue distance ;
- ouvrages immergés : carènes de gros navires, rideaux de palplanches, estacades, docks flottants, ouvrages off shore, ouvrages posés sur des fonds marins, châteaux d'eau métalliques, etc ^[18].

I.2.4. Protection anodique

- **Protection anodique par cathodes statiques :** On peut évidemment songer à distribuer sur la structure à protéger des éléments de métaux davantage positifs jouant le rôle de cathodes. Leur positionnement sera fonction de la distribution des champs électriques et leur surface sera dans un certain rapport avec la surface à protéger. En principe, ces éléments ajoutés à la structure ne seront pas consommés comme dans le cas des anodes sacrificielles, sauf cas d'érosion ou d'attaques chimiques^[18].
- **Protection réglée par un potentiostat :** Dans d'autres cas, on peut utiliser un potentiostat à régulation électronique. Le potentiel de la structure à protéger est amené au-dessus du potentiel de *Flade* et est maintenu, automatiquement, entre certaines limites. La connaissance de la caractéristique anodique $E_H = f(i_a)$ est donc nécessaire^[18].

I.2.5. Protection par revêtements

❖ Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Ils consistent à séparer le métal de son environnement corrosif. Les revêtements métalliques, outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure^[19].

On recense deux types^[20,21] de revêtements métalliques (Figure I.3):

Les revêtements anodiques : Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc).

Les revêtements cathodiques : Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas, par exemple, d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier.

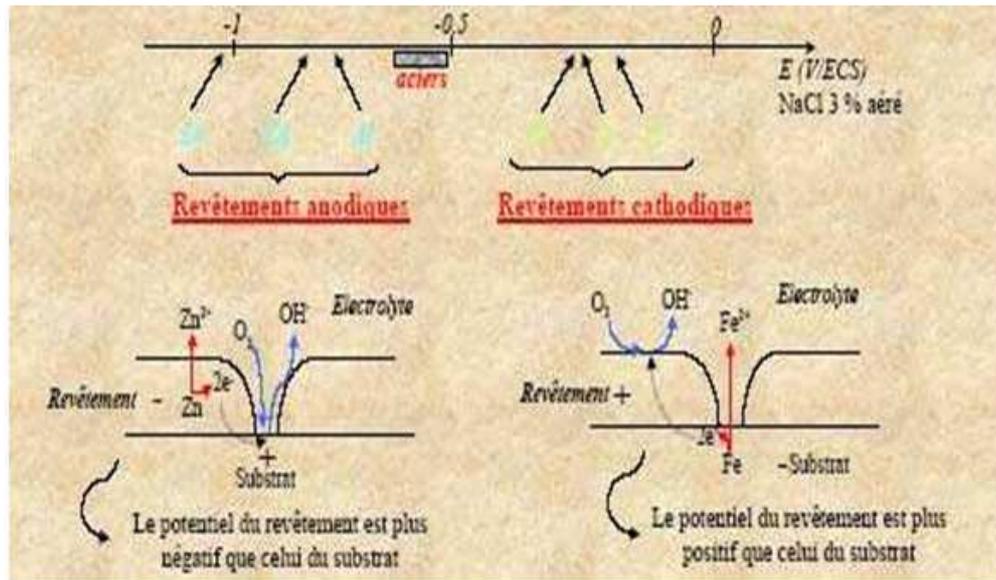


Figure I.3. Présentation des revêtements métalliques

❖ Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles : les bitumes, les revêtements polymériques, les peintures et les vernis ^[6].

I.2.6. Protection par inhibiteur

La lutte contre la corrosion peut se limiter à l'addition de produits chimiques aux milieux corrosifs pour diminuer ou stopper ce danger, et préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés inhibiteurs de corrosion.

I.2.6.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu ^[3,22].

I.2.6.2. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection ^[23] :

- soit comme protection permanente ;
- soit comme protection temporaire, exemple: stockage, décapage, nettoyage, etc.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, exemple : addition à un revêtement de surface tel que peinture.

I.2.6.3. Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit ^[3,23] :

1. abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique, par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide;
2. être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier les oxydants;
3. être stable aux températures d'utilisation;
4. être efficace à faible concentration ;
5. être compatible avec les normes de non - toxicité;
6. être peu onéreux.

I.2.6.4. Classement des inhibiteurs de corrosions

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) ^[1, 24, 25,26]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

La figure (I.4), montre les différentes classifications des inhibiteurs.

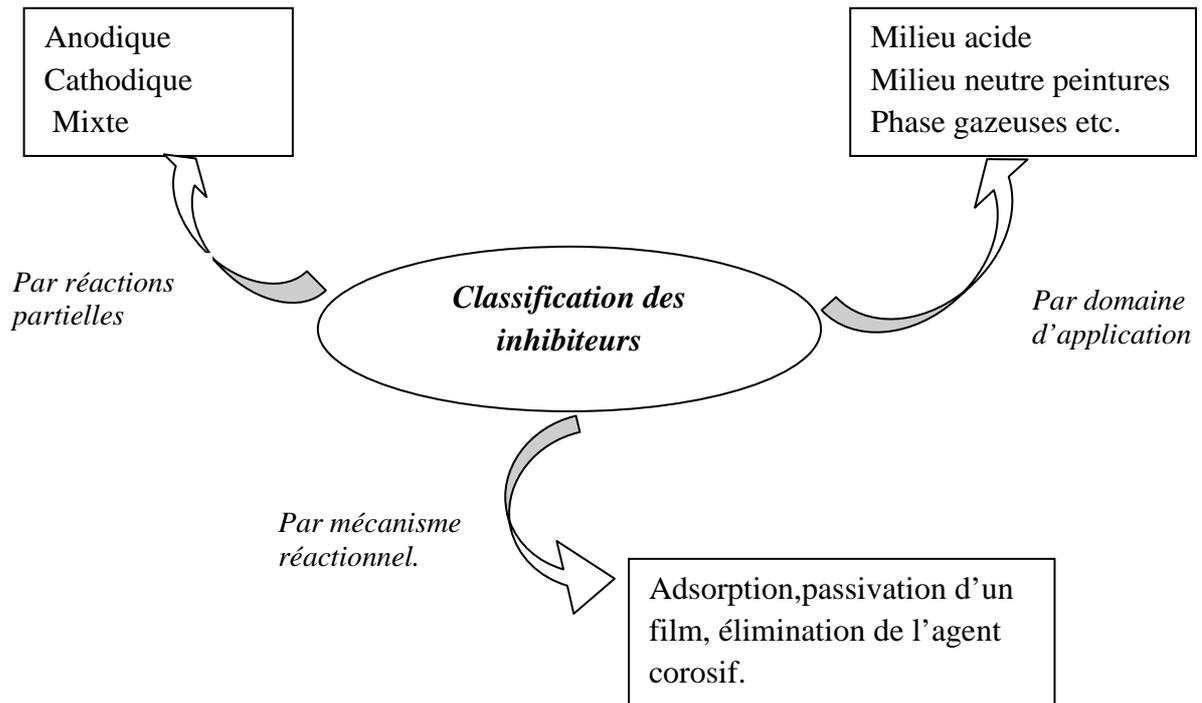


Figure. I.4. Classification des inhibiteurs de corrosion

I.2.6.5. Domaine d'application

- **Milieus acides**

Les inhibiteurs des milieux acides sont employés pour éviter l'attaque des métaux lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. L'inhibition en milieu acide est attribuée généralement à l'adsorption de molécules organiques, elle peut être aussi attribuée à la précipitation des complexes formant des couches insolubles à la surface du métal.

a. Inhibition par molécules organiques

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés, sont généralement des molécules, aromatiques et macromolécules. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels – NH₂ (amine), –SH (mercapto), –OH (hydroxyle), –COOH (carboxyle), –PO₃ (phosphate), et

leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active (figure I.5) ^[27].

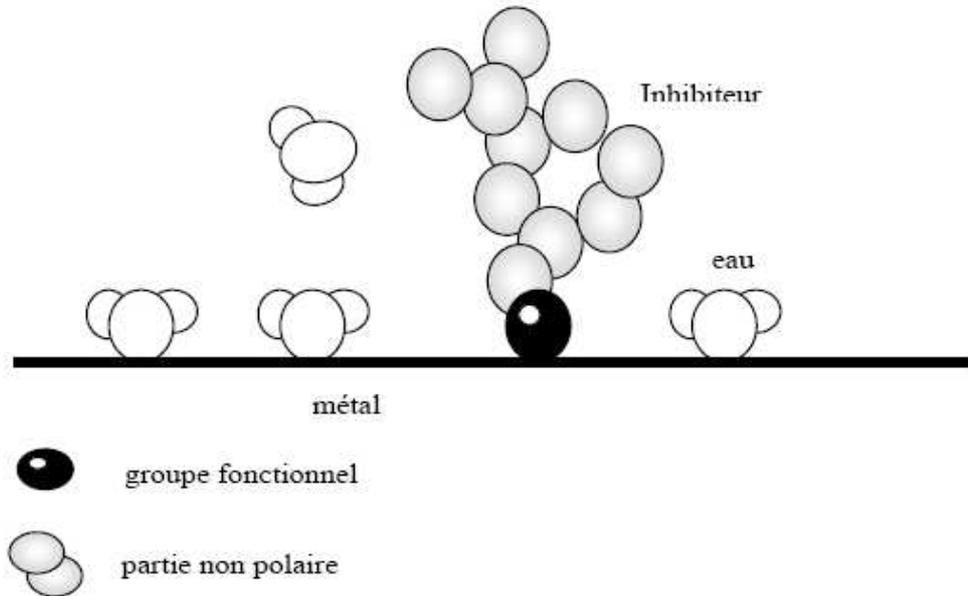


Figure I.5. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux

b. Inhibition par formation de couches de précipitation

Dans ce cas, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

- **Milieus neutres**

Aux milieux neutres, la corrosion est principalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (Inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). L'inhibition peut aussi être produite par l'adsorption de substances telles les benzoates, les tartrates ou les salicylates à la surface métallique bloquant ainsi les sites de réaction.

Les ions agressifs, tels que Cl^- , rendent l'inhibition difficile à obtenir et leur présence nécessite une plus grande concentration en inhibiteurs. Parfois ^[28], il existe une relation entre la concentration en ions chlorures d'une solution et la concentration en ions inhibiteurs nécessaires à la prévention de la corrosion, de type $\log [\text{Cl}^-] \propto \log [\text{inhibiteurs}]$.

I.2.6.6. Action des inhibiteurs

On peut différencier trois types d'inhibiteurs en fonction de leurs actions sur les réactions électrochimiques partielles ^[29] :

- **Action anodique** : Les inhibiteurs diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (figure I.6). Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés en quantité suffisante, car les surfaces anodiques étant de faible dimensions vis à vis des surfaces cathodiques, la corrosion sera fortement localisée sur les sites non protégés, des piqûres en résulteront.

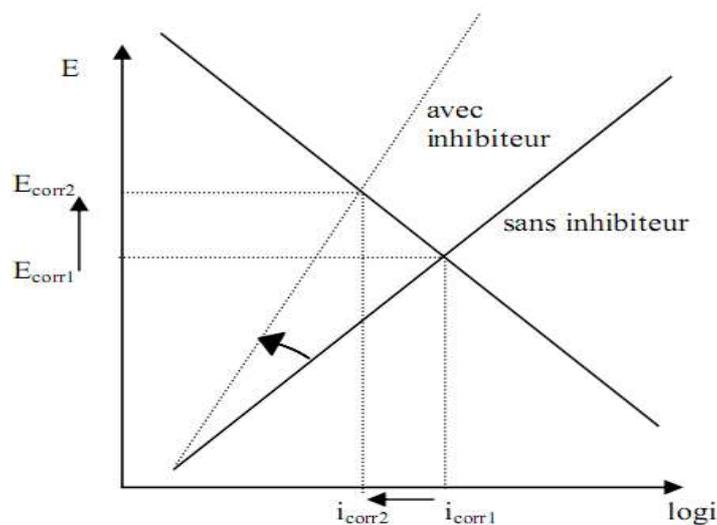


Figure. I.6. Diagrammes d'Evans ^[29], présence d'inhibiteur anodique.

- **Action cathodique** : au contraire, ils agissent sur les surfaces cathodiques des systèmes de corrosion électrochimique. Ils s'opposent aux transferts d'électrons et donc à la poursuite de la corrosion (figure I.7). Toute substance susceptible d'interface avec la réaction de réduction cathodique entre dans cette catégorie.

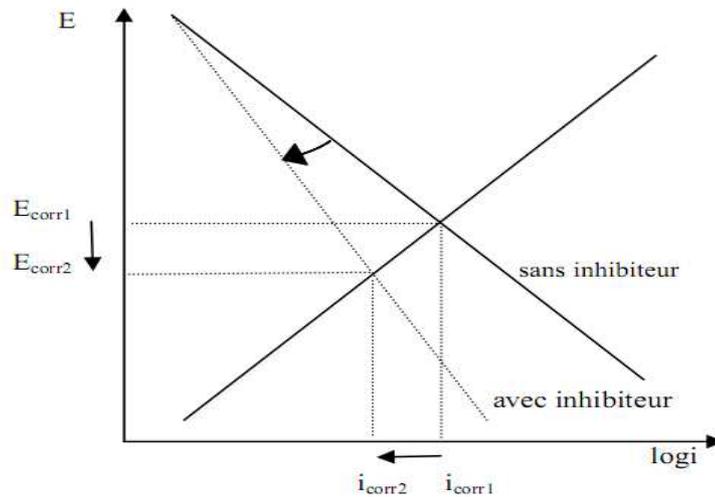


Figure. I.7. Diagrammes d'Evans ^[29], présence d'inhibiteur cathodique

- **Action mixte** : Les inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles (figure I.8), mais ils modifient peu le potentiel de corrosion.

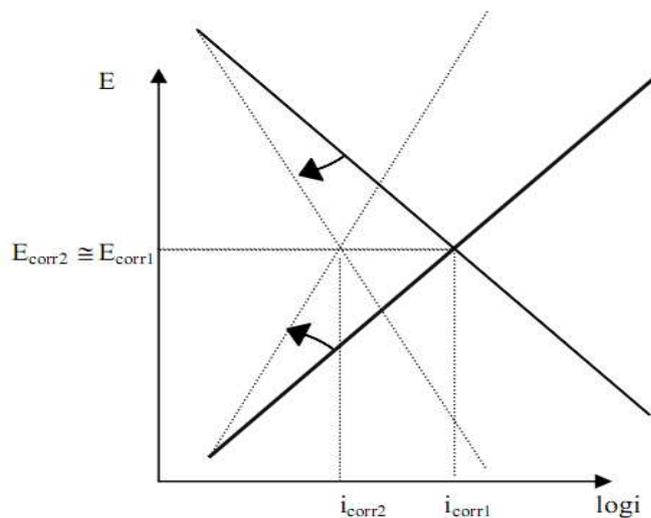


Figure. I.8. Diagrammes d'Evans ^[29], Présence d'inhibiteur mixte

I.2.6.7. Inhibiteurs amis de l'environnement

La plus part des produits inhibiteurs de corrosions telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. ^[3, 30, 31,32], actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène.

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ^[33,34] ou de composés organiques ^[35,36]. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. Ces extraits sont naturellement disponibles et constituent une source renouvelable ^[3].

Ces substances végétales, naturellement disponibles, sont constituées d'un mélange de composés chimiques et l'inhibition de la corrosion est attribuée à tous ses constituants et pas à une molécule bien définie, ce qui est un inconvénient pour l'étude du mécanisme et pour la synthèse industrielle.

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acide aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables ^[3,36,37], appelés parfois inhibiteurs verts ^[36]. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel ^[38], le cobalt ^[39], le cuivre ^[40] ainsi que le fer et l'acier ^[3, 41,42], a donné beaucoup de satisfaction.

L'avantage de l'utilisation des acides aminés réside dans le fait de pouvoir contrôler la nature de la molécule et sa concentration, ce qui nous permettrait de pouvoir mettre en évidence les fonctions responsables de l'inhibition, la synergie, le cas échéant, entre constituants et d'élucider finalement les mécanismes d'actions dans le processus d'inhibition ^[3].

❖ Les acides aminés

Les acides aminés, unités structurales de base des protéines, sont constitués en général d'une fonction amine primaire (NH_2), de groupement carboxyle (COOH), d'atome hydrogène (H) et de radical (R) caractéristique. Le tout est lié à un atome de carbone en position alpha ^[3,43,44].

Le radical R est une chaîne latérale variable ^[43], dont la nature fait la disparité des acides aminés. Il peut être une chaîne linéaire ou cyclique, renfermant une fonction amine, acide, cycle aromatique ou parfois des hétéros atomes tels que le soufre ^[38].

Le caractère fonctionnel original des acides aminés est la présence simultanée des deux fonctions ionisables de natures chimiques opposées : groupe amine (NH_2^-) à propriété basique et groupe carboxyle (COOH^-) à propriété acide. Ce caractère amphotère leur permet de former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases ^[43]. Les formes ionisées des acides aminés sont fonction du pH du milieu.

➤ Propriétés physico-chimiques des acides aminés

Les acides aminés sont des corps cristallins, la plupart d'entre eux sont solubles dans les solvants polaires tels que l'eau et l'alcool, mais peu soluble dans les solvants organiques. Ils fondent à des températures élevées en se décomposant le plus souvent. Comme nous l'avons cité, les acides aminés peuvent exister sous différentes formes ionisées selon le pH, conformément au schéma simplifié ci-dessous ^[3] :

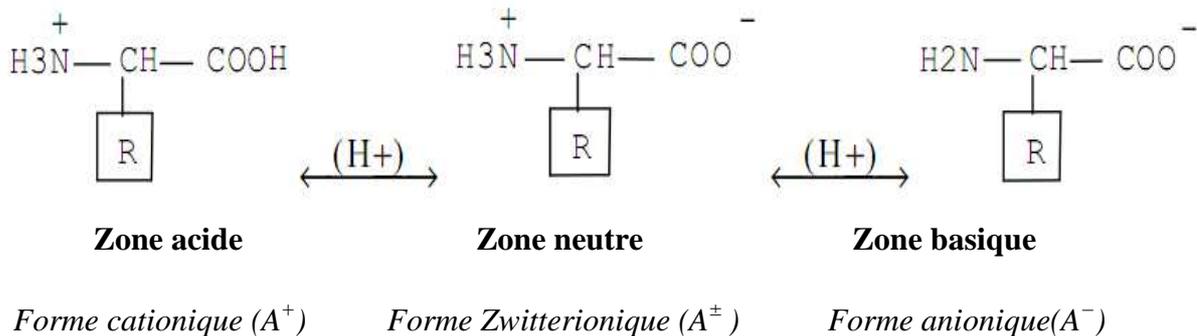


Figure.I.9. Différentes formes d'un acide aminé suivant la nature du milieu ^[3].

Les pK des deux fonctions étant différents. Dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel interne ou "zwitter-ion". Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé. Le radical R n'est pas toujours un groupe hydrocarboné ; il comporte parfois des fonctions acides ou amines. C'est pour cela nous avons une valeur de pK_r. Le comportement au cours d'une électrolyse d'une solution dépend du pH, puisque l'acide peut être plus chargé sur un site que sur un autre. Parfois,

pour une valeur donnée du pH les charges s'équilibrent et l'acide aminé ne se déplace plus. Ce pH est appelé point isoélectrique ou « pHi » [3].

Dans la pratique le calcul est le suivant :

$$pHi = \frac{pKa + pKb}{2} \dots\dots\dots(I.10)$$

Pour estimer la charge portée par un acide α -aminé dans un milieu de pH donné, il faut raisonner toujours en fonction de la valeur du pHi, et voir si le pH du milieu est plus acide (ou plus basique) que le pHi de l'acide α -aminé [43,44]. Pour les acides aminés qui ont un pKr, leur pHi est la moyenne des pK qui entourent la forme $A^{+/-}$ des acides aminés

- Si le pH du milieu est plus acide que pHi, il y aura saturation en protons et donc prédominance de la forme cationique (A^+).
- Si le pH du milieu est plus basique que pHi, il y aura départ des protons et prédominance de la forme anionique (A^-).

Le tableau (I.2) présente quelques propriétés physico-chimiques des vingt acides aminés naturels, les plus courants, liés aux propriétés de la chaîne latérale [3, 43,45].

Tableau I.1. Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale R [43,45].

Abrev.	Nom	Type de chaîne latéral	Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	pHi	PK ₁ (αCOOH)	pK ₂ (α ⁺ NH ₃)	pK _r (R)
Ala	Alanine	<i>hydrophobe</i>	89.09	6.11	2.35	9.87	
Cys	Cystéine	<i>hydrophile</i>	121.16	5.05	1.92	10.70	8.37
Asp	Acide aspartique	<i>acide</i>	133.10	2.85	1.99	9.90	3.90
Glu	Acide glutamique	<i>acide</i>	147.13	3.15	2.10	9.47	4.07
Phe	Phénylalanine	<i>hydrophobe</i>	165.19	5.49	2.20	9.31	
Gly	Glycine	<i>hydrophile</i>	75.07	6.06	2.35	9.78	
His	Histidine	<u>base</u>	155.16	7.60	1.80	9.33	6.04
Ile	Isoleucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.05	2.32	9.76	
Lys	Lysine	<i>basique</i>	146.19	9.60	2.16	9.06	10.54
Leu	Leucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.01	2.33	9.74	
Met	Méthionine	<i>hydrophobe</i>	149.21	5.74	2.13	9.28	
Asn	Asparagine	<i>hydrophile</i>	132.12	5.41	2.14	8.72	
Pro	Proline	<i>hydrophobe</i>	115.13	6.30	1.95	10.64	
Gln	Glutamine	<i>hydrophile</i>	146.15	5.65	2.17	9.13	
Arg	Arginine	<i>basique</i>	174.20	10.76	1.82	8.99	12.48
Ser	Serine	<i>hydrophile</i>	105.09	5.68	2.19	9.21	
Thr	Thréonine	<i>hydrophile</i>	119.12	5.60	2.09	9.10	
Val	Valine	<i>hydrophobe</i>	117.15	6.00	2.39	9.74	
Trp	Tryptophane	<i>hydrophobe</i>	204.23	5.89	2.46	9.41	
Tyr	Tyrosine	<i>hydrophile</i>	181.19	5.64	2.20	9.21	10.46

➤ **Classification des acides aminés naturels :** La classification la plus retenue, est faite suivant le caractère polaire ou propriétés chimiques du radical R. De ce fait, les aminoacides sont regroupés en 4 classes ^[43,46] :

- *Aminoacides à chaîne latérale non polaire ou hydrophobe :* R est une chaîne aliphatique simple. Tous ces acides aminés possèdent une solubilité réduite par rapport aux autres acides aminés.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R polaire, non chargés :* ces aminoacides sont relativement plus solubles dans l'eau. Le radical R renferme des groupements fonctionnels neutres ou polaires, qui peuvent contracter des liaisons d'hydrogène avec les molécules d'eau et augmente la solubilité de l'acide aminé. Le glycoacide ou glycine, Gly, (R=H), est à la limite de ces deux groupes : H ayant peu d'influence sur le caractère polaire des fonctions COOH et NH₂.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R chargée positivement :* Se sont des acides aminés à caractère basique. A pH 6 – 7 ces acides aminés sont chargés positivement (pH 6 – 7 = pH physiologique). Les trois acides aminés qui entrent dans cette catégorie sont la lysine (Lys), l'arginine (Arg) et *l'histidine (His)*. Ces aminoacides ont tous 6 carbones.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R chargée négativement :* Se sont des acides aminés à caractère acide. A PH 6-7 ces acides aminés sont chargés négativement. Les deux acides aminés classés dans ce type sont l'acide aspartique (Asp) et l'acide glutamique (Glu).

➤ **Histidine**

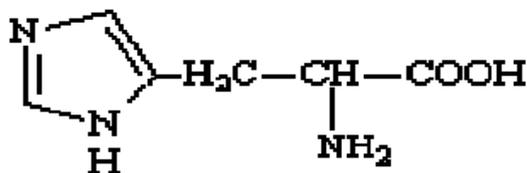


Figure I.10. Formule développée de l'histidine.

C'est un acide aminé essentiel durant la croissance. Il est indispensable à la synthèse de l'hémoglobine et entre dans la composition des enzymes pancréatiques qui digèrent les protéines. Il participe à la réparation des tissus et l'élimination des métaux lourds.

L'histidine est important pour maintenir l'intégrité de la myéline, qui protège les nerfs. Trois composés de l'histidine se trouvent dans l'organisme : l'ergothionéine dans les globules rouges du sang et dans le foie, la carnosine : un dipeptide composé de l'histidine et de la béta-alanine, et l'ansérine (1-méthylcarnosine). Ces deux derniers composés sont des constituants du muscle.

Dans ce travail, nous avons cherché à évaluer le pouvoir inhibiteur de *l'histidine* vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux, au contact d'une solution de NaCl 3%.

III.1. Introduction

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de l'histidine sur la corrosion d'un acier au carbone. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de NaCl à 3% en poids.

Le choix de cet acide aminé (histidine) comme substance inhibitrice repose sur sa solubilité en milieu aqueux, sa disponibilité et surtout son non-toxicité. De plus, c'est un produit biodégradable contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous utilisons ici, deux techniques expérimentales, à savoir : la technique gravimétrique et la technique potentiostatique afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour mesurer l'efficacité d'inhibition de l'histidine, un produit ami de l'environnement, vis-à-vis de la corrosion du fer au contact d'une solution de NaCl 3% .

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition ; la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques (NaCl 3%) ainsi que des solutions inhibitrices, s'avèrent primordiales.

III.2. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC04EK et de surface active de 2 cm². La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau III.1, suivant :

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier de type DC04EK .

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Fe
Pourcentage %	0.042	0.01	0.22	0.009	0.005	0.029	-	balance

Notons ici que ce métal possède d'excellentes caractéristiques mécaniques.

La réalisation des échantillons de forme voulue et de dimensions données a nécessité les opérations suivantes:

Une fois le métal est découpé en petites plaquettes de dimensions (20 x 20 x 1.5) mm, Comme le montre la figure (III.1) ci-dessous.



Figure III.1. Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC04EK.

la préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec du papier abrasifs de granulométrie décroissante : 400, 600, 800 et 1000 mesh afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, les échantillons sont lavés avec de l'eau distillée, rincés avec de l'acétone, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.

Pour les mesures électrochimiques (potentiostatiques), l'une des faces du métal est soudée à un fil conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. L'échantillon est couvert d'une couche isolante à l'exception de la face à exposer au milieu. (voir figure III.2)

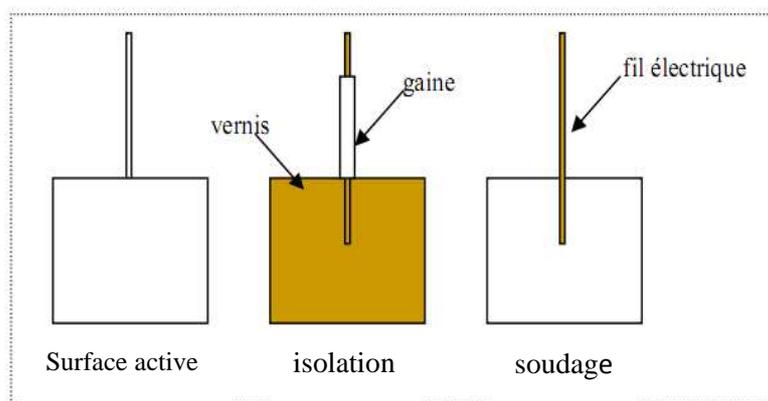
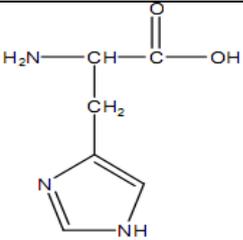


Figure III.2. Préparation des échantillons en acier DC04EK, pour les mesures potentiostatiques.

La préparation des solutions électrolytiques (NaCl 3%) est obtenue en dissolvant 30 grammes de NaCl pur de marque Merck, dans un litre d'eau distillée. L'inhibiteur (histidine) est dissout, pour des concentrations déterminées, dans des solutions de NaCl 3%.

Le produit inhibiteur à tester est un acide aminé (Histidine) dont les propriétés sont montrées sur le tableau III.2.

Tableau III.2. Propriétés physiques et Structure de l'acide aminé utilisé (histidine), d'après ^[66].

Nom	Abrév.	Masse Molaire (g / mol)	Solubilité dans H ₂ O à 25 °C(g/100g)	Pi* à 25 °C	Radical "R"	Structure
Histidine	His	155.16	4.19	7.64	Hétérocyclique azoté avec deux atomes d'azote	

* : Pi: est le pH physiologique ou point isoélectrique

III. 3. Conditions opératoires

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures, par différentes techniques, dans le milieu NaCl 3%, en absence et en présence des produits inhibiteurs sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3. Conditions et paramètres opératoires.

Méthodes	Paramètres	Moyen - valeurs
Gravimétrie	Température	30 °C
	Surface exposée	4 cm ²
	Aération	naturelle
Potentiostatique : Méthode de Tafel et méthode de de résistance de polarisation (Rp)	Température	30 °C
	Surface exposée	2 cm ²
	Temps de stabilisation du potentielle de corrosion (OCP)	40 min
	Aération	Naturelle
	E - Ecorr	± 20 mV/ Ecorr.....pour la méthode de Rp ± 200 mV/ Ecorr..... pour la méthode de tafel
	Vitesse de balayage	0,2 mV/spour la Rp 0,5 mV/spour tafel

III.4. Technique gravimétrique

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse et d'évaluer la vitesse de corrosion qui. Cette dernière est définie comme étant la perte de poids par unité de surface et de temps et elle est exprimée en (g/cm².j).

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est donnée par la l'équation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s.t} \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

Où :

V_{corr} : vitesse de corrosion

Δm : la perte de masse en mg. Où : $\Delta m = m_0 - m_1$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'immersion

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'immersion.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en jour.

❖ L'efficacité inhibitrice par gravimétrie

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

$$\text{IE}(\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

V_0 et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

❖ protocole

Après polissage, on pèse l'échantillon métallique ensuite on l'introduit dans un bêcher contenant différentes concentrations en produit inhibiteur dans une solution NaCl 3%. La durée d'immersion s'étale de un(1) à sept (7) jours.

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve, l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse. Aussi, on relève les valeurs de la conductivité et du pH de différentes solutions avant et après l'immersion du métal.

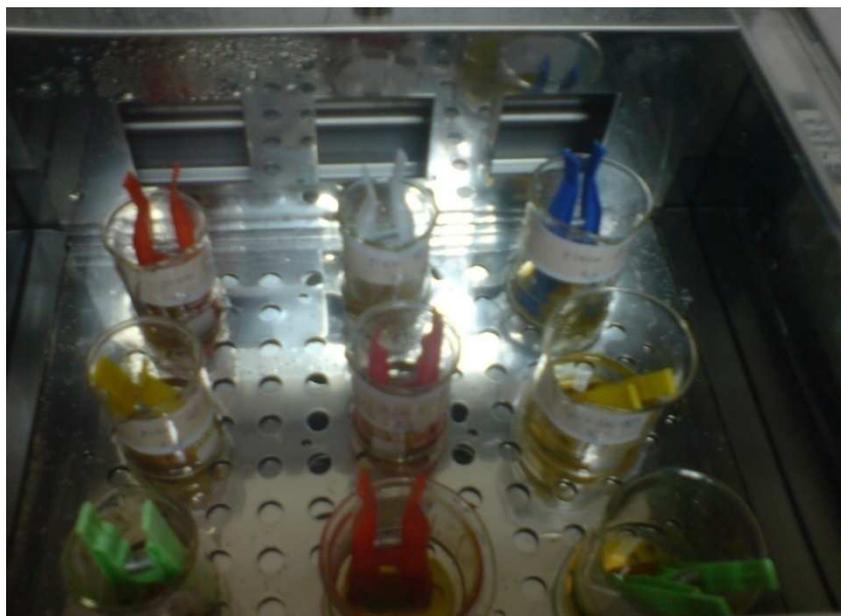


Figure III.3. *Photo des échantillons dans le bain marie*

Les résultats obtenus, par gravimétrie, sont donnés en chapitre IV, ci- après.

III.5. Technique potentiostatique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend:

- Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 100 ml. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes ; les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.
- Un Potentiostat/Galvanostat (voir figure III.4), type : **VoltaLab21, PGP201** compact, qui peut être utilisé en autonome (touches de fonctions en façade) ou bien piloté par le logiciel VoltaMaster 4
- Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données



Figure III.4. Image photographique du potentiostat/Galvanostat *voltalab21*, utilisé.

La figure (III.5) présente un schéma simplifié du dispositif de mesure électrochimique utilisé.

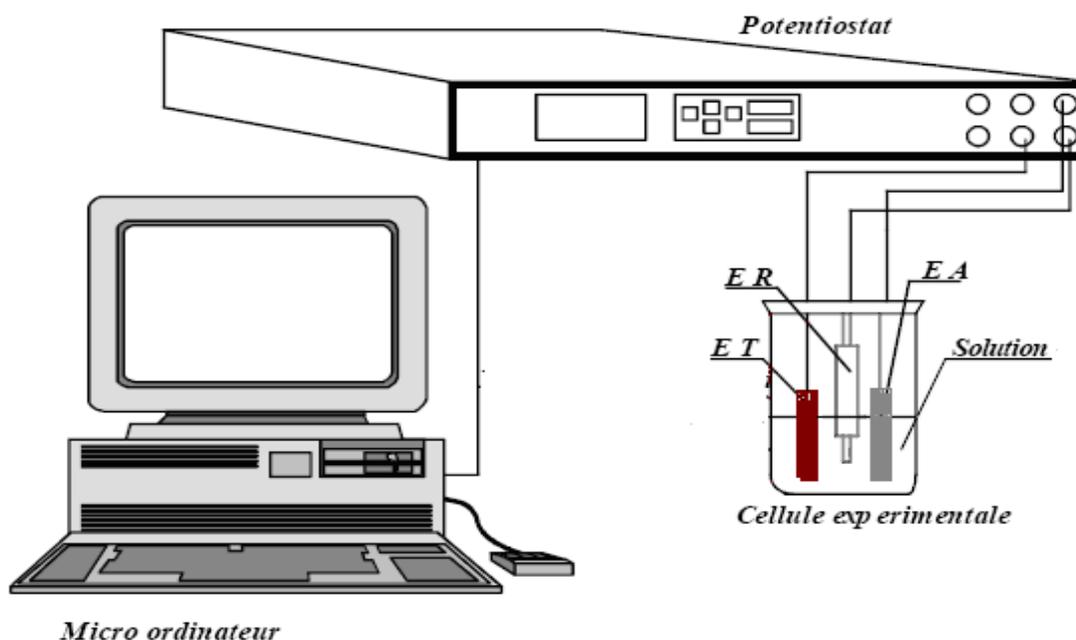


Figure III.5. Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.

- **Description et principe de fonctionnement de l'appareillage :**

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence ECS (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et

connectées au potentiostat/galvanostat : *voltalab21*, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni de logiciel **voltmaster4**, permettant le tracé des courbes: $E = f(I)$ et $E = f(\log i)$, et détermine ainsi plusieurs paramètres de corrosion (vitesse, résistance, ...etc).

L'électrode de référence doit être placée de manière à ne pas avoir une chute ohmique importante entre l'électrode de travail et cette dernière.

- **Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel :**

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure.

Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient, $i = i_a$, on a une droite de Tafel anodique. Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient, $i = i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de i_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

En pratique, on réalise une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de ± 250 mV ou ± 250 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0,5 mV/s et nous mesurons la densité de courant en fonction de potentiel.

- **Détermination de la résistance de polarisation (R_p) :**

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de ± 20 mV ou ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0,2 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultant.

- **L'efficacité inhibitrice par potentiométrie**

Quelque soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

Par la méthode de tafel, le taux de l'efficacité d'inhibition peut être évalué en utilisant la relation suivante :

$$IE(\%) = \left[1 - \frac{i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}} \right] \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (III.3)$$

i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$ représente respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur ^[67].

Par la méthode de résistance de polarisation linéaire, l'efficacité d'inhibition IE (%) peut être calculée par ^[3,68]:

$$IE(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_{p(\text{inh})}} \right] \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (III.4)$$

où R_{p0} et $R_{p(\text{inh})}$ représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

IV.1. Introduction

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution NaCl 3% en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids et potentiodynamique. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

IV.2. Mesures gravimétriques

IV.2.1. Sans inhibiteur

IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion

Les tableaux (IV.1) présente les valeurs de la vitesse de corrosion V_{corr} , de la conductivité électrique et du pH avant et après immersion de l'acier au carbone DC04EK dans la solution NaCl3% pendant une durée qui s'étale de 1 à 7 jours

Tableau IV.1. Vitesse de corrosion, conductivité électrique et pH en fonction du temps d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.

Temps d'immersion (jours)	Technique de gravimétrie		
	$V_{\text{corr}} \cdot 10^6$ (g/mm ² .j)	Conductivité (mS /cm)	pH
0	--	45,40	6,88
1	8,57	46,80	8,14
2	5,65	38,20	7,48
3	5,13	47,73	7,28
4	3,18	48,26	8,01
5	3,04	52,13	7,83
6	2,67	47,63	7,32
7	2,56	48,00	7,56

Les courbes des figures (IV.1), (IV.2), (IV.3), traduisent les résultats donnés sur le tableau IV.1

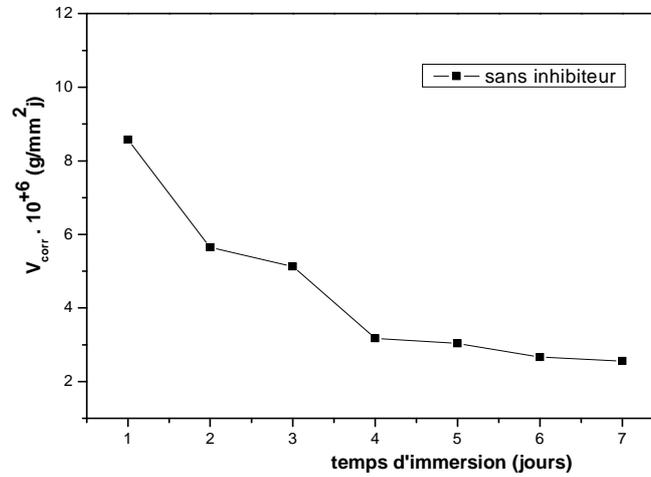


Figure IV.1. Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.

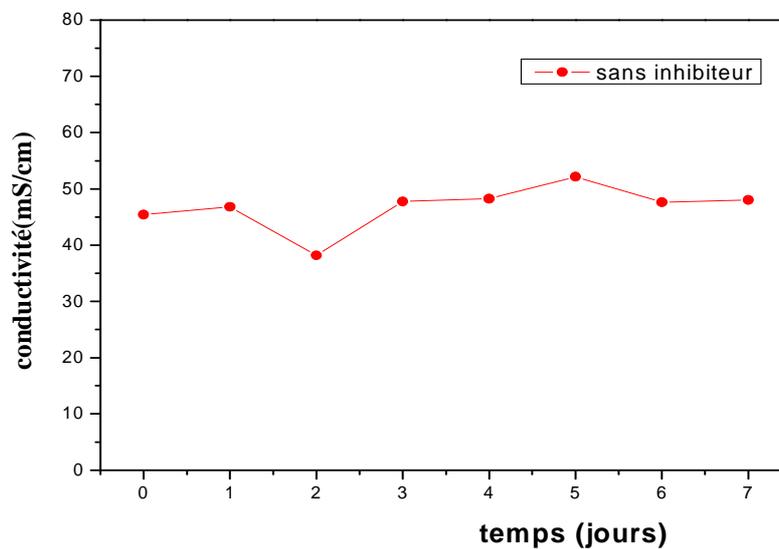


Figure IV.2. Conductivité électrique de la solution, avant et après immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.

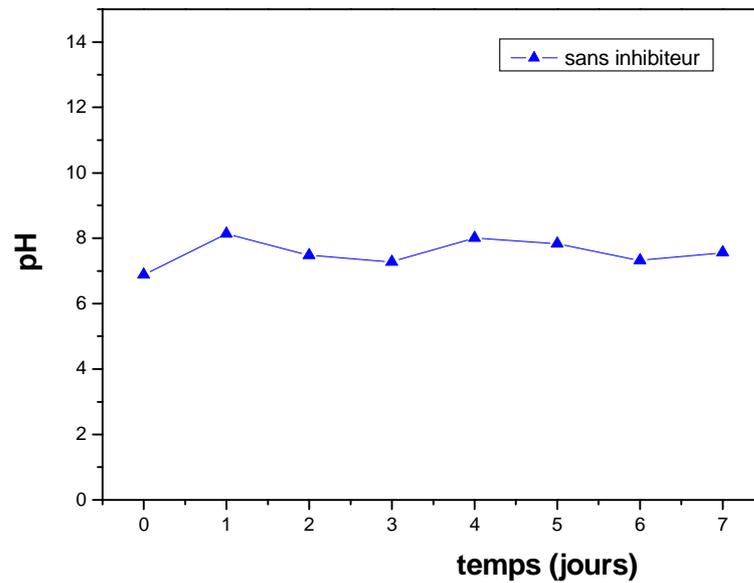


Figure IV.3. *pH de la solution, avant et après immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%, sans inhibiteur.*

Interprétation :

Les résultats du tableau IV.1 et les courbes correspondantes montrent que :

- La vitesse de corrosion prend une valeur élevée dès le premier jour, ensuite elle commence à diminuer. A partir du quatrième jour, cette vitesse diminue lentement mais elle ne s'annule pas. Nous estimons que l'acier a subi une attaque active dès le premier jour avec une vitesse élevée, ensuite il y'aurait un dépôt des produits de corrosion qui ralentissent cette vitesse.
- Les valeurs de la conductivité électrique et du pH augmentent légèrement en fonction du temps d'immersion. Ceci est peut être du à la réduction de l'oxygène dissous, ce qui crée un surplus des ions OH^- , responsables de cette augmentation.

IV.2.2. Action temporelle de l'inhibiteur

Etant donné que la vitesse de corrosion demeure importante durant toute la période d'immersion, ce qui provoque un endommagement du métal, la protection de ce dernier par application d'un inhibiteur devient une nécessité.

Dans ce sens, on a utilisé l'histidine comme produit inhibiteur de corrosion avec des concentrations allant de 10 à 200 ppm et pour différents temps d'immersion. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.2), ci-dessous.

Tableau IV.2. *Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC04EK immergé en milieu NaCl 3%, en fonction de la concentration de l'histidine et pour différents temps d'immersion.*

Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie . 10 ⁶ (g/mm ² .j)						
	1 j	2 j	3 j	4 j	5 j	6 j	7 j
0	8,57	5,65	5,13	3,18	3,04	2,67	2,56
10	2,24	2,27	3,11	2,77	2,43	1,83	2,15
20	3,04	2,36	2,6	2,47	2,40	1,83	1,95
50	3,29	2,38	2,73	2,45	2,93	1,87	1,74
100	3,97	2,53	2,75	2,49	2,61	2,03	2,12
200	4,84	2,71	2,61	2,51	2,53	2,48	2,07

j: jour

Les courbes relatives aux résultats du tableau IV.2, sont illustrées sur la figure IV.4

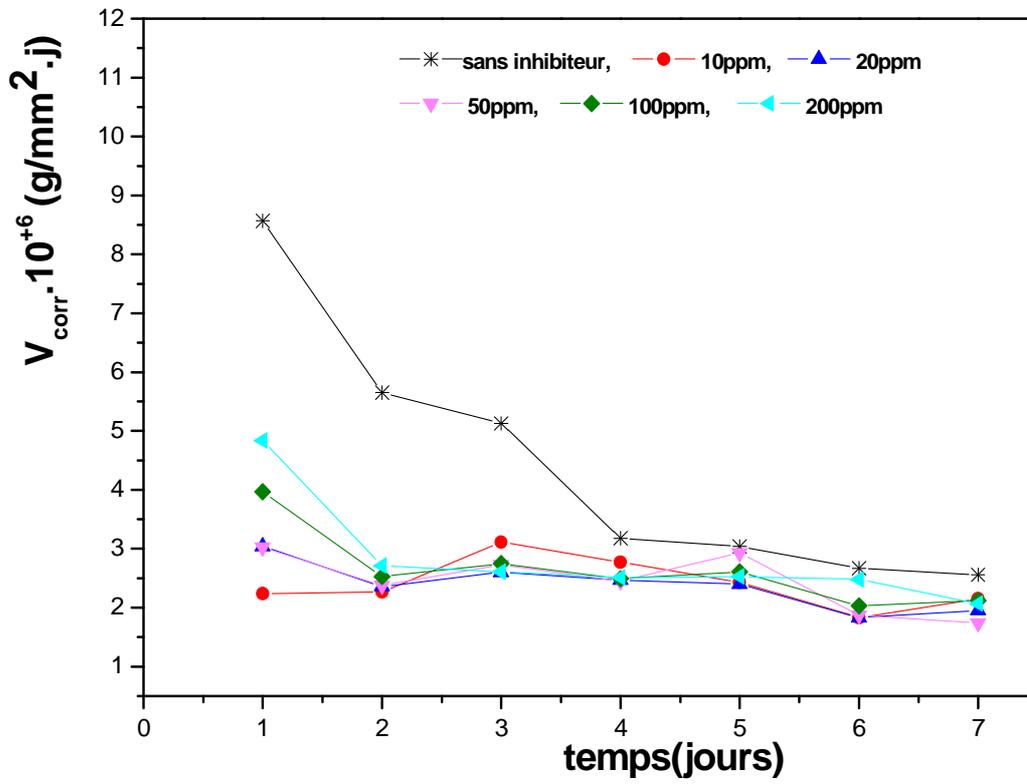


Figure IV.4. Vitesse de corrosion de l'acier DC04EK au contact d'une solution de NaCl 3%, en fonction de temps d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur (histidine).

Les résultats du tableau (IV.2) et de la figure (IV.4), montrent que quelque soit la concentration de l'inhibiteur utilisé et quelque soit le temps d'immersion, la vitesse de corrosion diminue. Cette diminution est très remarquable après une journée d'immersion et pour une concentration de 10 ppm en inhibiteur, elle passe de $8,57 \cdot 10^{-6}$ à $2,24 \cdot 10^{-6}$ g/mm².j. En ce qui concerne l'efficacité d'inhibition, elle est calculée par la formule(III.2) donnée en chapitre III. Les résultats du calcul en fonction de la concentration en inhibiteur et du temps d'immersion sont consignés dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3. Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC04EK immergé en milieu NaCl 3%, en fonction de la concentration de l'histidine pour différents temps d'immersion.

Concentration (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie						
	<i>IE(%)</i>						
	1 j	2 j	3 j	4 j	5 j	6 j	7 j
0	0	0	0	0	0	0	0
10	73,86	59,65	39,37	12,89	20,06	31,46	16,01
20	64,52	58,23	49,31	22,32	21,05	31,27	23,82
50	61,61	57,78	46,68	22,95	3,61	29,95	32,03
100	53,67	53,71	46,29	21,69	14,14	23,97	17,18
200	43,52	51,94	46,87	20,91	16,77	07,11	19,14

Ce tableau montre que le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de **10 ppm en inhibiteur**, après des temps d'immersion de 1 jour ($IE\% = 73,86$) et de 2 jours ($IE\% = 59,65$).

Ce taux est satisfaisant en tenant compte de l'agressivité du milieu NaCl 3%.

Après 3 jours d'immersion, le taux d'inhibition demeure insuffisant malgré l'aide en inhibition apportée par le dépôt des produits de corrosion.

IV.2.3. Optimisation de la concentration en inhibiteur

Etant donné que les meilleurs taux d'inhibition sont obtenus après 1 jour d'immersion, on essaie, dans ce paragraphe, de chercher la concentration optimale en inhibiteur. Les concentrations choisies s'étalent de 2 à 200 ppm.

Les résultats obtenus, par la technique gravimétrique, sont portés sur le tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Efficacités d'inhibition, par gravimétrie, en fonction de la concentration en inhibiteur de l'acier DC04EK immergé dans une solution NaCl 3% pendant 1 jour.

Concentration en inhibiteur (ppm)	0	2	4	6	8	10	20	50	100	200
Efficacité inhibitrice IE(%)	0	32,78	61,02	66,39	68,37	73,86	64,52	61,61	53,67	43,52

La courbe, relative aux résultats de ce tableau, montrant l'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur et pour un temps d'immersion de 1 jour, est donnée sur la figure (IV.5).

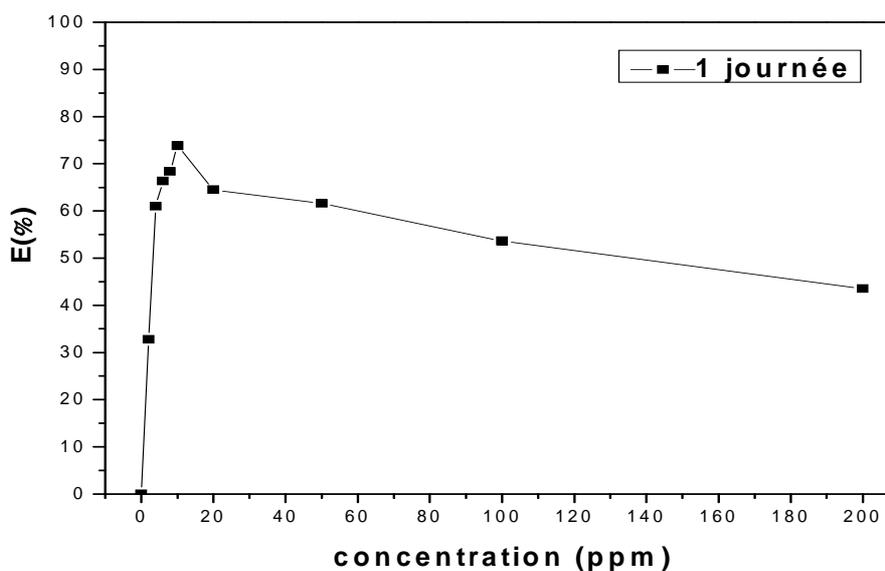


Figure IV.5. Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier DC04EK au contact d'une solution de NaCl 3%, en fonction de la concentration en inhibiteur (histidine). Temps d'immersion = 1 jour.

Les résultats du tableau (IV.4) et de la figure (IV.5), montrent que la concentration optimale se trouve autour de 10 ppm. Cette concentration donne un taux d'inhibition d'environ 74 %. Nous estimons que ce résultat est encourageant.

IV.2.4. Stabilité de l'inhibiteur dans le temps

Dans cette partie, on va suivre l'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale de 10 ppm.

Les résultats obtenus dans ce sens sont donnés dans le tableau (IV.5) et illustrés sur la figure (IV.6), ci-dessous.

Tableau IV.5. Efficacités d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour une concentration de 10 ppm en inhibiteur.

Temps d'immersion (jours)	1	2	3	4	5	6	7
Efficacité IE(%)	73,86	59,65	39,37	12,89	20,06	31,46	16,01

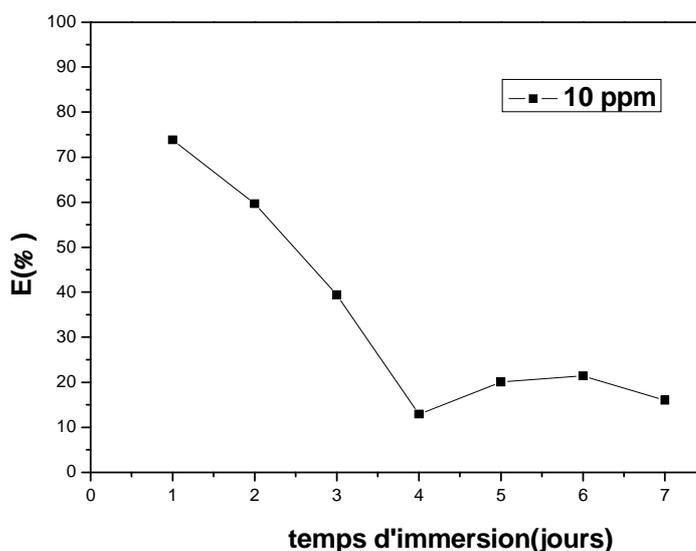


Figure IV.6. Evolution de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour une concentration de 10 ppm en inhibiteur.

Les résultats du tableau (IV.5) et de la figure (IV.6), montrent que l'inhibiteur (histidine) perd, en fonction du temps, ses propriétés inhibitrices. Nous pensons que cet inhibiteur est efficace pour une durée d'immersion ne dépassant pas 2 jours. Au delà il se montre moins efficace.

IV.2.5. Mesure des paramètres de solution

➤ Variation de la conductivité électrique de la solution

Le tableau (IV.6), montre les valeurs de la conductivité électrique, après retrait de l'acier DC04EK, de la solution contenant différentes concentrations en inhibiteur (histidine) et pour des temps d'immersion allant de 1 à 7 jours.

Tableau IV.6. Conductivité électrique en fonction de la concentration de l'histidine et pour différents temps d'immersion.

Concentration en inhibiteur (ppm)	Conductivité (mS/ cm)						
	1 j	2 j	3 j	4 j	5 j	6 j	7 j
0	46,8	38,2	47,73	48,26	52,13	47,63	48
10	46,15	44,5	45,4	42,1	49,9	50,55	55,5
20	49,65	44,4	44,5	40,5	51,65	49,9	62,25
50	48,7	44,65	45,95	42,45	50,45	50,15	62
100	45,4	44,4	53,6	42,75	49,55	51,6	60,2
200	62,75	44	55,1	46,4	49,4	54,3	56,7

Les valeurs de ce tableau montrent que la conductivité électrique de la solution change légèrement en fonction de temps d'immersion, après introduction de différentes concentrations en inhibiteur.

D'autre part, on remarque que la conductivité augmente légèrement, pour toutes les concentrations en inhibiteur, à partir du cinquième jour d'immersion en solution NaCl 3%. Cette augmentation de la conductivité traduit la présence d'un surplus en espèces ioniques, probablement les ions OH⁻ et les cations d'inhibiteur. Notons ici, que la forme cationique de l'inhibiteur est dominante en tenant compte de la valeur du pH du milieu et de la valeur du pHi de l'inhibiteur (histidine).

➤ **Variation du pH de la solution**

Le tableau (IV.7), montre les valeurs du pH, après retrait de l'acier DC04EK, de la solution contenant différentes concentrations en inhibiteur (histidine) et pour des temps d'immersion allant de 1 à 7 jours.

Tableau IV.7. *pH de la solution NaCl 3% en fonction de la concentration de l'histidine et pour différents temps d'immersion.*

Concentration en inhibiteur (ppm)	pH						
	1 j	2 j	3 j	4 j	5 j	6 j	7 j
0	8,14	7,84	7,28	8,01	7,83	7,32	7,56
10	6,91	6,99	6,2	7,04	7,97	6,9	7,03
20	7,08	6,85	7,04	6,29	8,2	6,79	6,9
50	7,21	6,63	6,99	6,8	8,4	6,98	7,02
100	8,04	7,9	7,01	6,6	8,05	6,89	7,05
200	8,04	7,86	7,34	7,27	8,13	6,99	6,86

Ce tableau montre que l'ajout de l'inhibiteur affecte légèrement la nature de la solution, mais globalement le pH de la solution reste proche de la neutralité, malgré l'ajout des concentrations élevées en inhibiteur qui est connu par son appartenance à la série des acides aminés basiques.

Pour des concentrations plus faibles que 10 ppm, le tableau (IV.8) et les figures (IV.7), (IV.8), montrent l'évolution de la conductivité électrique et du pH pour un temps d'immersion de 1 jour.

Tableau IV.8. Conductivité et pH de la solution NaCl 3% en fonction de la concentration de l'histidine, pour un temps d'immersion de 1 jour.

Concentration (ppm)	Conductivité (mS/ cm)	pH
0	46,8	8,14
2	46,25	6,48
4	46,35	7,02
6	46,25	6,75
8	46,40	6,78
10	46,15	6,91

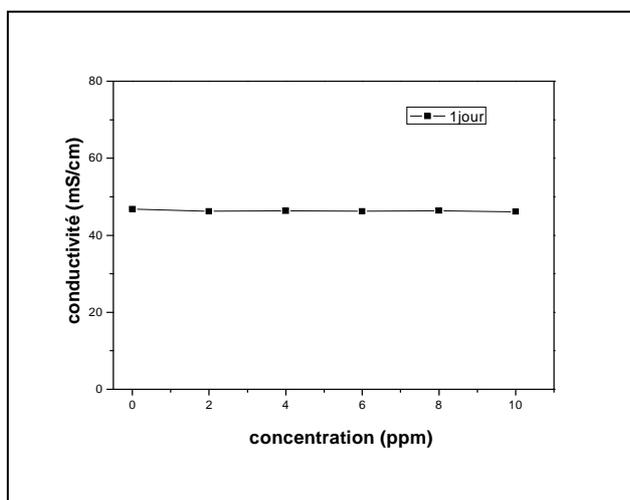


Figure IV.7. Conductivité en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 1 jour.

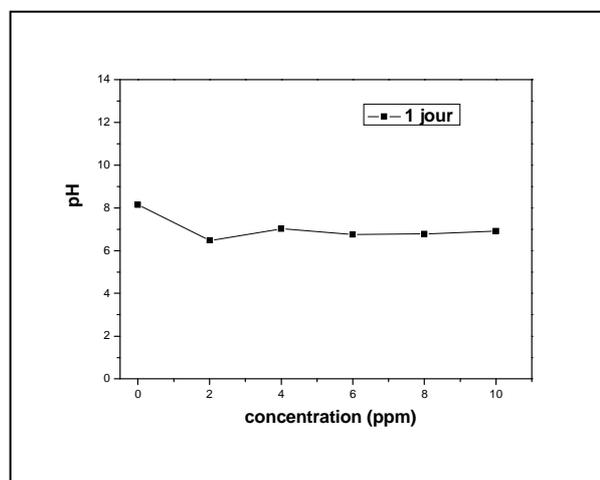


Figure IV.8. pH en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 1 jour.

Pour des valeurs faibles de concentration en produit inhibiteur, la conductivité et le pH de la solution changent très peu et ce malgré le caractère basique de l'histidine.

IV.3. Mesures électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et de son inhibition : les processus électrochimiques.

IV.3.1 Comportement de l'électrode à l'abandon

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par le chronopotentiogramme de la figure (IV.9). Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion libre de l'électrode de travail DC04EK en contact d'une solution de NaCl 3%, durant environ 40 minutes d'immersion.

On note, sur cette figure, une évolution rapide du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électronégatives durant les 30 premières minutes d'immersion ; ce qui est dû au déroulement simultané à l'interface électrode/ solution de deux réactions ^[69, 70,71]. Une réaction de dissolution du fer d'une part et une autre réaction de réduction de l'oxygène dissous d'autre part. Le potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'électrode de travail évolue dans le sens des valeurs plus négatives ensuite vers des potentiels quasi-stationnaires au-delà de 30 minutes d'immersion ($E_{i=0} = - 680 \text{ mV/ECS}$).

Après l'ajout de l'inhibiteur à base de l'histidine, nous remarquons sur la figure (IV.10) que les courbes de l'OCP changent très peu de part et d'autre de la courbe obtenue en absence de l'inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action mixte de l'inhibiteur.

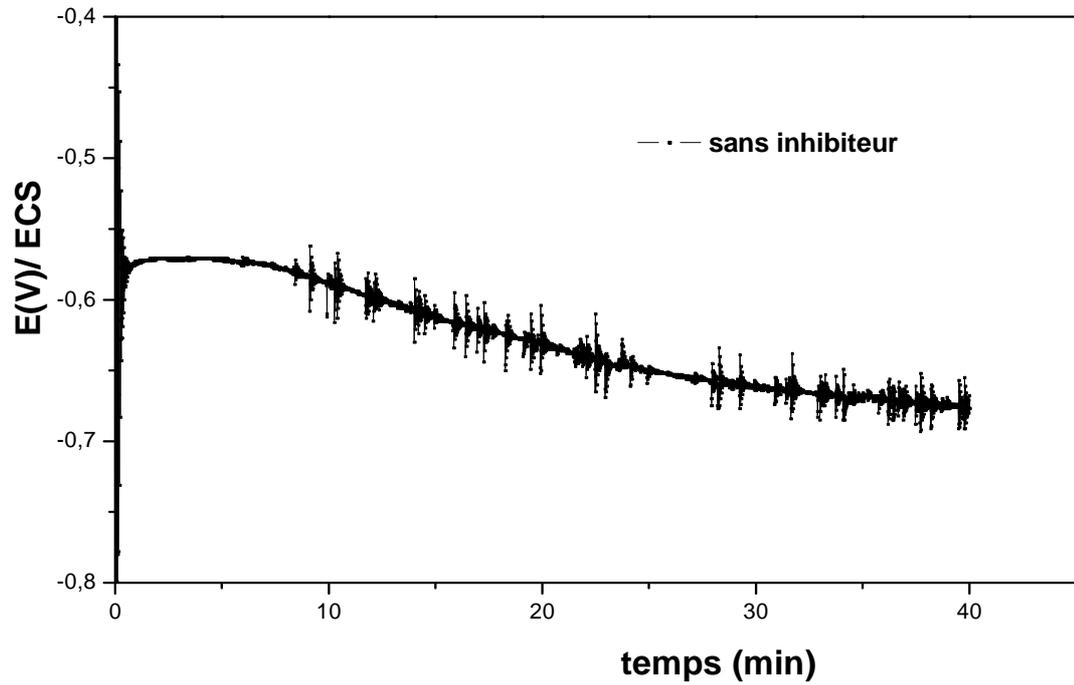


Figure IV.9. Chronopotentiogramme de l'acier DC04EK dans une solution aérée de NaCl 3% .

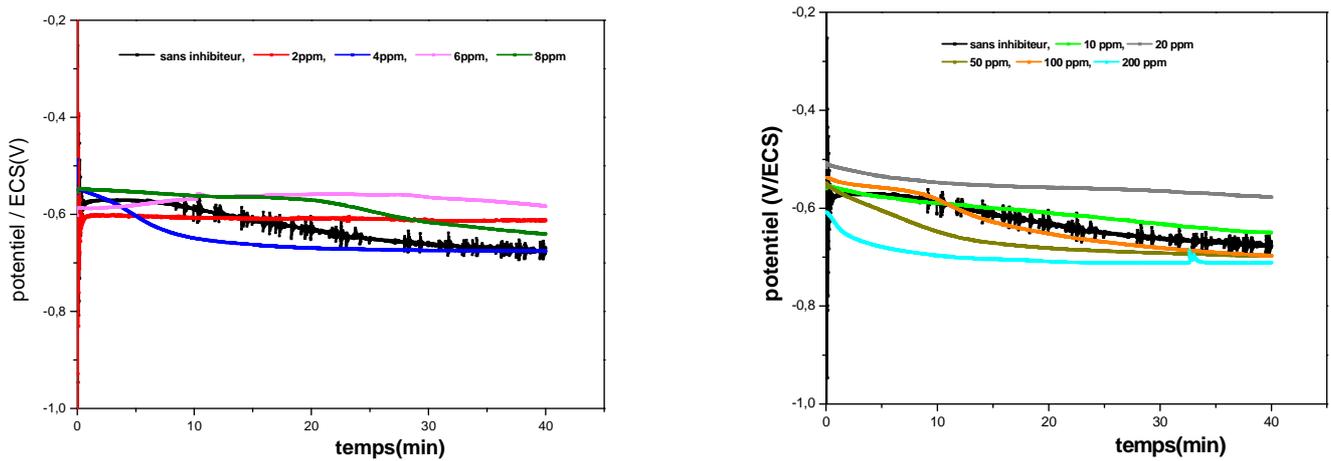


Figure IV.10. Chronopotentiogrammes de l'acier DC04EK dans une solution de NaCl 3% , Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (histidine).

IV.3.2 Courbes intensité-potentielle (i-E)

L'électrode de travail subit d'abord un traitement de surface avant son introduction dans la cellule électrochimique contenant la solution électrolytique. Aucune agitation n'est opérée sur la solution ; le milieu étant stagnant.

On laisse le système, en circuit ouvert, durant 40 minutes, temps nécessaire pour qu'un état stationnaire soit atteint. Après quoi, on polarise l'électrode de travail.

La figure (IV.11) présente la courbe de polarisation relative à l'acier DC04EK immergé dans un milieu de NaCl 3% naturellement aéré.

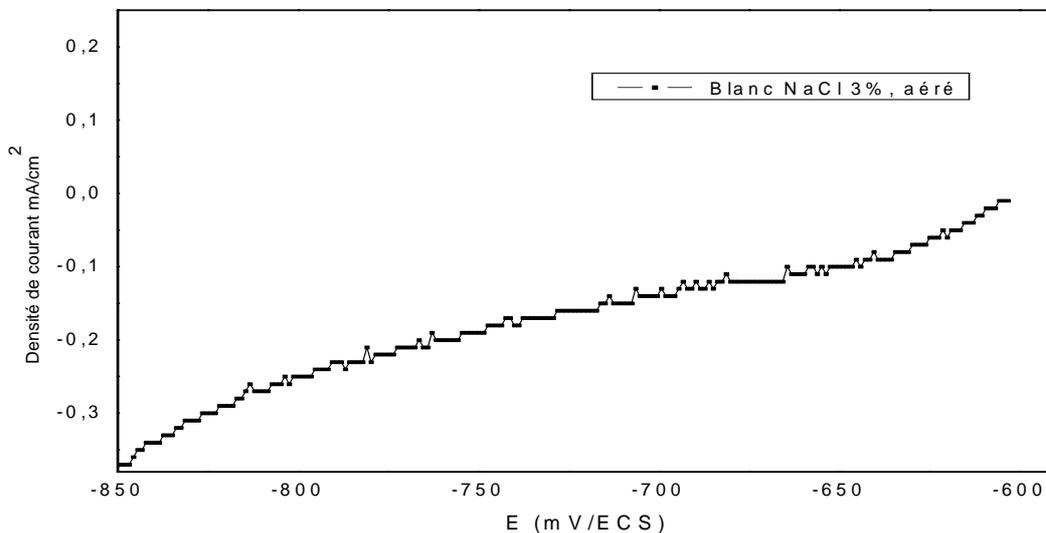


Figure IV.11. Courbe de polarisation de l'acier DC04EK immergé dans une solution de NaCl 3% naturellement aéré. Sans inhibiteur.

L'examen de la courbe de la figure (IV.11), montre une activation progressive de l'électrode avec la polarisation avant d'atteindre un large plateau où la densité de courant est quasiment constante avec l'augmentation du potentiel.

Ce palier est attribué à la diffusion et réduction de l'oxygène dissous dans la solution corrosive. Il s'agit vraisemblablement du processus décrit par la réaction suivante ^[3, 70, 72,73] :



Il est à noter que cette réaction est contrôlée par un processus diffusionnel. L'activité de l'électrode enregistrée aux fortes surtensions cathodiques, au-delà de $E = -850$ mV/ECS, qui se manifeste par une croissance rapide et continue du courant, correspond à la réaction de réduction de l'eau qui s'accompagne d'un dégagement de l'hydrogène selon la réaction ^[3]:



IV.3.2.1 Temps d'immersion de 40 minutes

❖ Méthode de TAFEL

Dans cette partie, on s'intéresse au comportement de l'acier DC04EK en contact de solution de NaCl 3%, en présence de l'histidine comme produit inhibiteur. Après une attente de 40 minutes, temps nécessaire pour la stabilisation du potentiel et d'enregistrement de la valeur de potentiel (OCP) ou de E_{corr} , on commence à enregistrer Les courbes de polarisations en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique, d'un potentiel de ± 250 mV/ E_{corr} et avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s.

La Figure (IV.12), représente les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC04EK au contact du milieu NaCl 3%, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau (IV.9).

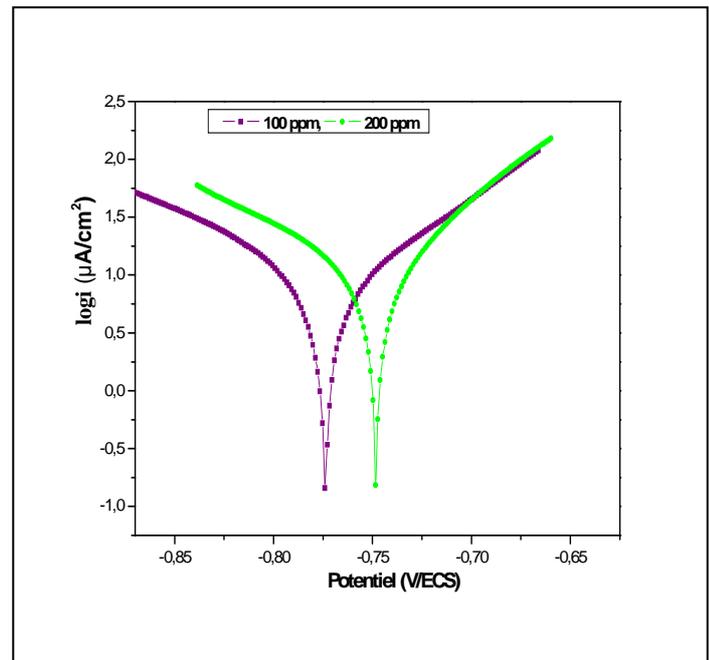
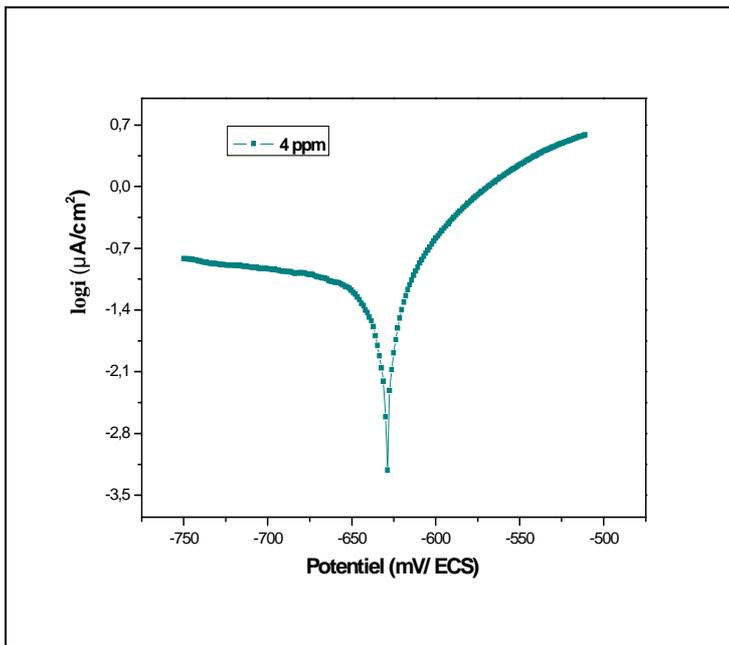
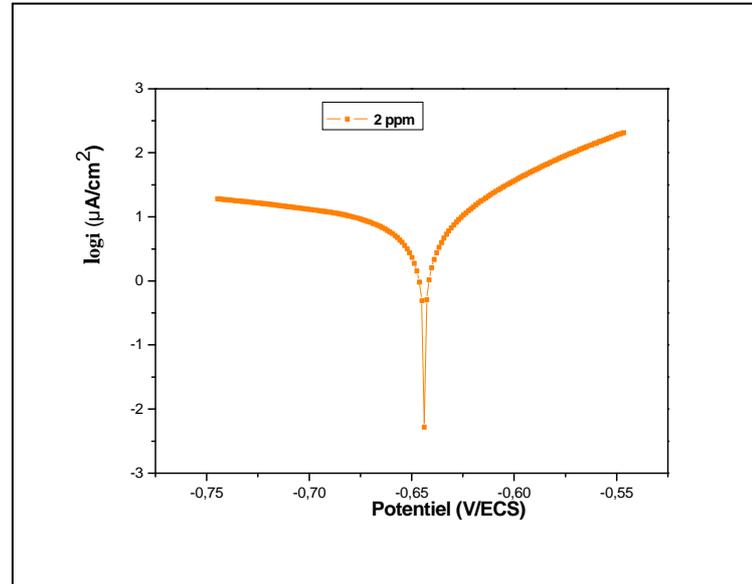
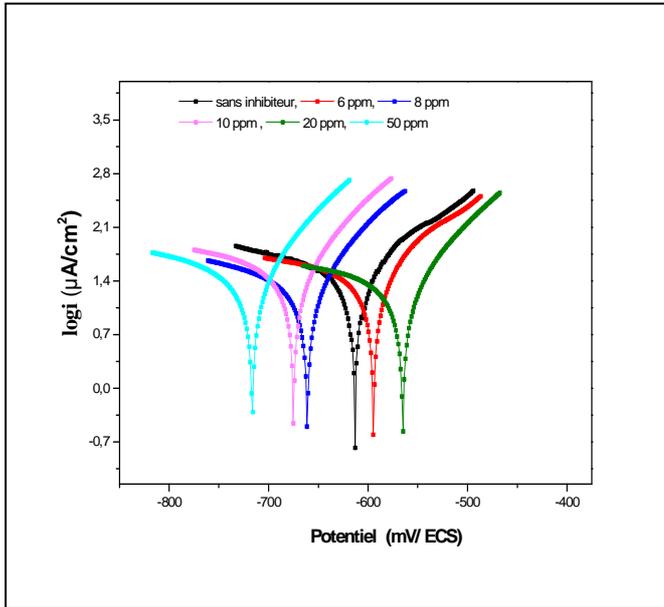


Figure IV.12. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentration de l'histidine. Temps d'immersion = 40 minutes.

Tableau IV.9. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur. Temps d'immersion = 40 min

Conc. Inhib. (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	Efficacité inhibitrice (IE%)
0	-602,6	36,84	60,3	-383 ,2	0
2	- 643,9	9,43	65,9	-252,7	74,40
4	-629,2	44,26	64,9	- 402,6	<
6	-594,7	21,32	106,9	-443,8	42,13
8	-661,2	11,79	72,4	-267,3	68,0
10	-675,1	17,19	74,4	-283,7	53,34
20	-565,2	12,37	78,2	-344,7	66,42
50	-716,6	14,62	75,1	-278,5	60,31
100	-773,9	10,62	101,5	-143,0	71,17
200	-748,3	11,85	75,2	-120,7	67,83

L'efficacité d'inhibition (IE%) dans ce tableau est calculé par la formule donnée en équation (III.3)

Le tableau (IV.9) montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement vers des valeurs plus cathodiques, après l'ajout de l'inhibiteur (histidine). Ceci nous laisse penser d'une action cathodique de l'inhibiteur, ce qui est préféré dans la lutte contre la corrosion par utilisation des inhibiteurs.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, calculées à partir des courants de corrosion, extraits des courbes de polarisation, oscillent entre 40 et 75 % et une concentration de 8 ppm est suffisante pour donner une protection d'environ 70 %.

❖ Méthode de résistance de polarisation linéaire (méthode de LRP)

Une autre méthode potentiostatique est utilisée afin d'évaluer l'efficacité d'inhibition de l'histidine en se basant sur la mesure de la résistance de polarisation (R_p) dans un domaine restreint en potentiel (± 20 mV/ E_{corr}) et dont la vitesse de balayage est de l'ordre 0,5 mV/s.

Les courbes relatives à cette méthode sont illustrées sur la figure (IV.13) et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Efficacité inhibitrice de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur, évaluée par la méthode de R_p . Temps d'immersion = 40 min

Conc. Inhib. (ppm)	0	2	4	6	8	10	20	50	100	200
R_p (Ohm.cm ²)	614,88	2410,0	548,94	1756,84	2100,0	1490,76	2240,0	1759,54	2430,0	1700,0
Efficacité inhibitrice	0	74,48	-	65,00	70,72	58,75	72,55	65,05	74,69	63,83

Notons ici que l'efficacité d'inhibition ($IE\%$) est évalué par la formule donnée en équation (III.4).

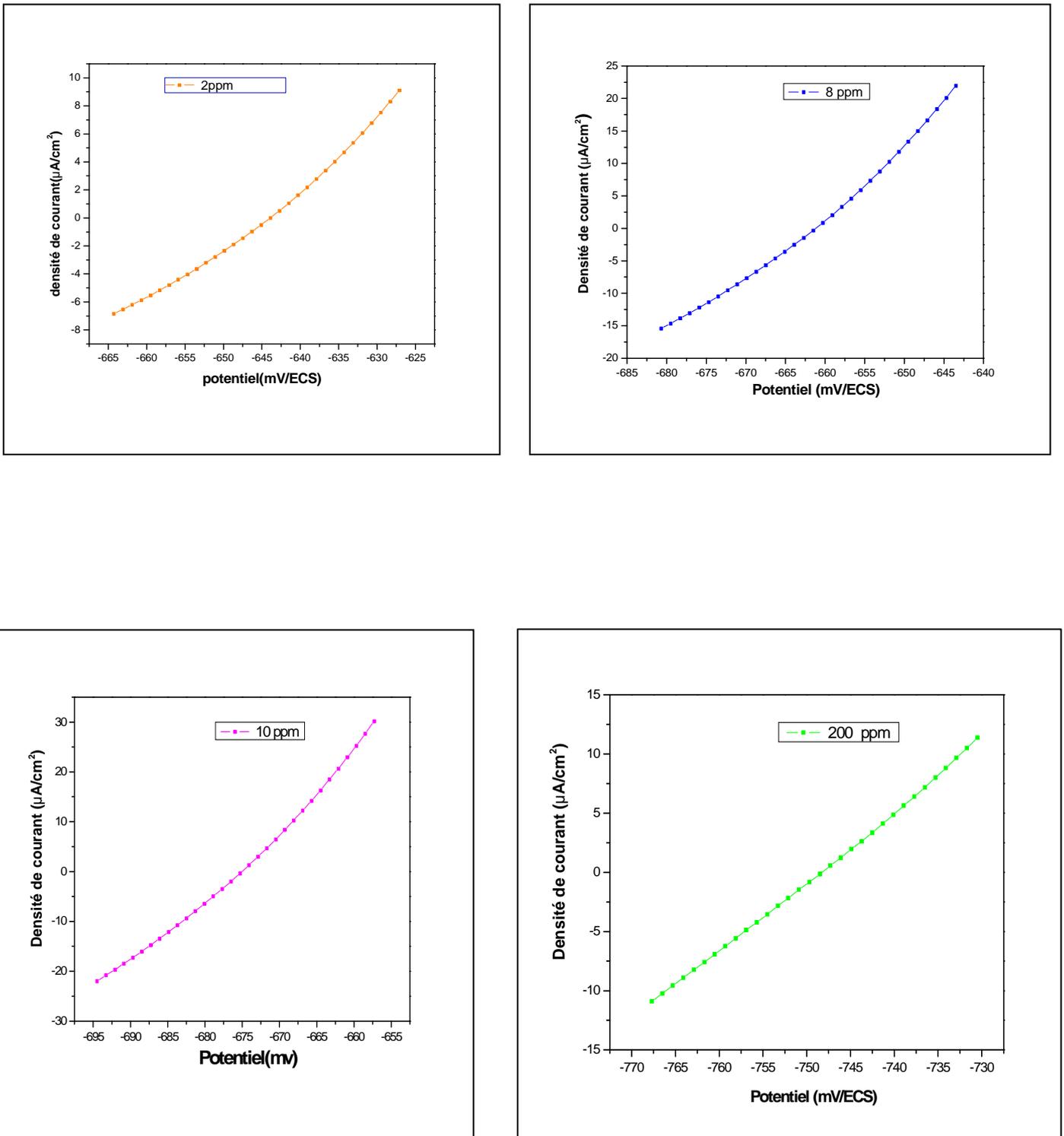


Figure IV.13. Quelques Courbes de polarisation de R_p , obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC04EK immergé dans NaCl 3%, après 40min d'immersion.

La figure (IV.14), présente l'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur utilisé, pour les deux méthodes (Rp et Tafel).

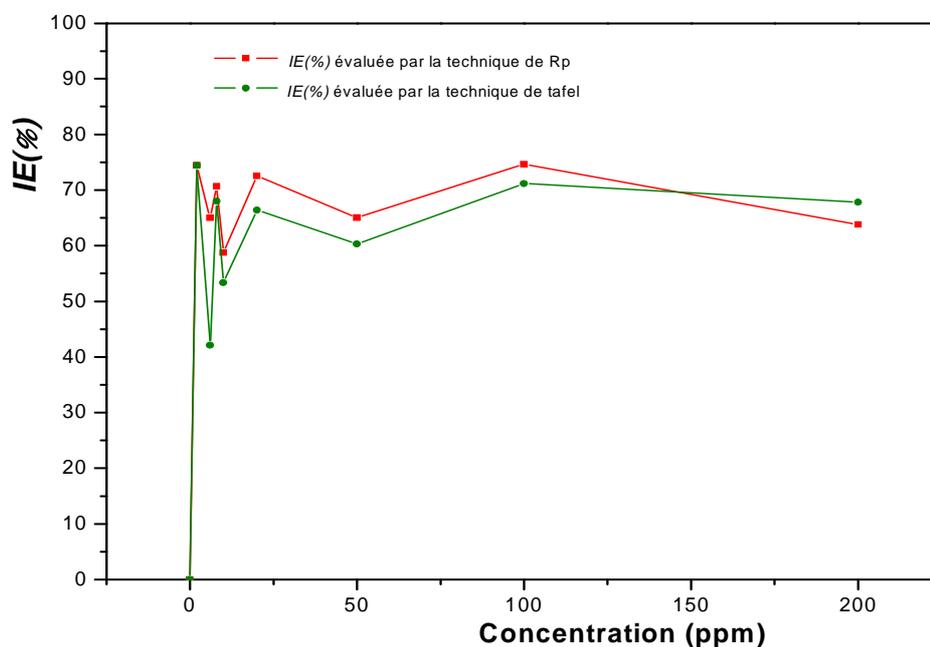


Figure IV.14. Evolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'histidine, après 40 min d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%.

Cette figure montre que l'efficacité d'inhibition de l'histidine, obtenue par les deux techniques, après un temps d'immersion de 40 min de l'acier DC04EK en solution NaCl 3 %, varie entre 60 à 75 % pour l'ensemble des concentrations testées. Ces valeurs sont satisfaisantes surtout pour une concentration de 2 ppm.

IV.3.2.2 Temps d'immersion d'un (01) jour

➤ Méthode de TAFEL

Dans ce cas, on va suivre le comportement de l'acier DC04EK en contact de solution de NaCl3%, en présence de différentes concentrations de l'histidine comme produit inhibiteur et ce, après un temps d'immersion de 1 journée.

Les courbes de polarisations obtenues sont données sur la figure (IV.15) et les paramètres extraits de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition sont portés sur le tableau (IV.11).

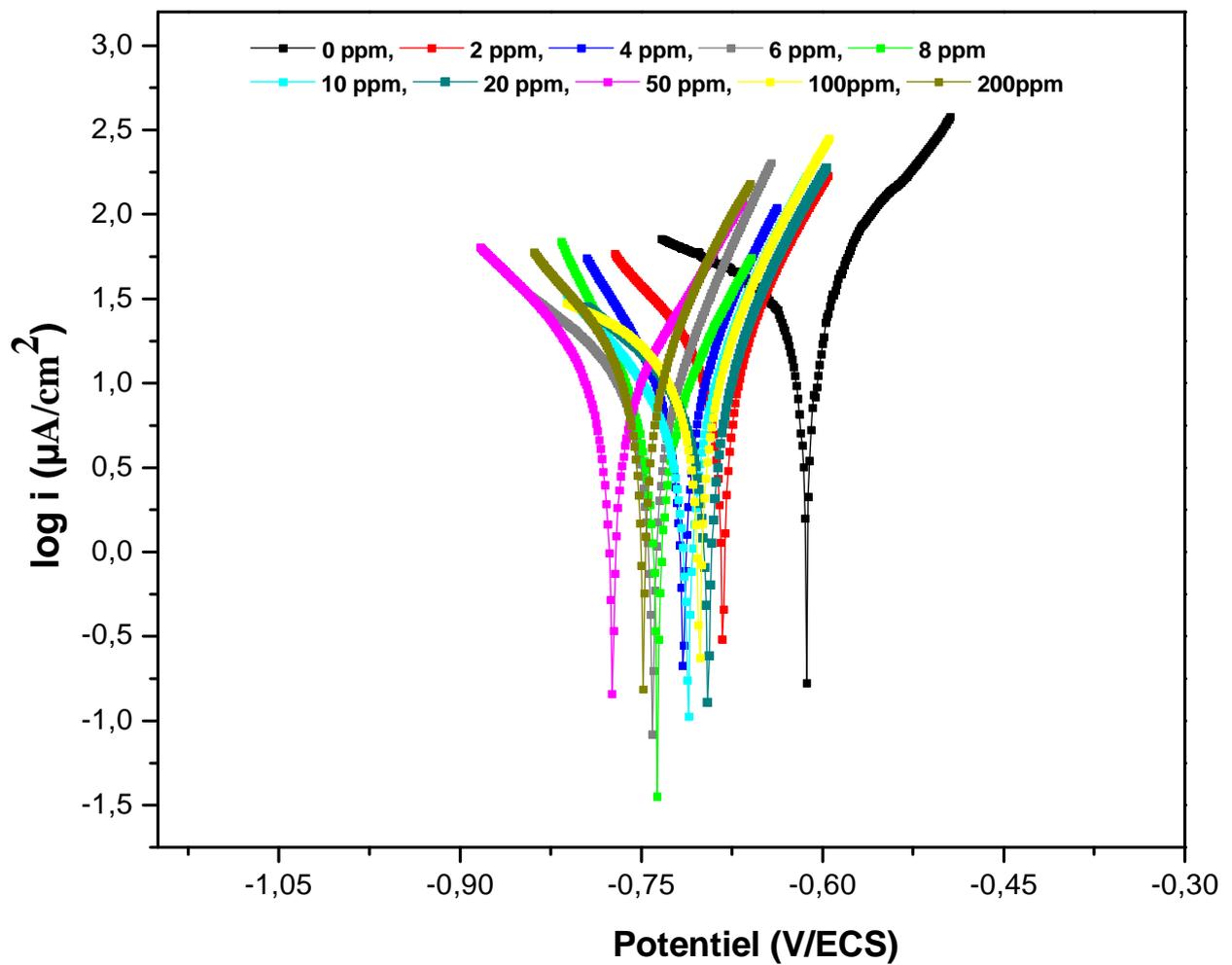


Figure IV.15. Courbes de polarisation de Tafel de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentration de l'histidine. Temps d'immersion = 1 jour.

Tableau IV.11. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans NaCl 3 % M sans et avec addition des l'inhibiteur à différentes concentrations. Temps d'immersion = 1 jour.

Conc. Inhib. (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	B_a (mV)	B_c (mV)	Efficacité inhibitrice (IE%)
0	-613,7	36,36	107,7	-297,8	0
2	-682,4	13,73	72,9	-125,4	62,23
4	-715,4	06,83	61,4	-82,5	81,21
6	-740	07,98	72,1	-179,3	78,06
8	-737,3	04,75	69,2	-66,9	86,93
10	-711,2	05,48	65,2	-127,4	84,93
20	-694,6	07,36	66,4	-167,8	79,76
50	-773	10,62	101,5	-143,0	70,8
100	-701,8	12,20	76,5	-257,0	66,45
200	-748,3	11,85	75,2	-120,7	67,41

(IE%) est calculée à partir des valeurs de courant de corrosion extraite des courbes de Tafel et en utilisant la formule (III.3).

Les résultats de ce tableau (IV.11) montrent une action cathodique, probable, de l'histidine en regardant le déplacement du potentiel de corrosion dans le sens plus négatif.

Aussi, ce produit inhibiteur demeure efficace après un temps d'immersion de 1 jour. Dans ce sens, il s'avère qu'une concentration de 8 ppm est suffisante pour assurer une protection d'environ 87 %.

➤ Méthode de résistance de polarisation

Le comportement de l'acier DC04EK en contact de solution de NaCl 3%, en présence de différentes concentrations de l'histidine, après un temps d'immersion de 1 journée, est suivi par la technique de résistance de polarisation.

Les courbes de polarisations obtenues sont données sur la figure (IV.16) et les valeurs de résistance de polarisation ainsi que de l'efficacité d'inhibition sont portés sur le tableau (IV.12).

Tableau IV.12. Efficacité inhibitrice de l'acier DC04EK dans NaCl 3 % sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur, évaluée par la méthode de R_p . Temps d'immersion = 1 jour

Conc. Inhib. (ppm)	0	2	4	6	8	10	20	50	100	200
R_p (Ohm.cm ²)	945,72	1460	2240	2800	3110	3420	2810	2430	2100	1700
Efficacité inhibitrice	0	35,22	57,78	66,22	69,59	72,34	66,34	61,08	54,96	44,36

Les résultats de ce tableau montrent aussi que l'inhibiteur utilisé demeure efficace contre la corrosion de l'acier et ce, après un temps de séjour d'une journée. De plus, une dose de 10 ppm est suffisante pour avoir un taux de protection qui dépasse 70 %.

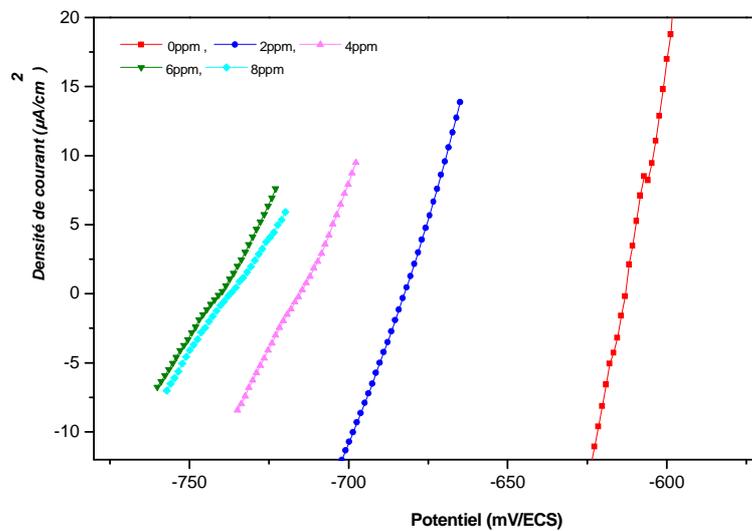
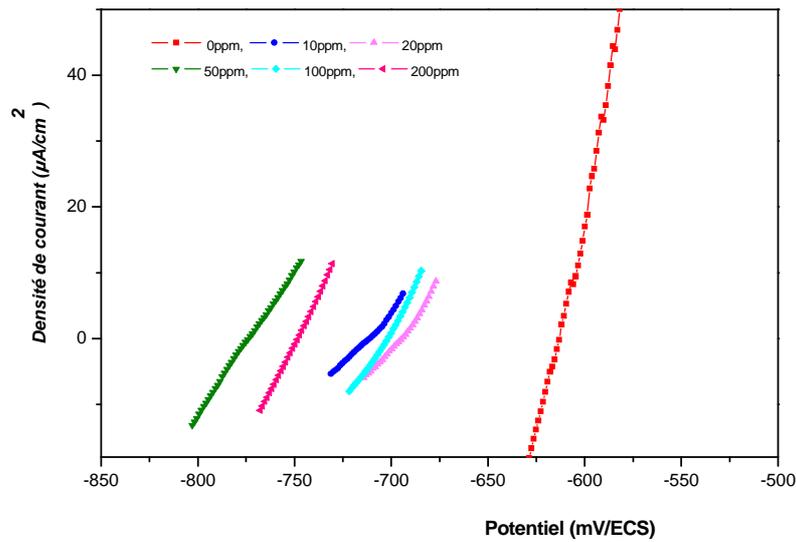


Figure IV.16. Quelques Courbes de polarisation de R_p , obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC04EK immergé dans NaCl 3%, après 1 jour d'immersion.

Le tableau (IV.13), présente une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, après un temps de 1 jour d'immersion de l'acier DC04EK dans une solution de NaCl 3%, en présence de différentes concentrations de l'histidine

Tableau IV.13. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice, obtenues par les trois techniques, après un temps d'immersion de 1 jour.

Concentration (ppm)	Temps d'immersion : 1 jour		
	Méthode de Tafel	Méthode de R_p	Méthode gravimétrique
0	0	0	0
2	62,23	35,22	32,78
4	81,21	57,78	61,02
6	78,06	66,22	66,39
8	86,93	69,59	68,37
10	84,93	72,34	73,86
20	79,76	66,34	64,52
50	70,8	61,08	61,61
100	66,45	54,96	53,67
200	67,41	44,36	43,52

Les courbes représentatives des résultats de l'efficacité du tableau IV.13, sont illustrées sur la figure IV.17, ci-dessous.

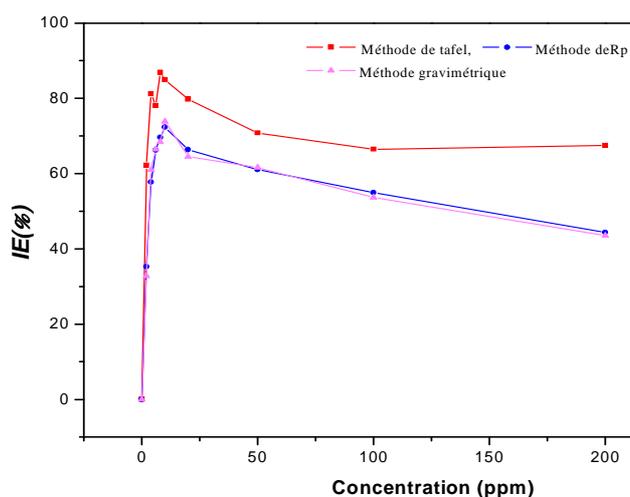


Figure IV.17 : Efficacité d'inhibition, évalué par trois méthodes, en fonction de la concentration de l'histidine, après 1 jour d'immersion de l'acier DC04EK en solution NaCl 3%.

Le tableau IV.13 et la figure IV.17, montrent qu'une concentration de 10 ppm en produit inhibiteur (histidine) assure ainsi une protection qui dépasse 70 % après une journée d'immersion de l'acier DC04EK dans la solution NaCl 3%. Ce résultat étant confirmé par trois techniques de mesures différentes, à savoir : la technique de Tafel, la technique de Rp et la technique gravimétrique.

Notons enfin, que les résultats obtenus par la technique de Rp, après une(1) journée d'immersion, sont en bon accord avec les résultats obtenus par la technique de gravimétrie et ils sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par la technique de Tafel.

Chapitre I :

**CORROSION DE FER
ET
MÉTHODES DE PROTECTION PAR
INHIBITEURS**

Chapitre II :

**MÉTHODES D'ÉTUDES
DES
INHIBITEURS DE CORROSION**

Chapitre III :

**CONDITIONS
ET
TECHNIQUES OPÉRATOIRES**

Chapitre IV :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
RECOMMANDATIONS

PARTIE THÉORIQUE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Nomenclatures

A: facteur pré exponentiel.

a : pente anodique de Tafel

b : pente cathodique de Tafel

β : coefficient de transfert cathodique

E: potentiel appliqué

E_a: énergie d'activation (j.mol^{-1}).

E_a : Potentiel d'équilibre anodique

E_c : Potentiel d'équilibre cathodique

E_C : l'énergie cinétique des électrons émis

E_{eq}: potential d'équilibre redox

E_L : l'énergie de liaison des électrons

F : constante de Faraday (96500 coulombs)

f.é.m : la force électromotrice

hν : l'énergie du rayonnement incident,

I_a : Courant anodique

I_c : Courant cathodique

IE(%) : efficacité inhibitrice en pourcentage

I_L : courant limite de diffusion

I^{*} : intensité de courant corrigé de la diffusion

i : densité de courant global correspondant à la surtension $\eta(\text{A.cm}^{-2})$,

i_a : densité de courant d'oxydation,

i_c : densité de courant de réduction,

i₀ : densité de courant d'échange à l'équilibre rd/ ox,

K_s : constante de solubilité

n : nombre d'électrons mis en jeu.

η : surtension

pH : potentiel d'hydrogène

pHi : *point isoélectrique*

R : *constante des gaz parfaits ($\text{j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)*

S : *la surface (cm^2)*

t : *le temps (s)*

T : *température absolue (K)*

V_{corr} : *vitesse de corrosion (A.m^{-2})*

V₀ : *la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur*

V_{inh} : *la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur*

ØA : *le travail de sortie du spectromètre*

Θ : *le taux de recouvrement*