

# **RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR BATNA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

## **MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité : **Mécanique**

Option : **Science des Matériaux**

Par

**BENARIOUA MOKHTAR**

## **Thème**

**INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER ORDINAIRE PAR**

**LES CHROMATES ET LES MOLYBDATES**

Soutenu le : / /      Devant le jury composé de

D <sub>r</sub> BENBOUTA Abderrachid	Prof	Université de Batna	Président
D <sub>r</sub> MIHI Abdelkader	Prof	Université de Batna	Rapporteur
D <sub>r</sub> BRIOUA Mourad	Prof	Université de Batna	Examineur
D <sub>r</sub> BENTEMAM Hachemi	MCA	Université de Biskra	Examineur

## ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة تثبيط تآكل نوع من الصلب العادي في الماء المقطر بواسطة (كلوريد الزنك – موليبدات الصوديوم) و (كلوريد الزنك – كرومات البوتاسيوم) وهذا باستخدام تقنية الكتلة الضائعة، وتقنيات كهرو كيميائية مثل الاستقطاب عند جهد كهرو ديناميكي والمعاققة الكهرو كيميائية. أكدت النتائج المتحصل عليها أن فعالية المزيج  $[Na_2MoO_4 + ZnCl_2]$  كانت غير كافية بأن تجعله منافسا للمزيج  $[K_2CrO_4 + ZnCl_2]$  الذي أظهر فعالية جد عالية .

## Abstract

In this study, we have considered an experimental work on the protection of a steel, in distilled water solution, using a mixture of inhibitors. Then, to study the efficiency of inhibitors, different inhibitors concentrations have been choosed. The techniques which have been used to characterize the efficiency of the inhibitors are: the gravimetry, the electrochemical polarization and the electrochemical impedance spectroscopy. The obtained results show that the inhibitors mixture of  $(K_2CrO_4 + ZnCl_2)$  give a better protection of the steel than that of  $(Na_2MoO_4 + ZnCl_2)$ . consequently its better efficiency.

## Résumé

Dans Cette étude, nous avons considéré un travail expérimental sur la protection d'un acier ordinaire dans l'eau distillée, par les mélanges d'inhibiteurs  $[Na_2MoO_4 + ZnCl_2]$  et  $[K_2CrO_4 + ZnCl_2]$ . Ensuite, pour étudier l'efficacité inhibitrice de ces deux mélanges d'inhibiteurs, différentes concentrations ont été choisies. Les techniques utilisées pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des mélanges d'inhibiteurs étudiés, sont celles de la gravimétrie, de la polarisation électrochimique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus montrent que le mélange d'inhibiteur  $(K_2CrO_4 + ZnCl_2)$  assure une meilleure protection que celle de  $(Na_2MoO_4 + ZnCl_2)$ , d'où sa meilleure efficacité.

## Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Corrosion de l'université de Batna, à l'exception de la partie de la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui s'est déroulée au laboratoire de la recherche scientifique en électrochimie de l'université de Msila.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie très sincèrement **Docteur Abdelkader MIHI**, professeur, président du conseil scientifique de la faculté de technologie, d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir accueilli au sein de son équipe, mais surtout pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions.

Je tiens aussi à remercier **Docteur Abderrachid BENBOUTA** professeur à l'Université de Batna, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

Je remercie très chaleureusement **Docteur Mourad BRIOUA**, professeur à l'Université de Batna, et chargé de la poste graduation, qui, par son dynamisme, et sa gentillesse rendrait presque agréables les tâches administratives, et pour avoir accepté, lui aussi, de faire partie du jury de mon travail.

Je suis également extrêmement sensible à l'honneur que me fait **Docteur Hachemi BENTEMAM**, maître de conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie vivement les professeurs : **Laid TELLI** et **Abdellah MEROUCH** de l'université de Msila, qui m'ont chaleureusement accueilli dans leur laboratoire et m'ont offert toute leur aide.

Je suis très reconnaissant envers les honorables professeurs accompagnateurs de ma formation, plus particulièrement : Messieurs :

**Ammar ABASSI, Rabeh MANAA, Toufik OUTAS, Kamel ZIDANI, Noureddine BENOUDJIT, Salah MADANI** et **Larbi BOURIH**.

Je remercie également le chef de département de Génie Mécanique, **Docteur Noureddine SAIDANI** et son staffe administratif, en particulier, **Mourad MENASRIA**.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à **Moussa BENAOUF** Ingénieur d'application au laboratoire et **Abdelaziz BENAICHA** ingénieur informaticien, pour leur aide.

Un clin d'œil spécial à tous mes compagnons du Laboratoire de corrosion :

**N. BOUZEGHAIA , N. NAOUN , K. LAMAMRA, A. ALIOUALI , H. AMRANI...**qui, pour une raison ou une autre, se sont également impliqués dans mon travail.

Enfin, je ne saurais que trop remercier Mes *enfants* et Ma chère *épouse*, pour leur soutien moral et leur patience.

## Table des matières

Introduction générale .....	1
<i>Chapitre I: Notions de Corrosion</i>	
I.1. Définition de la corrosion .....	3
I.2. Morphologie de la corrosion .....	3
I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée .....	4
I.2.2. Corrosion localisée .....	4
I.3. Mécanismes de corrosion .....	5
I.4. Thermodynamique électrochimique .....	6
I.4.1. Tension d'électrode a l'équilibre (équation de Nernst) .....	6
I.4.2. Conditions de la corrosion métallique .....	8
I.4.2.1. Condition des réactions électrochimiques .....	8
I.4.2.2. Condition thermodynamique .....	9
I.5. Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion) .....	10
I.5.1. Surtensions (relations de Tafel) .....	10
I.5.2. Diagrammes d'Evans .....	11
I.5.3. Phénomène de passivité .....	13
I.6. Méthodes de protection contre la corrosion. ....	14
I.6.1. Moyens naturels .....	15
I.6.2. Contrôle du milieu corrosif .....	15
I.6.3. Protection par inhibiteurs de corrosion .....	15
I.6.4. Protection active .....	15
I.6.5. Protection passive .....	16
<i>Chapitre II: Protection par Inhibiteurs</i>	
II.1. Définition .....	18
II.2. Généralité sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion .....	18
II.2.1. Conditions d'utilisation .....	18
II.2.2. Fonction essentielles .....	18
II.2.3. Classes d'inhibiteurs .....	19
II.2.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur .....	19
II.2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique .....	20
II.2.3.3. Mécanismes d'action inter faciale (d'inhibition) .....	21
II.3. Pouvoir protecteur des films formés .....	23

<b>II.4. Inhibition en milieu neutre</b> .....	23
<b>II.4.1. Inhibition par passivation</b> .....	23
<b>II.4.2. Inhibition par précipitation</b> .....	24
<b>II.5. Inhibiteurs utilisés</b> .....	25
<b>II.5.1. Chlorures de zinc</b> .....	26
<b>II.5.2. Chromates</b> .....	26
<b>II.5.3. Molybdate</b> .....	27
<b>II.5.3.1. Description</b> .....	27
<b>II.5.3.2. Propriétés et applications</b> .....	27
<b>Conclusion</b> -- .....	29

### **Chapitre III : Techniques d'Essais Electrochimiques et Procédure Expérimentale**

<b>III.1. Techniques d'essais électrochimiques</b> .....	30
<b>III.1.1. Méthode de la masse perdue</b> .....	30
<b>III.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert</b> .....	30
<b>III.1.3. Courbes de polarisation</b> .....	31
<b>III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</b> .....	34
<b>III.2 Procédure expérimentale</b> .....	39
<b>III.2.1. Préparation des échantillons</b> .....	39
<b>III.2.2. Polissage</b> .....	39
<b>III.2.3. Préparation des solutions</b> .....	40
<b>III.3. Manipulation</b> .....	40
<b>III.3.1. Masse perdue</b> .....	40
<b>III.3.2. Tests électrochimiques</b> .....	41
<b>III.3.2.1. Courbes de polarisation</b> .....	41
<b>III.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b> .....	43

### **Chapitre IV: Résultats et Interprétations**

<b>IV.1. Résultats des tests gravimétriques</b> .....	45
<b>IV.1.1. Effet du mélange ( <math>K_2CrO_4</math> + 300ppm <math>ZnCl_2</math>)</b> .....	45
<b>IV.1.2. Effet du mélange (<math>Na_2MoO_4</math>+ 300ppm <math>ZnCl_2</math>)</b> .....	47
<b>IV.1.3. Effet du mélange (50ppm <math>Na_2MoO_4</math>+ <math>ZnCl_2</math>)</b> .....	49
<b>IV.1.4. Effet du mélange (700ppm <math>K_2CrO_4</math> +<math>ZnCl_2</math>)</b> .....	50
<b>IV.1.5. Effet du mélange (1000ppm <math>K_2CrO_4</math> +<math>ZnCl_2</math>)</b> .....	51
<b>IV.2. Résultats des tests électrochimiques</b> .....	54
<b>IV.2.1. Suivi du potentiel libre</b> .....	54

<b>IV.2.2. Courbes de polarisations</b> .....	<b>55</b>
<b>A/ Effet du mélange [K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>- ZnCl<sub>2</sub>]</b> .....	<b>56</b>
<b>B/ Effet du mélange [Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- ZnCl<sub>2</sub>]</b> .....	<b>56</b>
<b>IV.2.3. Spectre d'impédance électrochimique</b> .....	<b>57</b>
<b>IV.3. Comparaison de l'efficacité inhibitrice</b> .....	<b>62</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>64</b>

# **Introduction Générale**

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les dégâts causés par la corrosion occasionnent des pertes financières considérables, et sont parfois à l'origine d'accidents corporels. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Cette dernière consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion.

L'utilisation de l'eau comme fluide thermique dans les circuits de refroidissement pose un certain nombre de problèmes tels que la corrosion, l'embouage et l'entartrage. Ces inconvénients peuvent entraîner une baisse de l'efficacité thermique du circuit, une perte du matériau métallique ainsi que la prolifération d'organismes vivants dans les eaux. Les pertes économiques liées à ces problèmes peuvent être importantes. Les désordres constatés dans les installations véhiculant de l'eau sont essentiellement liés à sa composition, son pH, sa température, mais également à la nature du matériau et aux conditions d'exploitation du système.

Afin de réduire, voire supprimer ces problèmes, l'eau contenue dans les circuits de refroidissement est couramment traitée avec des formulations contenant à la fois des inhibiteurs d'entartrage, des inhibiteurs de corrosion et des biocides.

La combinaison Chromate-Zinc fut l'inhibiteur de corrosion le plus communément employé pour le traitement des circuits de refroidissement semi-ouverts (pH 5 ~ 10) [1]. Cette combinaison donne une excellente protection anticorrosive, à un coût économique acceptable. Compte tenu de la toxicité du chromate, ceci nous a conduit à entreprendre la possibilité de substitution de ce dernier par l'anion molybdate dont les avantages sont l'absence de toxicité et le faible impacte sur l'environnement.

Cette étude a été abordée avec une double préoccupation : d'une part, optimiser les concentrations des deux mélanges  $[\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2]$ ,  $[\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{ZnCl}_2]$  et d'autre part,

apporter une contribution à la connaissance des mécanismes d'action de ces deux combinaisons inhibitrices.

Le manuscrit réalisé est structuré de la manière suivante :

Le chapitre I aborde les notions de base sur la corrosion ainsi que les moyens de lutte contre celle-ci.

Le chapitre II traite la protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs, l'utilisation de la procédure expérimentale ainsi que certaines techniques considérées dans ce travail sont présentées dans le chapitre III.

Le chapitre IV présente et discute les résultats obtenus dans cette étude.

Enfin, le travail réalisé est parachevé par une conclusion générale.

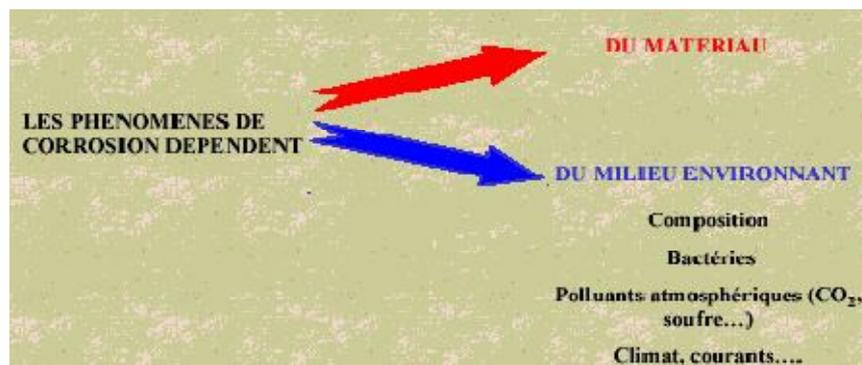
# **Chapitre I**

## **Notions de Corrosion**

### I.1. Définition de la corrosion

**1-** On peut dire qu'il n'existe pas une définition précise de la corrosion étant donné la diversité des environnements rencontrés (aqueux, biologique, avec ou sans contrainte mécanique, etc.). En général, la corrosion d'un matériau est l'interaction entre celui-ci et son environnement. Cette interaction conduit à une modification mesurable du matériau et de ses propriétés.

Un système élémentaire de corrosion est constitué du couple matériau-environnement en contact duquel il évolue, et ce, dans des conditions physico-chimiques et mécaniques bien déterminées.



**Fig. I.1. Paramètres influant sur les phénomènes de corrosion**

**2-** La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques à retourner à l'état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- ✓ corrosion chimique,
- ✓ corrosion biochimique,
- ✓ corrosion électrochimique.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier celle de l'acier.

### I.2. Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [2].

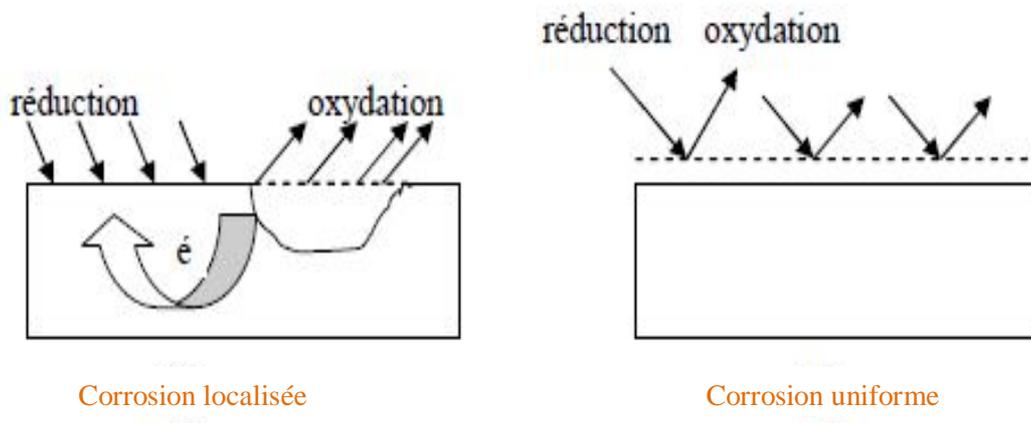
### I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte de poids par unité de surface, et par unité de temps.

### I.2.2. Corrosion localisée

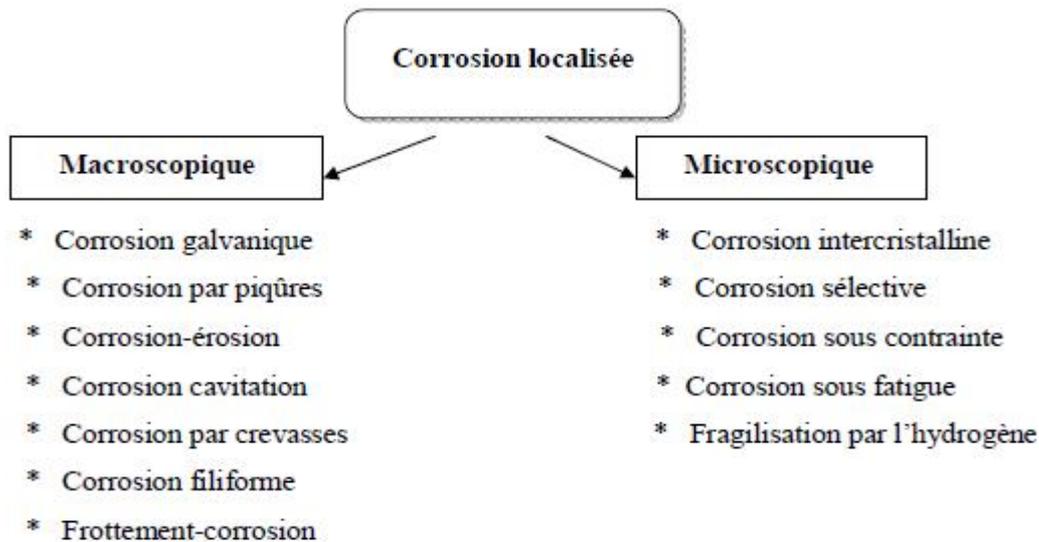
La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme [3], on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques **figure I.2.**

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par perte de poids ou de diminution d'épaisseur. A cet effet, on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques.

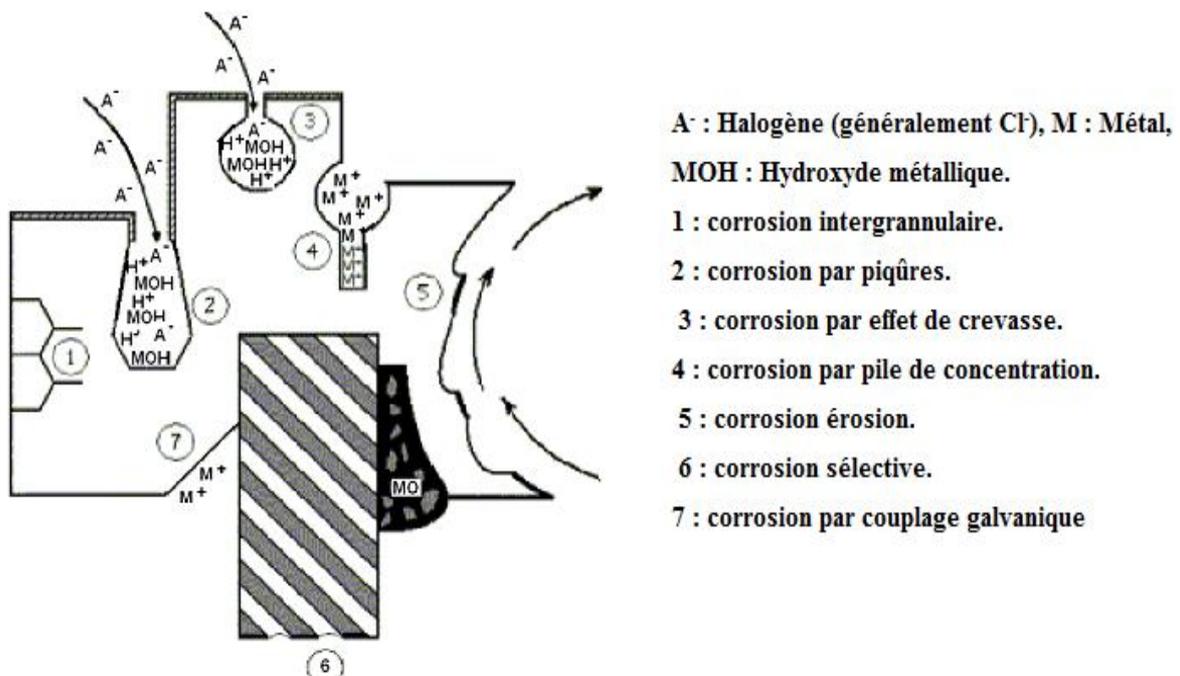


**Fig. I.2. Morphologie de la corrosion [3].**

On distingue plusieurs formes [4] de corrosion localisée, schématisées de la manière suivante :



### Différentes formes de la corrosion localisée.



**Fig. I.3. Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée [5].**

### I.3.Mécanismes de corrosion

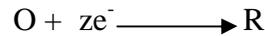
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique, en milieu aqueux, ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [6].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- ✓ corrosion du métal,
- ✓ immunité du métal,
- ✓ passivité du métal,
- ✓ recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudiant le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [6].

#### I.4. Thermodynamique électrochimique

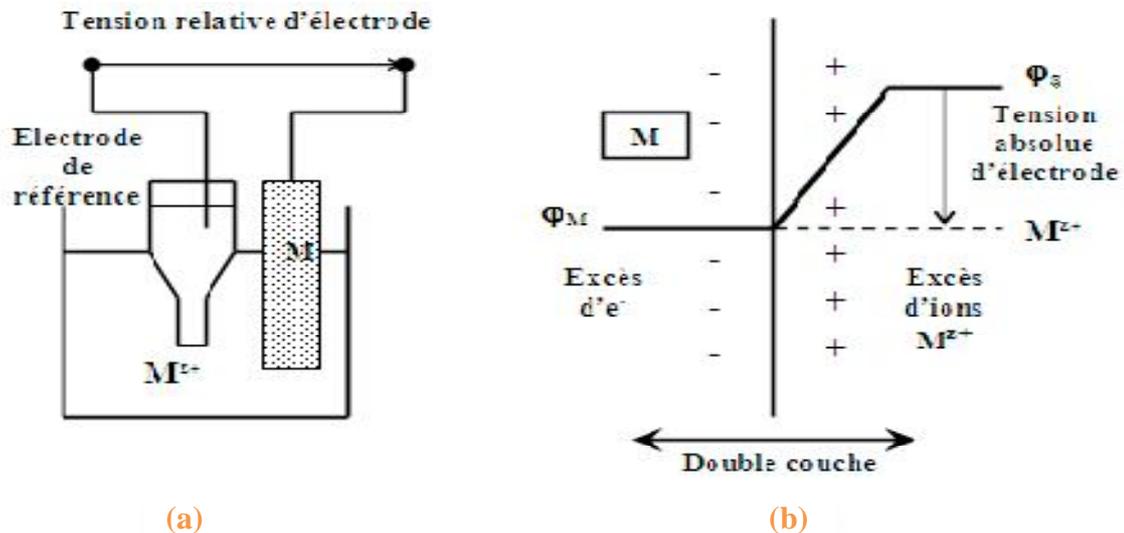
Dans ce qui suit, nous allons rappeler certaines notions de thermodynamique électrochimique que nous estimons nécessaires à notre étude.

##### I.4.1 Tension d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)

Une électrode est une phase, qui est la plupart du temps métallique, mise en contact avec un électrolyte. L'ensemble métal-solution est souvent appelé électrode par extension. Par exemple, une plaque de cuivre en contact avec une solution de sel cuivrique constitue une électrode ou encore de l'hydrogène qui est adsorbé sur du platine en contact avec une solution acide constitue aussi une électrode.

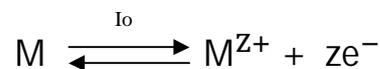
Dans les deux cas, qui ne font intervenir qu'un seul système électrochimique ( $Cu/Cu^{+2}$ ), ( $H_2/H^+$ ), s'établit spontanément une différence de potentiel (d.d.p.) entre le métal et la solution qui est appelée tension d'électrode à l'équilibre, caractéristique du système étudié. Ce système électrochimique pouvant être décrit d'une manière générale à l'aide de l'électrode simple constituée par une plaque de métal (M) en contact avec une solution d'un de ses sels ( $M^{Z+}$ ). On la symbolisera par  $M/M^{Z+}$  figure I.4.a. La mise en équilibre du système conduit à une séparation de charges et à l'établissement d'une double couche électrochimique figure I.4.b. Cette

séparation de charge dans la région interphase (globalement neutre) est associée à une d.d.p. aux bornes de la double couche (d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). Cette d.d.p ( $\varphi_M - \varphi_S$ ) s'appelle tension absolue d'électrode.



**Fig. I.4. Schéma d'établissement d'une double couche électrochimique.**

L'état d'équilibre obtenu est appelé équilibre électrochimique:



Il est fondamental de souligner que cet équilibre correspond effectivement à l'existence simultanée de deux réactions en sens inverses, intervenant à des vitesses égales et opposées. Les flux d'électrons ( $e^{-}$ ) qui en résultent correspondent à deux courants électriques égaux et opposés dont l'intensité commune ( $I_0$ ) est l'intensité de courant d'échange.

L'équilibre constaté est donc le résultat de l'établissement de  $(\varphi_M - \varphi_S)$  d'une valeur telle que les deux flux soient justement égaux. A l'équilibre, le courant total [ $I_0 + (-I_0)$ ] est évidemment nul: électrode isolée. Dans le cas de l'électrode simple ( $M/M^{z+}$ ) correspondant à l'équilibre:



La tension d'électrode dépend de la nature du système ( $M/M^{z+}$ ), de l'activité des ions ( $M^{z+}$ ) en solution et de la température. La tension de l'électrode est donnée par l'équation de Nernst décrite ci-dessous.

Pour cela, nous notons ( $E$ ) la tension relative d'électrode et nous aurons alors

$$E = E_{M/M^{Z+}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}} \quad (I.1)$$

( $a_{M^{Z+}}$ ) étant l'activité des ions ( $M^{Z+}$ ) en solution et ( $E_{M/M^{Z+}}^0$ ) la tension standard d'électrode (correspondant à  $a_{M^{Z+}} = 1$ ). Les tensions standard ne dépendent que de la nature du système considéré. Elles sont en général données par des tables. Quelques valeurs pour des systèmes ( $M/M^{Z+}$ ) sont citées ci-dessous

**Tableau I.2 : Tension standard d'électrode de quelques systèmes ( $M/M^{Z+}$ )**

Systèmes	$E^0$ (V/ENH)
Au/Au <sup>3+</sup>	+1.50
Hg/Hg <sup>3+</sup>	+0.80
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.79
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.34
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0.00
Pb/Pb <sup>2+</sup>	- 0.13
Sn/Sn <sup>2+</sup>	- 0.14
Fe/Fe <sup>2+</sup>	- 0.44
Zn/Zn <sup>2+</sup>	- 0.76
Al/Al <sup>3+</sup>	- 1.33

## I.4.2 Conditions de la corrosion métallique

Pour que la corrosion métallique puisse avoir lieu, des conditions d'ordre électrochimique et thermodynamique doivent être satisfaites. Ces conditions vont être brièvement rappelées ci-dessous.

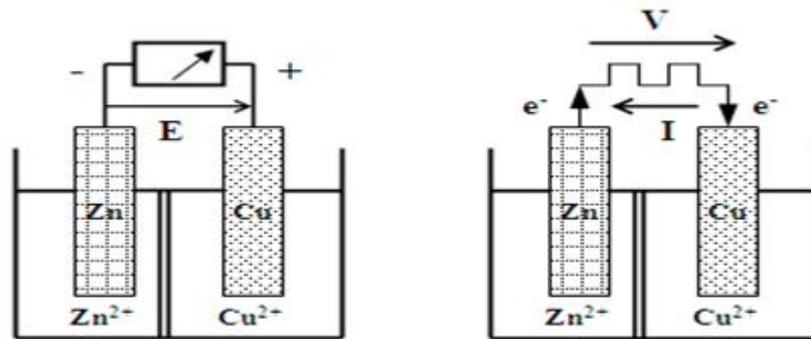
### I.4.2.1 Conditions des réactions électrochimiques

Pour que les réactions électrochimiques puissent avoir lieu, certaines conditions doivent être satisfaites qu'on va détailler ci-dessous. Pour cela, considérons par exemple la cellule galvanique ( $Zn/Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}/Cu$ ) schématisée dans la [figure I.5](#).

A l'électrode de Zn a lieu la réaction:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

A l'électrode de Cu a lieu la réaction:  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Soit globalement:  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$



**Fig. I.5. Schéma de principe d'une réaction électrochimique**

L'électrode de zinc à laquelle a lieu une oxydation est une anode. L'électrode de cuivre à laquelle a lieu une réduction est une cathode. L'anode de zinc est progressivement mise en solution sous forme d'ions  $Zn^{2+}$  : elle subit donc une oxydation du métal.

Cette oxydation ne peut avoir lieu que lorsque :

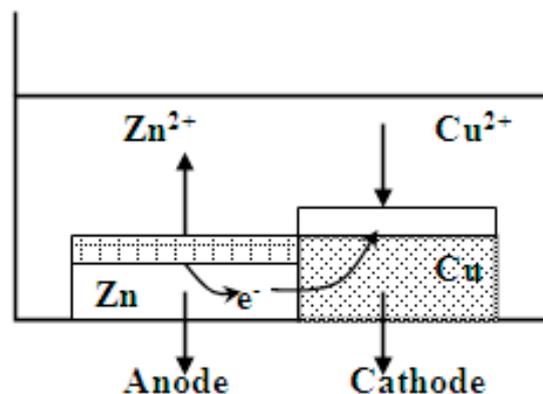
$$E_{Cu/Cu^{2+}} > E_{Zn/Zn^{2+}}$$

La comparaison au préalable des tensions d'électrodes des deux systèmes redox mis en jeu permet donc la prévision des réactions électrochimiques.

#### I.4.2.2 Condition thermodynamique

Pour définir cette condition thermodynamique, considérons un système métallique constitué par une pièce en zinc accolée à une autre en cuivre, mis en présence d'une solution contenant des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  [6]. Les phénomènes en présence sont donc :

- ✓ Le zinc entre en solution sous forme d'ions  $Zn^{2+}$  et constitue l'anode du système,
- ✓ le cuivre se dépose par réduction des ions  $Cu^{2+}$  au contact de la cathode de cuivre.
- ✓ Les électrons vont du Zn au Cu à travers la masse métallique [figure I.6](#).



**Fig. I.6. Schéma montrant la condition nécessaire à la corrosion.**

La condition nécessaire pour qu'un métal se corrode (système donneur d'électrons) est donc l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger des électrons avec ce métal. Il est important de noter que cette condition permet seulement de dire si la corrosion est possible ou non dans des conditions expérimentales précises. Elle n'indique en aucun cas la vitesse à laquelle aura lieu le phénomène de corrosion. Autrement dit, on pourrait avoir une condition thermodynamique favorable et ne constater aucune corrosion décelable du métal.

### I.5. Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion)

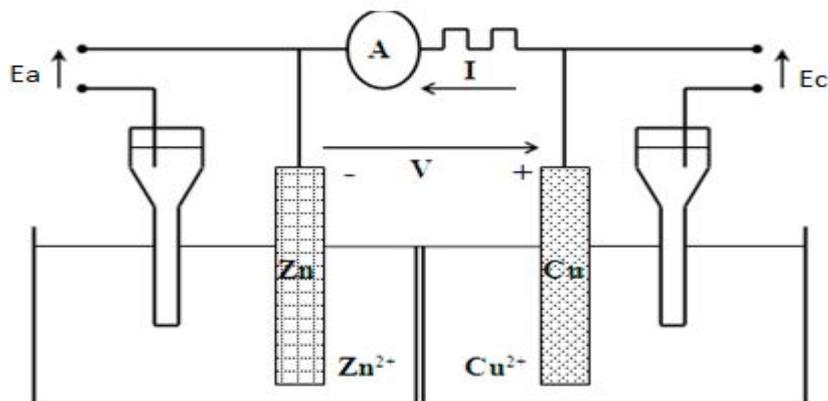
Les approches décrites ci-dessus et qui consistent à comparer deux tensions d'électrodes à l'équilibre ne donnent aucune indication sur la vitesse de la réaction de corrosion, problème pratique fondamental; cette détermination est du domaine de la cinétique électrochimique dont nous donnons ci-dessous les notions principales [6].

#### I.5.1 Surtensions (relations de Tafel)

Considérons la cellule galvanique ( $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) déjà étudiée ci-dessus:

Pour définir les surtensions, on fait en général débiter une charge extérieure dans cette cellule et on mesure simultanément le courant ( $I$ ) et les tensions ( $E_c$ ) et ( $E_a$ ) de la cathode et de l'anode **figure I.7**. Nous constatons que:

- ( $E_c$ ) et ( $E_a$ ) sont différentes des tensions d'équilibre ( $E_{o,a}$ ) et ( $E_{o,c}$ ) à courant nul ;
- ( $E_c$ ) et ( $E_a$ ) dépendent du courant débité par la cellule. Les courbes  $E_c(I)$  et  $E_a(I)$  étant respectivement les courbes de polarisation cathodique et anodique.

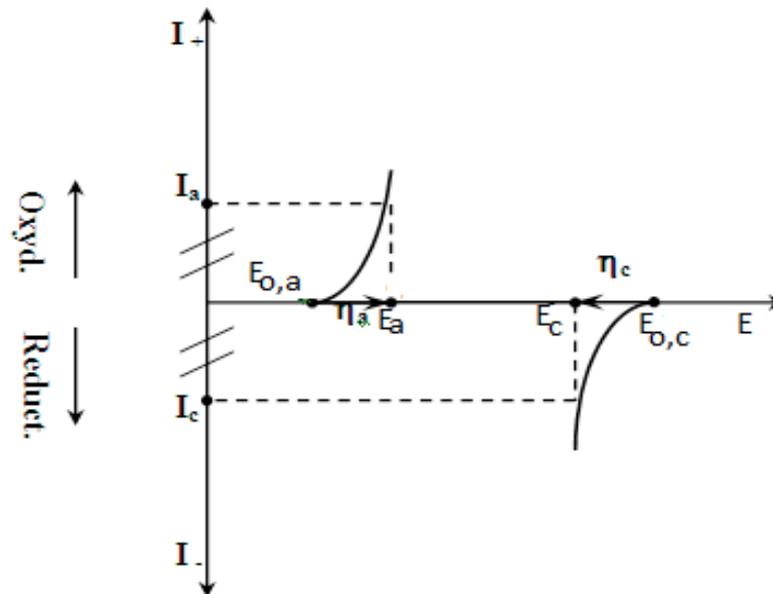


**Fig. I.7. Schéma de principe de la mesure des tensions d'électrodes à courant non nul.**

On introduit souvent la surtension ( $\eta$ ):

$$\eta = E - E_o \quad (\text{I-2})$$

La surtension anodique  $\eta_a = E_a - E_{o,a}$  étant toujours positive et la surtension cathodique  $\eta_c = E_c - E_{o,c}$  toujours négative.



**Fig. I.8. Exemple de courbes de polarisation.**

Les courbes de polarisation pouvant être aussi décrites par  $\eta_a(I)$  et  $\eta_c(I)$  figure I.7. En s'éloignant suffisamment de l'équilibre, Tafel a trouvé une relation linéaire entre ( $\eta$ ) et  $\log(I)$ . Dans ces conditions, souvent rencontrées en corrosion, Nous avons:

$$\eta_a = b_a \log \frac{I}{I_{o,a}} \quad (\text{I.3})$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{I}{I_{o,c}} \quad (\text{I.4})$$

Avec  $b_a > 0$  et  $b_c < 0$ : coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique.  $I_{o,a}$  et  $I_{o,c}$ : intensités des courants d'échange des réactions anodique et cathodique. ( $b$ ) et  $I_o$  sont des paramètres cinétiques: les vitesses des réactions sont d'autant plus élevées que ( $b$ ) est plus faible et  $I_o$  plus élevée. Ils dépendent non seulement du système électrochimique mais aussi du substrat sur lequel a lieu la réaction (surtout  $I_o$ ): ce point étant fondamental en corrosion.

### I.5.2 Diagrammes d'Evans

Dans la plupart des cas, un système métallique simple soumis à une corrosion est assimilable à une cellule galvanique en court circuit. Dans le cas où il n'y a qu'une seule réaction d'oxydation et une seule réaction de réduction (électrode double), la différence de potentiel tend vers 0 et nous aurons:

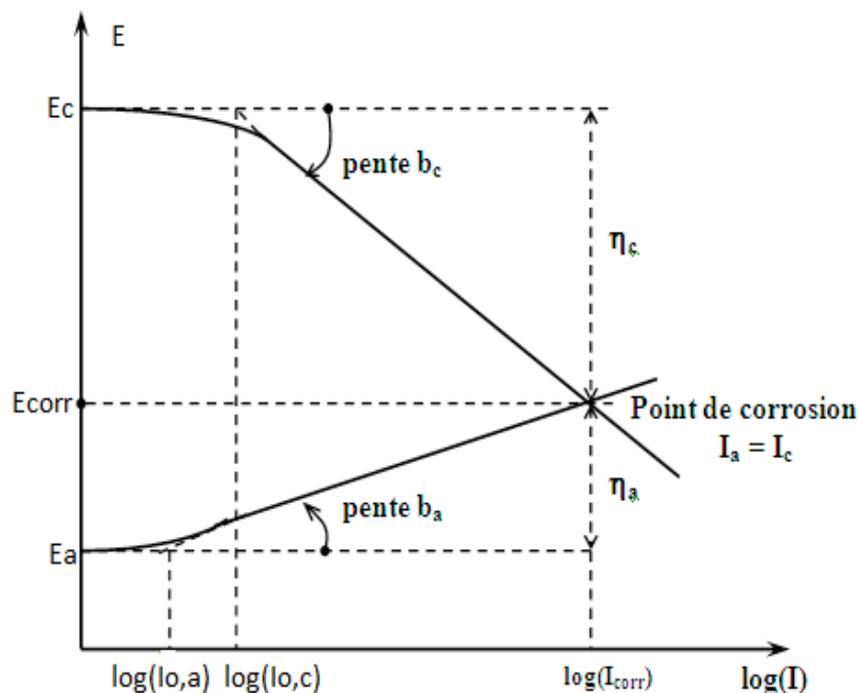
$$E_c - E_a = \eta_a + |\eta_c| + R_e \times I_{corr} \quad (\text{I-5})$$

Où  $R_e$  est la résistance électrique de l'électrolyte.

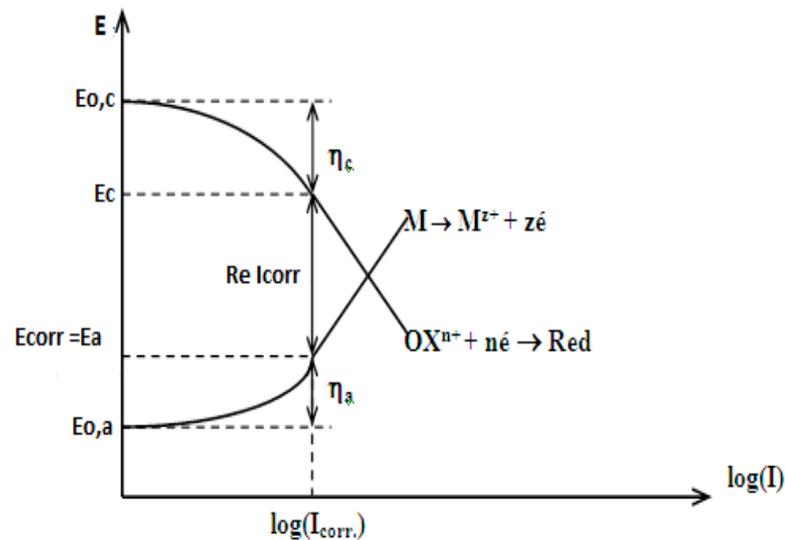
Le diagramme d'Evans d'un système sous corrosion est la représentation dans le plan  $E-\log(I)$  ou  $E-(I)$  des courbes de polarisation anodique (oxydation de métal) et cathodique (réduction de l'accepteur).

Dans le cas où ( $R_e$ ) est négligeable, le point de corrosion est donné par l'intersection des deux courbes dont les coordonnées sont ( $E_{corr.}$ ) et  $\log(I_{corr.})$ . La [figure I.9](#) représente une telle situation dans le cas où les surtensions sont décrites par l'approximation de Tafel définie ci-dessus.

Dans le cas où les aires anodique et cathodique sont séparées par un électrolyte conducteur (eau de mer, sol humide, etc.), il faut tenir compte de la chute ohmique ( $R_e \times I_{corr}$ ) et la situation est représentée sur la [figure I.10](#). On constate que dans ce cas la tension d'électrode de l'aire anodique est différente de celle de l'aire cathodique.



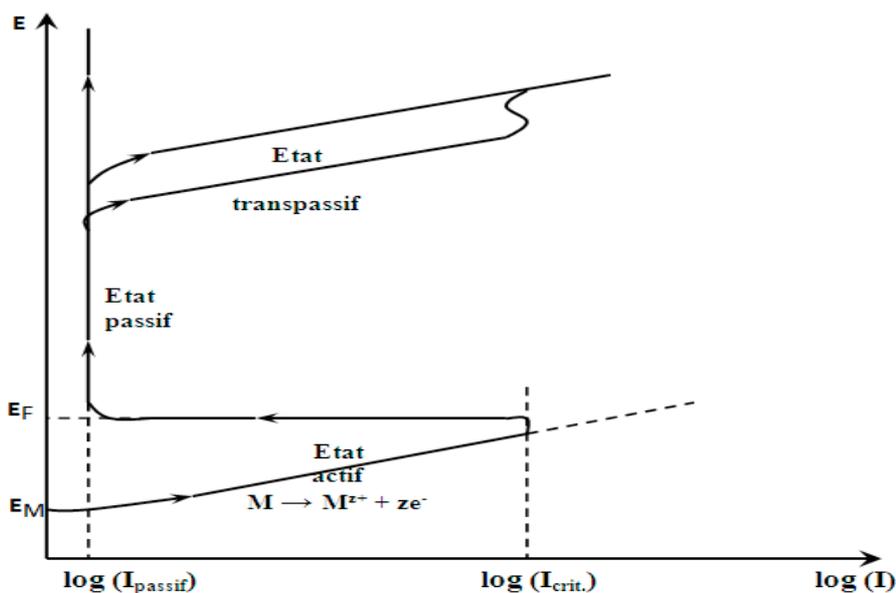
**Fig. I.9. Diagramme d'Evans  $E-\log(I)$ . Cas où  $R_e \approx 0$ .**



**Fig. I.10. Diagramme d'Evans E-log (I). Cas où  $Re \neq 0$ .**

### I.5.3 Phénomène de passivité

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation. Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix (E-pH) permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant, cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes (E-pH) ne peuvent être considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.



**Fig. I.11. Schéma des caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable**

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à ( $I_{\text{passif}}$ ) et en général négligeable **figure I.11**. Dans ce cas il faut que :

Le potentiel de passivation soit supérieur au potentiel de Flade ( $E_p > E_F$ ) et que ( $I$ ) ait pu atteindre la valeur ( $I_{\text{crit.}}$ ) avant de se fixer à ( $I_{\text{passif}}$ ).

## I.6. Méthodes de 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 du projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un projet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien.

Les méthodes à utiliser pour protéger les matériaux contre la corrosion dépendent des types de corrosion, qui sont en général au nombre de deux grandes catégories, à savoir les corrosions endogène et exogène qui sont définies brièvement ci-dessous [7].

### a) Corrosion endogène

Corrosion qui est propre au métal utilisé. Elle peut se manifester sous forme de corrosion uniforme dans le cas des métaux monophasés suffisamment homogènes ou dans le cas où les hétérogénéités sont réparties uniformément dans des matériaux polyphasés. Elle peut aussi se manifester sous forme de corrosion localisée lorsque les hétérogénéités (inclusions,...) sont suffisamment étendues pour fixer de manière permanente des aires anodiques en des points discrets de la surface du métal (par exemple: corrosion par piqûre).

### b) Corrosion exogène

Pour ce type de corrosion, les causes ne sont pas à rechercher dans le métal lui-même mais dans des facteurs extérieurs. Cette corrosion se manifeste souvent par l'existence de zones anodiques et cathodiques localisées. Existence qui est causée par:

- les imperfections lors de la mise en œuvre du métal : défauts de surface (rayure...), écrouissages locaux (cintrage des tubes...) etc,
- les défauts de conception de la structure tels que par exemple le couplage galvanique entre deux parties de l'appareil en métaux différents,
- les hétérogénéités dans le milieu environnant.

### I.6.1. Moyens naturels

Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou des alliages passifs, patinables. Il y a aussi possibilité de limiter la corrosion en agissant sur la conception de l'installation.

### I.6.2. Contrôle du milieu corrosif

On doit agir sur quelques paramètres physico-chimiques, tels que le pH, le dégazage, le pouvoir oxydant et l'emploi d'additifs chimiques à faible concentration, c'est le cas des inhibiteurs.

### I.6.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal.

Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur, on peut classer les inhibiteurs selon le domaine d'application suivant ;

✓ **Inhibiteurs pour milieux acides**

Ils sont employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage.

✓ **Inhibiteurs pour milieux neutres**

Ils servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

✓ **Inhibiteurs pour phases gazeuses**

Ils sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage d'instruments de précision, composants électroniques, machines, etc.

Cette section sera développée dans le chapitre II.

### I.6.4. Protection active

C'est une protection électrochimique, se basant sur la modification du comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique.

## A. Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique repose sur l'utilisation d'une source extérieure de courant qui permet de porter le potentiel du métal à une valeur suffisamment négative pour que la réaction d'oxydation n'ait pas lieu.

### a) Protection par anodes sacrificielles

Quand un ouvrage métallique souffre de la corrosion et que cette dernière prend la forme d'une lente dissolution ou une forme localisée accentuée, on peut remédier à ça par l'association d'anodes sacrificielles très électronégatives qui possèdent un potentiel inférieur à celui du métal que l'on veut protéger. En utilisant des anodes de zinc ou de magnésium, qui sont détruites préférentiellement, on protège de manière courante les coques de navires, les installations portuaires ou les canalisations enterrées.

### b) Protection par courant imposé

Dans cette méthode, on a recourt à l'utilisation d'un redresseur (générateur : source d'énergie). Elle nécessite une ligne électrique et exige un entretien continu.

Afin de protéger les structures enterrées (conduites de gaz, câbles à haute tension), on utilise généralement des anodes en fer-silicium et en graphite.

## B. Protection anodique

Elle est appliquée aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{\text{corr}} < E_p$

Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant plus élevée.

### I.6.5. Protection passive

#### A. Revêtements organiques

Les revêtements organiques sont appliqués sur des matériaux métalliques en vue de certains buts précis. Il s'agit le plus souvent de protéger les matériaux contre la corrosion, ils forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. On peut classer les revêtements organiques en trois familles.

- ✓ Les revêtements en bitume.
- ✓ Les revêtements polymériques.
- ✓ Les peintures.

## B. Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques peuvent être classés en deux types

### a) Les couches de conversion

Obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches de conversion sont fabriquées par différents procédés qui sont :

- ✓ l'anodisation,
- ✓ la chromisation,
- ✓ la phosphatation.

### b) Couche étrangère au substrat

En revanche, fabriqué par des procédés PVD « physique vapor déposition », CVD « chemical vapor deposition » ou le maillage, la composition des couches est alors indépendante de celle du substrat, ce type de couche inclut les revêtements inorganiques suivants :

- ✓ les revêtements en émaux,
- ✓ les revêtements en ciment,
- ✓ les revêtements en céramique réfractaire.

Dans notre travail, on va s'intéresser plus particulièrement à la protection par l'emploi des inhibiteurs de corrosion.

# **Chapitre II**

## **Protection par Inhibiteurs de Corrosion**

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

## II.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 en contact avec ce milieu.

## II.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

### II.2.1 Conditions d'utilisation

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

- soit comme protection permanente,
- soit comme temporaire, exemples : 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 la peinture.

### II.2.2 Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit :

- ✓ 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,
- ✓ être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier les oxydants,
- ✓ être stable aux températures d'utilisations,
- ✓ être efficace à faible concentration,
- ✓ être compatible avec les normes de non-toxicité,
- ✓ être peu onéreux.

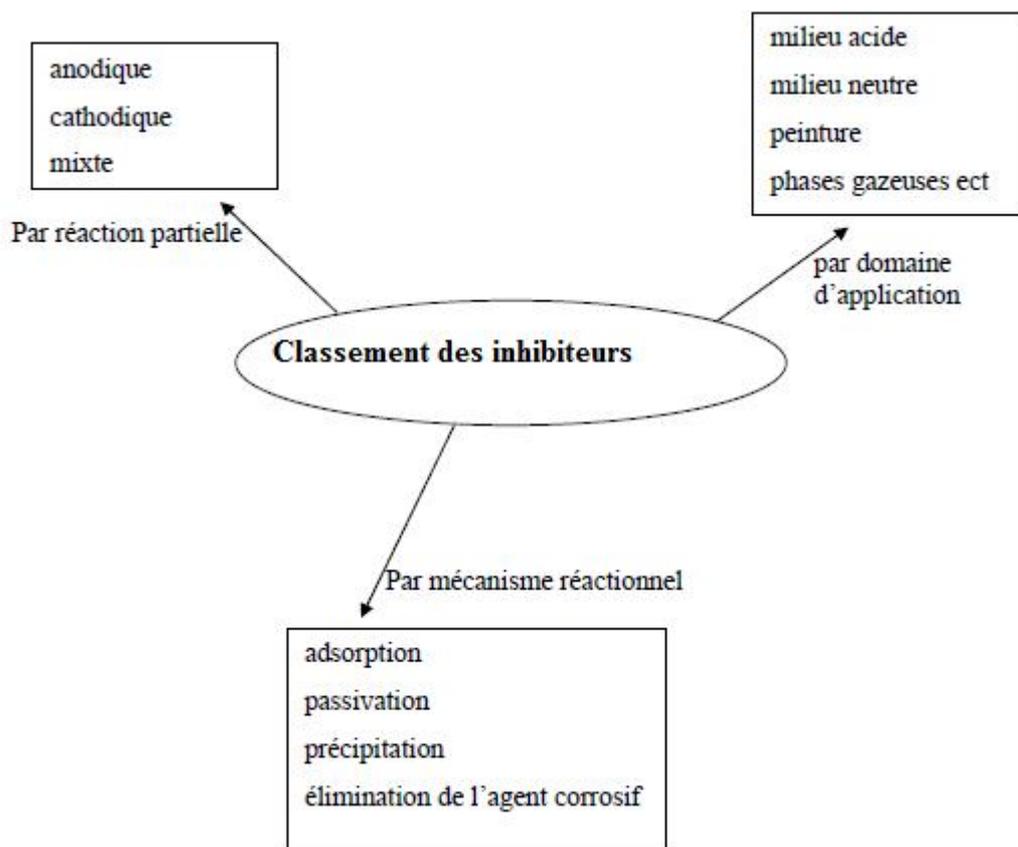
Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- le traitement des eaux (sanitaires, industrielles, de chaudières, etc.),
- l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage et transport),
- la protection temporaire des métaux (décapage acide et traitement des huiles de coupe),

- l'industrie des peintures.

### II.2.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [8, 9]. 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.



**Fig. II.1. Classement des inhibiteurs de corrosion [10].**

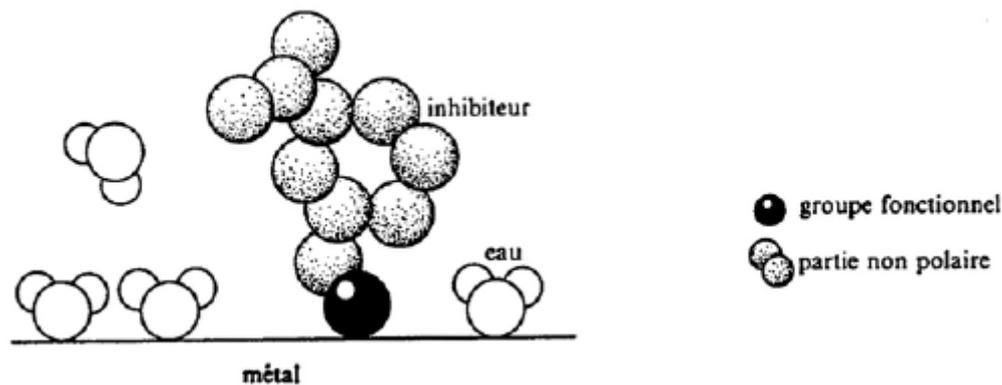
#### II.2.3.1 Nature des molécules de l'inhibiteur

##### II.2.3.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont

généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [11]. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- ✓ le radical amine (-NH<sub>2</sub>),
- ✓ le radical mercapto (-SH),
- ✓ le radical hydroxyle (-OH),
- ✓ le radical carboxyle (-COOH).



**Fig. II.2. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [3]**

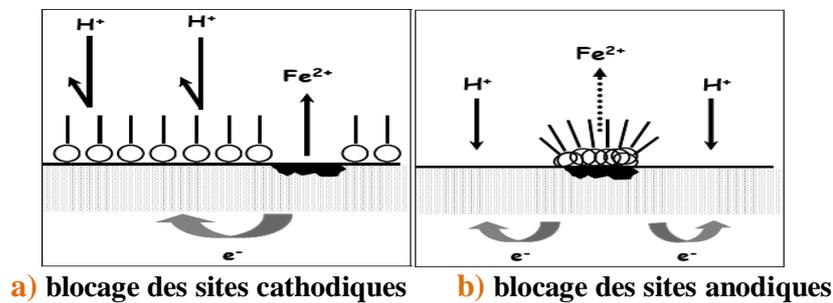
### II.2.3.1.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

### II.2.3.2 Mécanismes d'action électrochimique

Les inhibiteurs de corrosion peuvent aussi être classés en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors [12] : les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche

barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux à la fois **figure II.3**.



**Fig. II.3. Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [8, 11]**

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

### II.2.3.3 Mécanismes d'action interfaciale (d'inhibition)

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion,
- un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

De plus, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut subir des variations en fonction des caractéristiques du milieu, notamment le pH.

Le mécanisme d'inhibition est très complexe et n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. A présent, il en existe quelques unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs.

On distingue l'inhibition par :

- adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique,
- formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat,
- élimination de l'agent corrosif.

### II.2.3.3.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (forces de Van Der Waals) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [11]. La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Cette adsorption peut être sur toute la surface en formant une monocouche ou seulement quelques sites actifs sur la surface. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées.

### II.2.3.3.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [11, 13]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

### II.2.3.3.3 Élimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ajoutée à

l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

### II.3. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que 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). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (II-1) :

$$\eta = \left[ \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right] \cdot 100 \quad II.1$$

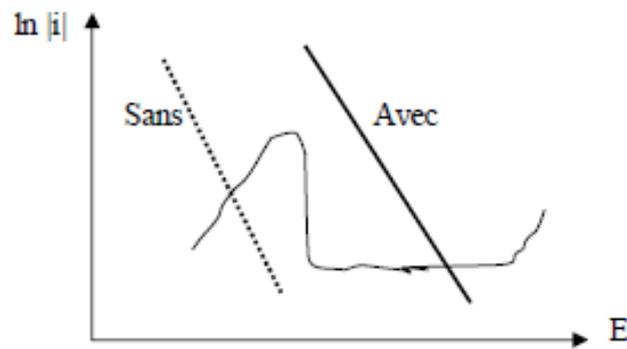
$i_{corr}$  et  $i_{corr}^{inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [11].

### II.4 Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, tels les benzoates, tartrates ou salicylates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction [14].

#### II.4.1 Inhibition par passivation

Les inhibiteurs oxydants augmentent la densité de courant partiel cathodique, de façon à permettre une passivation spontanée du métal. Le potentiel de corrosion se déplace alors du domaine actif au domaine passif [figure II.4](#).



**Fig. II.4. Passivation d'un métal par un inhibiteur oxydant [10].**

Une passivation spontanée n'est possible que si, au potentiel de passivation du métal, la densité de courant partielle cathodique dépasse, en valeur absolue, la densité de courant de passivation. Cette condition est valable pour toute la surface, y compris les recoins. Dans le cas contraire, des piles de corrosion peuvent s'établir entre les endroits actifs et passifs et une corrosion rapide du métal dans les recoins s'ensuit. Une protection efficace avec des inhibiteurs oxydants n'est donc possible que si l'inhibiteur accède en quantité suffisante à toutes les parties de la surface exposée. Il faut donc maintenir une concentration suffisante d'inhibiteur et maîtriser les conditions hydrodynamiques. En raison de leur toxicité, les inhibiteurs oxydants les plus puissants (chromates et nitrites) sont de moins en moins utilisés. Leur emploi se limite à certains systèmes à circuit fermé. On les remplace fréquemment par des molybdates ou des silicates.

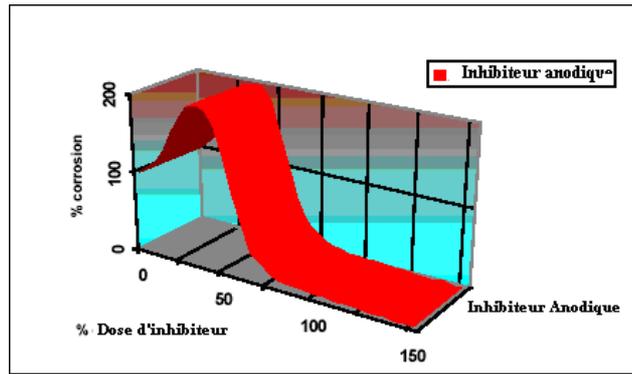
#### II.4.2 Inhibition par précipitation

De nombreux inhibiteurs utilisés forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [10].

#### II.4.3 Inhibiteurs anodiques ou passivants

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action (inhibiteurs anodiques, cathodiques, etc.). Les inhibiteurs anodiques sont des agents bloquant les réactions à l'anode, en formant une barrière avec le métal d'anode isolant.

Le mode d'action des inhibiteurs anodiques consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation [15].



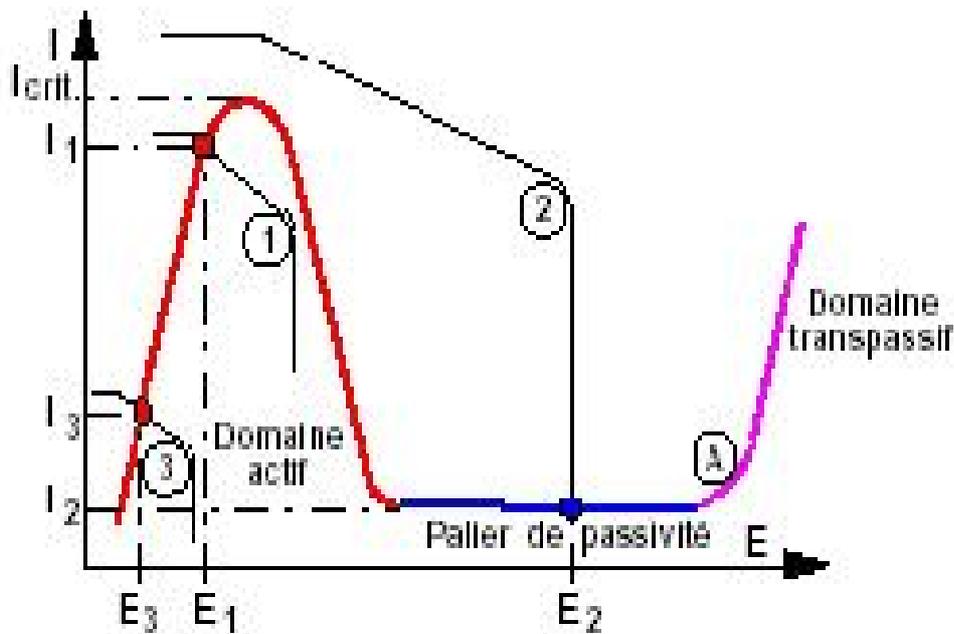
**Fig. II.5. Evolution de la corrosion en fonction des concentrations d'inhibiteur [16].**

En particulier, quand on commence à alimenter en inhibiteur anodique, au début la corrosivité augmente, comme il est présenté sur la [figure II.5](#). À mesure que la concentration augmente, la corrosivité augmente, et atteint une limite maximum, et par suite elle commence à diminuer. Cette valeur maximum peut être cent fois plus haute que celle en milieu non traité en inhibiteur. À mesure que la concentration augmente, la corrosivité continue à diminuer, jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre minimum, cette dernière est reliée au type d'inhibiteur de corrosion et aux caractéristiques du système [16].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

1. Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$ , qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
2. Les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , dépend au fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme  $\text{Cl}^-$  ou réducteurs comme  $\text{S}^{2-}$  [15].



**Fig. II.6. Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques [15].**

- 1: Courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion  $E_1$  et  $I_1$ );
- 2: Courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion  $E_2$  et  $I_2$ );
- 3: Courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion  $E_3$  et  $I_3$ ).

## II.5 Inhibiteurs utilisés

### II.5.1 Le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un inhibiteur cathodique. Ce type d'inhibiteur réduit la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger. La protection est attribuée à la précipitation des sels sur les zones cathodiques tels que les sels de zinc et les sels de calcium. L'accumulation d'ions  $\text{OH}^-$  résultant de la réaction d'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraînent la précipitation d'hydroxydes tels que  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , etc. Ces hydroxydes créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Cependant, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  n'assurent pas la protection totale des surfaces, donc ils sont habituellement employés en présence d'un autre inhibiteur.

### II.5.2 Les chromates

Les chromates sont des inhibiteurs anodiques puissants. L'anion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  présente une efficacité supérieure à l'anion bichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Les plus utilisés sont les composés inorganiques de types  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Leurs concentrations minimales efficaces augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration en anions de la solution, ainsi qu'avec la

température. Leurs modes d'action est de s'adsorber à la surface du métal si celui-ci est nu, ou bien de s'incorporer dans la couche d'oxyde superficielle préexistante pour la stabiliser et renforcer son pouvoir d'isolant électrique. L'épaisseur de la couche d'oxyde ne varie pas sur le fer en présence de l'inhibiteur. Ce type d'inhibiteur est particulièrement dangereux s'il est utilisé à faibles concentrations car il produit la corrosion par piqûres. Ce risque, en pratique, se matérialise peu. Cela peut être expliqué par un effet partiel de cet inhibiteur sur la réaction cathodique.

### II.5.3 Le molybdate

#### II.5.3.1 Description

Le molybdate de sodium, de formule chimique  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , est un inhibiteur anodique non oxydant de corrosion (il exige la présence d'oxygène dissous).

Les anions molybdates émigrent aux emplacements anodiques et réduisent la dissolution du métal. Ils décalent le potentiel anodique vers les valeurs les plus positives. Ce type de décalage s'appelle la polarisation anodique.

#### II.5.3.2 Propriétés et applications [17]

Le molybdate, habituellement sous forme de molybdate de sodium, est employé en tant qu'inhibiteur anodique de corrosion dans un certain nombre de systèmes aqueux, tels que les systèmes de circulation ouverts (traitement d'eau dans les tours de refroidissement) et les systèmes de refroidissement fermés et de chauffage. Les solutions de molybdate sont aussi employées comme additif à l'antigel de moteur automobile.

Le molybdate est un bon inhibiteur de corrosion pour les systèmes ouverts parce qu'il ne réagit ni avec l'oxygène, ni s'évapore. Il colle étroitement sur les atomes du métal, particulièrement en présence de l'oxygène dissous. Le complexe de molybdate-métal est continu au-dessus de la surface entière et imperméable à l'oxygène, ainsi la corrosion (rouille) est empêchée. La plus grande formation des oxyanions est postulée pour être le résultat de la déprotonation de l'électrolyte en contact avec l'électrode d'anion, et une variation du pH vers des valeurs plus élevées. En plus d'agir en tant que barrière cinétique, les espèces oxyanionique agissent en tant que barrière électrostatique à l'entrée des anions de  $\text{Cl}^-$  qui causent la corrosion par piqûre. Le molybdate empêche l'acier, le fer, la fonte, l'aluminium, le cuivre, le laiton, le cadmium et la soudure de se corroder, et est habituellement employé synergiquement avec d'autres inhibiteurs de corrosion.

Afin qu'un inhibiteur de corrosion anodique soit efficace, il doit accomplir presque tout à fait 100% d'inhibition de corrosion. Si toutes les anodes ne sont pas passivées, alors, la densité de courant de corrosion due à la réaction cathodique :  $(O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-)$  , converge vers les emplacements anodiques restants et la corrosion par piqûre se produira. Pour cette raison, des inhibiteurs anodiques se disent "dangereux".

### **a/ Comportement**

- Le coût est très bon.
- Efficace à basse concentration.
- Moins toxique que les chromates.
- Passive le puits et la crevasse de la corrosion.
- Efficace sur un grand choix de pH (entre 6 et 9,5).
- Température jusqu'à 176°C; peu sensible aux changements des états de l'eau.

### **b/ Applications**

#### ✓ **Eau de refroidissement**

Le molybdate de sodium est un excellent inhibiteur pour les deux systèmes ouverts et fermés. Le remplacement des chromates par le molybdate est un moyen de protection de l'environnement [17]. Les molybdates fonctionnent synergiquement avec des nitrites, Zn (II), Ca (II), le tolytriazole, les phosphates et les composants de phosphonate. Ils montrent également la basse sensibilité à l'augmentation du taux de chlorure dans le système.

#### ✓ **Antigel**

Le niveau recommandé de traitement est de 0,2 % en poids couplé avec d'autres inhibiteurs tels que les phosphates, les triazoles, les nitrites et les borates.

### **Conclusion du chapitre II**

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu étudié.

Le choix de l'inhibiteur approprié est déterminé par les paramètres de conception du système et de la composition du milieu. Le type de métaux dans le système, les conditions d'effort, la propriété et la vitesse d'écoulement, affectent le choix d'inhibiteur. En outre, d'autres facteurs doivent être considérés incluant les niveaux de traitement exigés, le pH, l'oxygène dissous, le sel et la composition de la matière.

Au préalable il faut rappeler qu'il n'existe pas d'inhibiteurs « universels » qui puissent protéger tous les métaux dans un même milieu. Il peut y avoir des inhibiteurs qui protègent plusieurs métaux, d'autres qui sont très spécifiques d'un métal ou d'un alliage. Il faut donc que chacun des métaux ou alliages doit être protégé contre la corrosion, selon des critères de choix bien déterminés.

# **Chapitre III**

## **Techniques d'Essais Electrochimiques et Procédure Expérimentale**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, ainsi que leur manipulation au laboratoire. La technique de masse perdue a été utilisée en premier lieu pour optimiser les concentrations des mélanges d'inhibiteurs. Les meilleures combinaisons obtenues sont réévaluées par d'autres techniques électrochimiques à savoir : La méthode stationnaire (suivi de potentiel de corrosion, courbes de polarisation), et la méthode transitoire (spectre d'impédance électrochimique)

### III.1 Techniques d'essais électrochimiques

#### III.1.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la perte de masse subie par un échantillon de surface  $s$ , pendant un temps d'immersion  $t$ , dans une solution corrosive maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{s.t} \quad \text{III.1}$$

$v$  peut être exprimé en [ mg/cm<sup>2</sup>.h]

$$\Delta m = m_i - m_f$$

$m_i$  : masse de l'échantillon avant test en [g]

$m_f$  : masse de l'échantillon après test en [g]

$s$  : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en [cm<sup>2</sup>]

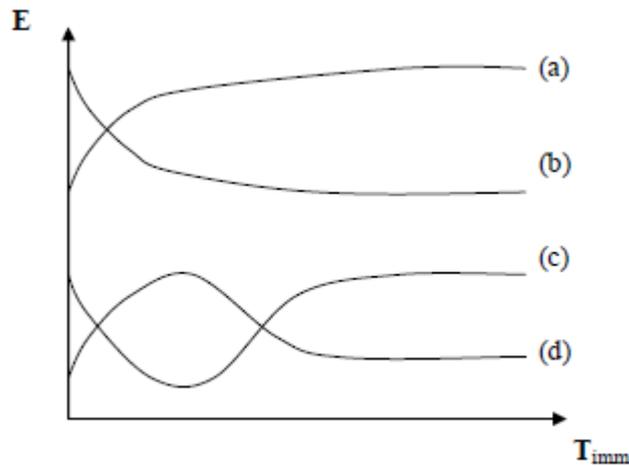
$t$  : temps d'immersion en [h]

#### III.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte [figure III.1](#). Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Toutes les valeurs de  $E_{corr}$  sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).  $E_{corr}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale

nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique.

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas [18].



Courbes types potentiel/temps d'immersion.

**Fig.III.1. Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [18].**

- (a) : le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,
- (b) : destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,
- (c) : passivation apparaissant après un début d'attaque,
- (d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

### III.1.3. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitante [19]:

- ✓ le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- ✓ le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction (diffusion).

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha_A \cdot n \cdot F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_C) \cdot n \cdot F}{RT} \eta} \right] \quad \text{III.2}$$

Où :

$i$  : la densité de courant,  $i_{corr}$  : la densité de courant d'échange,

$\alpha_A$  et  $\alpha_B = (1 - \alpha_C)$  : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

$\eta$  : la surtension à l'électrode ( $E - E_{corr}$ ).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta \quad \text{III.3}$$

qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante [figure III.2](#).

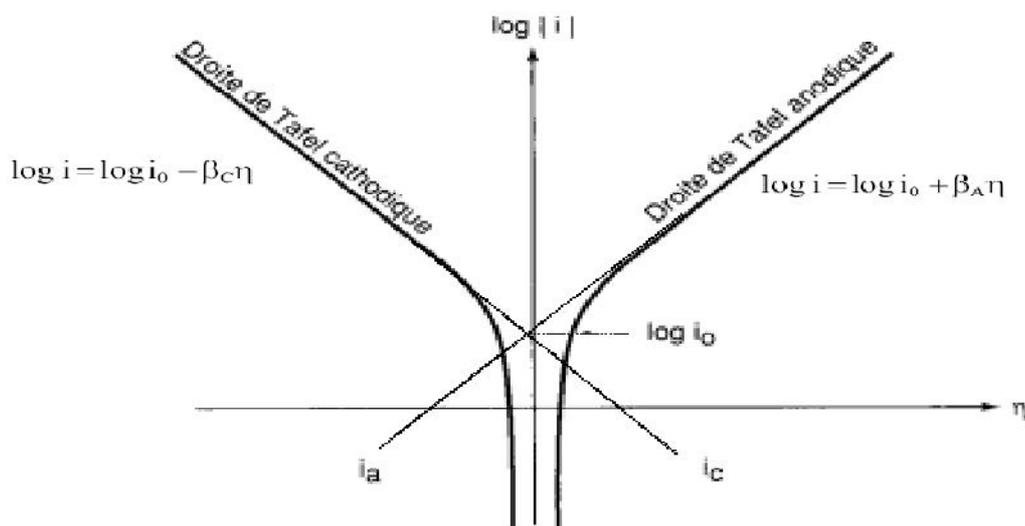
Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel  $\beta_A$  et  $\beta_C$ , et la densité de courant d'échange  $i_0$ , liée aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [5].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion de l'espèce électroactive devient limitante [figure III.3](#). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

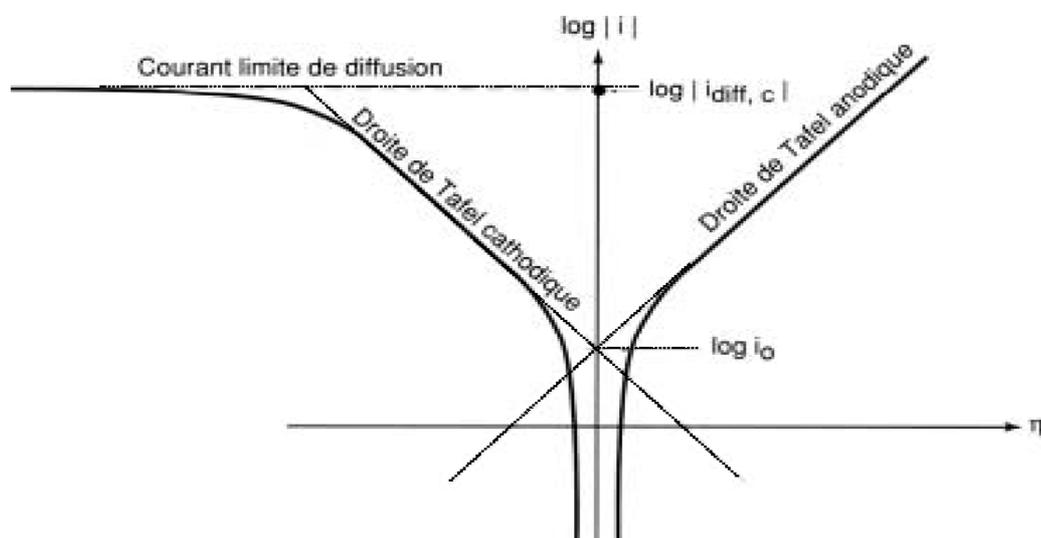
### a/ Détermination de $i_{corr}$ par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant  $i = i_a - i_c$ . Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ( $E > E_{corr}$ ),  $i$  est anodique et  $i_a > i_c$ , on a un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ( $E < E_{corr}$ ),  $i$  est cathodique car  $i_c > i_a$ , dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction. Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent  $i = i_a - i_c$ . 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  $E_{corr}$ .



**Fig. III.2. Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [20].**



**Fig. III.3. Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [20].**

### b/ Corrélation entre $i_{corr}$ et la vitesse de corrosion

L'utilisation de la loi de Faraday est indispensable pour établir cette corrélation : la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

Soit  $m$  : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt.

$$\text{On a } m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{III4}$$

Où:  $M$ : masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée [g/mol]

$i$ : courant de corrosion [A] qui traverse la pile pendant un temps [s].

$F$ : constante de Faraday = 96500 coulombs/mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

$n$ : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### A/ Généralités :

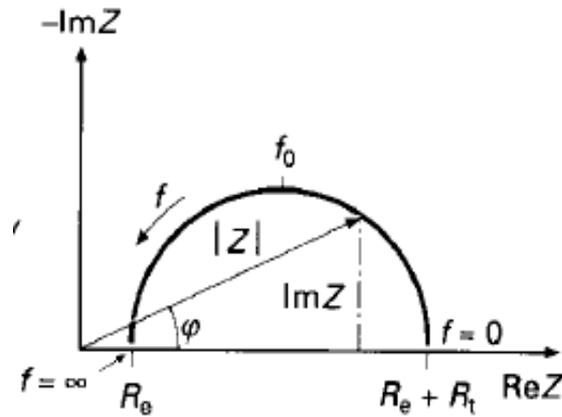
La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [21].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ) où  $f$  est la fréquence des perturbations; le potentiel imposé à l'électrode est égal à  $E(t) = E + \Delta E$  avec  $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$ . Il en résulte alors un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que  $I(t) = I + \Delta I$  avec

$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$ ,  $\Phi$  correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist (figure.III.4). L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.



**Fig. III.4. Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction d'activation pur).**

L'exploitation du diagramme figure III.4 obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- ✓ la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la limite à hautes fréquences (height intercept),
- ✓ la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est obtenue par l'intersection du cercle basse fréquence avec l'axe des réels ( $Re(Z)$ ) (low intercept).

La capacité de double couche ( $C_d$ ) peut être calculée par l'expression ci dessous, dans laquelle  $f_0$  est la fréquence au sommet du cercle [23] :

$$2 \pi f_0 R_t C_d = 1 \quad \text{III.5}$$

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- ✓ la résistance d'impédance  $R$ , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation),
- ✓ la capacité d'impédance  $Z_c = -j / C \omega$ ,

- ✓ l'inductance d'impédance  $Z_I = j L \omega$ .

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

## **B/ La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion**

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [22]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

### **✓ Adsorption simple**

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

### **✓ Formation d'un film tridimensionnel**

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque  $\mu\text{m}$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [22].

## **C/ Utilisation des schémas électriques équivalents**

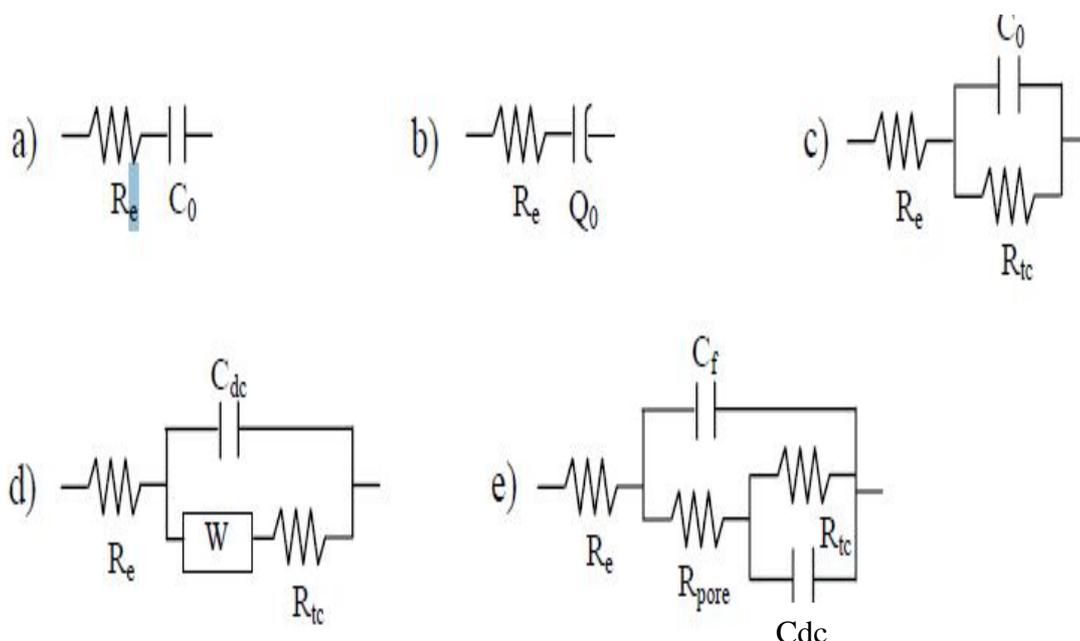
A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un

phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$  dont l'impédance est donnée par la relation suivante :  $Z_L(\omega) = jL\omega$  qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple [23]). D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg (caractérisant le phénomène de diffusion). Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrode bloquante, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte  $R_e$  branchée en série avec une capacité interfaciale,  $C_0$  ou un CPE ( $Q_0, \alpha$ ) si le comportement est non idéal [figure III.5.a, b](#). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde...

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la [figure III.5.c](#). C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance  $R_{tc}$  traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg  $W$  comme il est indiqué sur la [figure III.5.d](#). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [24]. Il est présenté sur la [figure III.5.e](#). Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec  $R_{pore}$  (résistance de pore) et  $C_f$  (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture ( $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  cités précédemment).



**Fig. III.5. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.**

a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture [24].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles [figure III.5.d](#), seul  $R_e$  est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi  $W$  puis  $R_{tc}$  sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec  $C_{dc}$  (ou  $Q_{dc}$ ).

Un moyen de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance obtenues est d'utiliser les relations de Kramers-Kronig qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance. Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'interfaces de mesure. L'utilisation de ces relations couplée à une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres. Les travaux de Agarwal et Al. [24, 25, 26] sont une bonne illustration de l'application de ces techniques

## III.2 Procédure expérimentale

### III.2.1 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire, de désignation BS2 utilisé dans la fabrication des bouteilles à gaz. Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés à partir d'une tôle d'épaisseur 3mm, sous forme carré de dimensions d'environ (32x32) mm<sup>2</sup>.

### III.2.2 Polissage

#### a) Echantillons destinés aux tests de masse perdue

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600, 1000 et 1200, afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone [figure III.1.a](#).

#### b) Echantillons destinés aux tests électrochimiques

L'une des faces des échantillons a été soudée à un conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. L'échantillon a été couvert d'une résine isolante (résine époxy) à l'exception de la face à exposer au milieu. Le polissage a été ensuite effectué de la même manière que précédemment [figure III.1.b, c](#).



**Fig. III.1. Illustration des échantillons utilisés dans les essais**

**a** : échantillon pour la gravimétrie

**b, c** : échantillon pour la technique électrochimique

### III.2.3 Préparation des solutions

La solution électrolytique utilisée dans notre travail est de l'eau distillée. Les inhibiteurs utilisés sont:

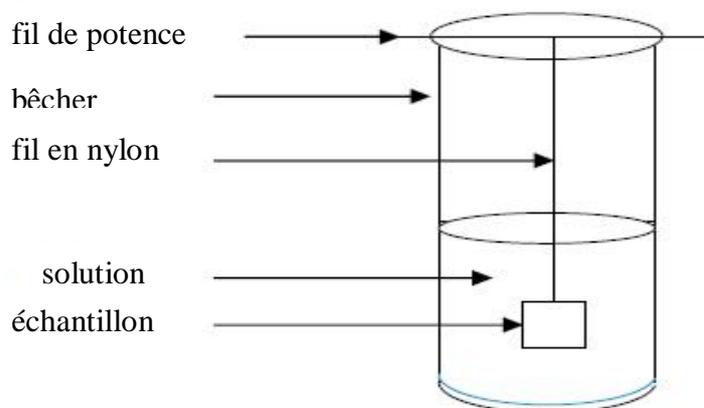
- ✓ chlorure de zinc: formule chimique  $ZnCl_2$ , masse moléculaire  $M = 136,4g /mol$ .
- ✓ chromate de potassium: formule chimique  $K_2CrO_4$ , masse moléculaire  $M= 195,2 g/mol$ .
- ✓ molybdate de sodium : formule chimique  $Na_2MoO_4$ , masse moléculaire  $M= 241,95 g/mol$ .

### III.3 Manipulation

#### III.3.1 Masse perdue

Le dispositif expérimental est représenté sur la **figure III.2** et comprend le matériel suivant :

- échantillons en acier,
- balance de précision de sensibilité (0.0001g),
- pH mètre,
- bêcher,
- fil en nylon,
- fil de potence,
- brosse en nylon à dents souples.



**Fig. III.2. Dispositif expérimental de la masse perdue.**

Chaque échantillon fini, a été pesé à l'aide d'une balance de précision. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée de test ont été mentionnés dans des tableaux. L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 200 ml de solution. Les concentrations en [ppm], des inhibiteurs utilisés, sont comme suit :

- chromate : 0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000,
- molybdate : 0 50 100 200 300 400 500 600 700,
- $ZnCl_2$  : 0 100 200 300 400 500.

La durée d'immersion a été fixée à 10 jours pour tous les tests. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau distillée. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse en nylon à dents souples. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, et sa nouvelle masse a été également mentionnée dans les mêmes tableaux.

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$\eta\% = \frac{\Delta m - \Delta m_i}{\Delta m} \times 100 \quad \text{III.6}$$

$\Delta m$  et  $\Delta m_i$  sont les pertes de poids de l'échantillon après un temps d'immersion  $t$  dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

La concentration moyenne 300 ppm de  $\text{ZnCl}_2$  a été choisie, pour tester les deux mélanges d'inhibiteurs chromate- $\text{ZnCl}_2$ , molybdate- $\text{ZnCl}_2$ , et au vu des meilleurs résultats obtenus, pour ces deux mélanges d'inhibiteurs, nous avons essayé de déterminer la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  pouvant assurer une protection optimale de l'acier.

### III.3.2. Tests électrochimiques

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité inhibitrice des deux combinaisons inhibitrices [chromate - chlorure de zinc], [molybdate -chlorure de zinc], aux meilleures proportions obtenues par la méthode de la masse perdue.

#### III.3.2.1 Courbes de polarisation

##### a) Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

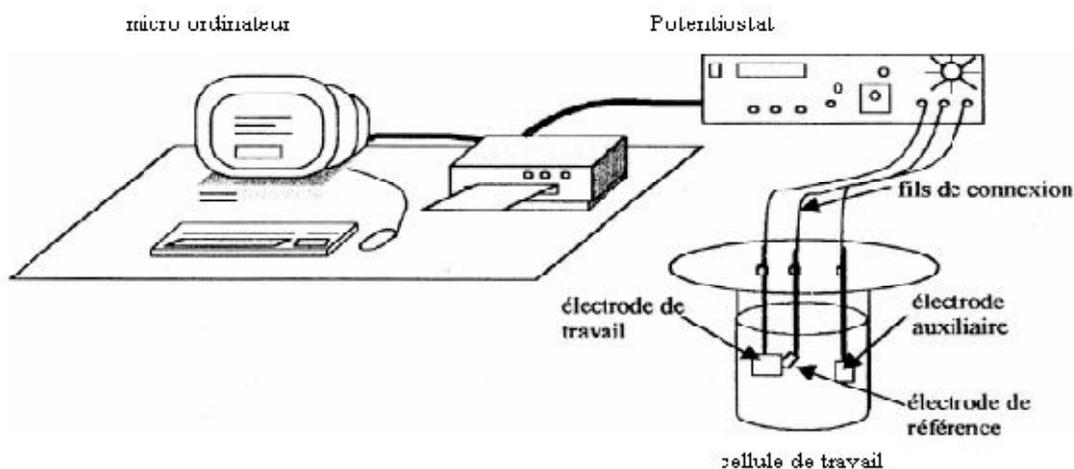
Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant :

- Echantillons (avec connexion électrique).
- Potentiostat type Radiomètre PGP 201, piloté par le logiciel Voltmaster.
- Electrode de référence (calomel saturé)  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$ . Celle-ci présente

un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

- Electrode auxiliaire (platine).

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans la solution électrolytique et connectées au potentiostat. Ce dernier est doté d'un logiciel qui permet de tracer différentes courbes de polarisation.



**Fig. III.3. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.**

La fonction du potentiomètre est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode de référence est conçue à partir d'un matériau spécial qui, en combinaison avec l'électrolyte, maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel ( $\text{Hg}/\text{HgCl}$  dans  $\text{KCl}$  saturé). Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine.

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel) et l'électrode auxiliaire (contre électrode) ont été immergées dans 200 ml d'eau distillée en présence ou en absence d'inhibiteurs). Elles ont été connectées à un potentiostat.

L'ensemble a été lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes de polarisation, ainsi que l'obtention du taux de corrosion en ( $\text{mm}/\text{an}$ ) et de la vitesse de corrosion en [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]. Le dispositif expérimental de cette technique est représenté sur la **figure III.3**. L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable. Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de ( $-1000 \text{ mV}/\text{ECS}$  à  $1000 \text{ mV}/\text{ECS}$ ) à une vitesse de balayage de  $30 \text{ mV}/\text{s}$ .

Tous les essais ont été effectués à température ambiante ( $22^\circ\text{C}$  plus ou moins  $3^\circ\text{C}$ ), après 2 heures d'immersion au potentiel d'abandon. Les testes de suivi du potentiel libre ont été réalisés dans les mêmes conditions, et avec le même appareillage.

### III.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les tests d'impédance électrochimiques ont été effectués au laboratoire de la recherche scientifique en électrochimie de l'université de M'sila.

Les trois électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à l'ensemble SOLARTRON qui constitue la chaîne de mesure. Celle-ci est composée d'une interface électrochimique modèle 1287 et d'un analyseur de fonction de transfert modèle 1260. L'ensemble est piloté par un ordinateur. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV crête à crête). Les fréquences balayées lors de ces mesures d'impédance vont de  $10^6$  Hz à  $10^{-2}$  Hz à raison de 5 points par décade **figure III.4**.



**Fig.III.4. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.**

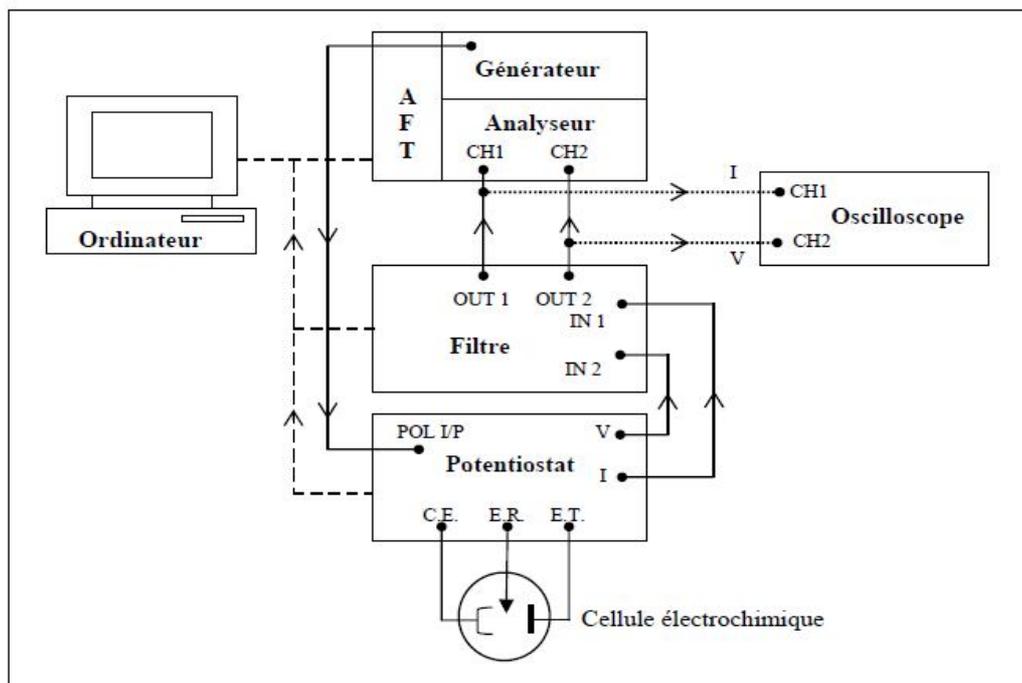


Fig. III.5. Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures d'impédance.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et Interprétation**

Ce chapitre englobe tous les résultats obtenus et leur interprétation.

### IV.1. Résultats des tests gravimétriques

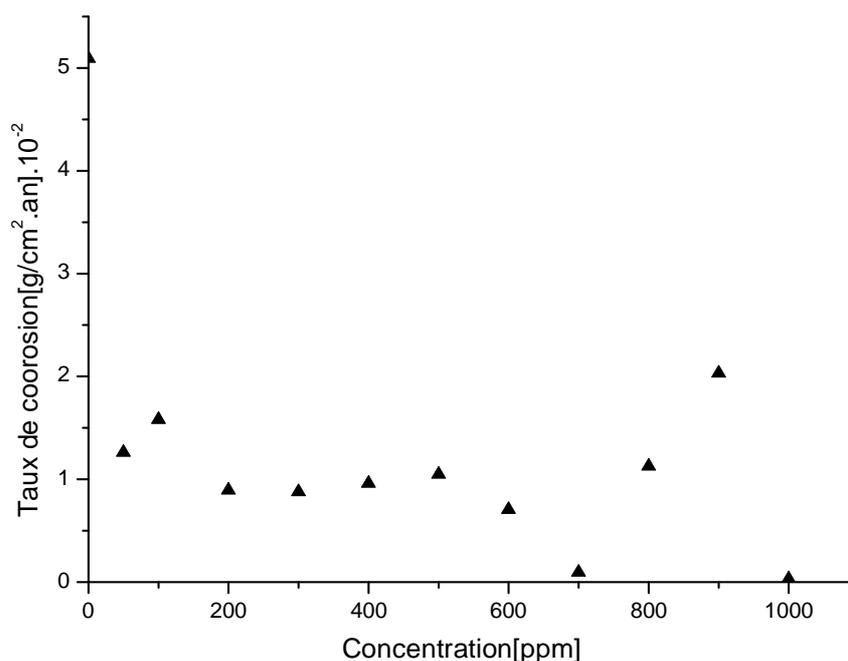
Ces résultats sont présentés sous formes de tableaux et de graphes.

#### IV.1.1. Effet du mélange ( $K_2CrO_4$ + 300ppm $ZnCl_2$ )

Les taux de corrosion exprimés en ( $g/cm^2/an$ ) en fonction des concentrations d'inhibiteurs en (ppm), sont donnés dans le tableau IV.1 et illustrés sur la figure IV.1

**Tableau IV.1 : Taux de corrosion de l'acier après 10 jours d'immersion dans l'eau distillée en présence de 300ppm  $ZnCl_2$  et à différentes concentrations de  $K_2CrO_4$ .**

Masse avant test $m_1$ [g]	Masse après test $m_2$ [g]	$\Delta m = m_1 - m_2$ [g]	Surface [ $cm^2$ ]	Concentration $ZnCl_2$ [ppm]	Concentration $K_2CrO_4$ [ppm]	Taux de corrosion [ $g/cm^2.an$ ] $\cdot 10^{-2}$
18,9596	18.9178	0.0318	22.791	0	00	5.093
19.6590	19.6509	0.0081	23.4348	300	50	1.2615
19.3519	19.3420	0.0099	22.8682	300	100	1.5801
19.6853	19.6795	0.0058	23.6792	300	200	0.8940
19.3964	19.3908	0.0056	23.2676	300	300	0.8784
19.9363	19.9300	0.0060	22.8008	300	400	0.9604
19.6439	19.6372	0.0067	23.3460	300	500	1.0475
19.4654	19.4609	0.0045	23.2774	300	600	0.7056
20.0178	20.0172	0.0006	23.0046	300	700	0.0951
18.4374	18.4304	0.0070	22.6660	300	800	1.1272
19.2522	19.2509	0.0013	23.3460	300	900	2.032
18.8955	18.8953	0.0002	23.1400	300	1000	0.0315

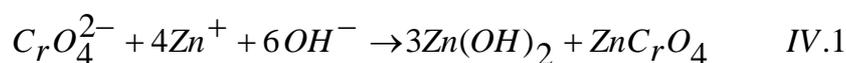


**Fig. IV.1. Taux de corrosion de l'acier après 10 jours d'immersion dans l'eau distillée en présence de 300ppm ZnCl<sub>2</sub> et à différentes concentrations de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.**

D'après la figure IV.1, on peut constater que le taux de corrosion de l'échantillon testé dans l'eau distillée en présence du mélange d'inhibiteurs (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>+ZnCl<sub>2</sub>) présente des fluctuations et ce, pour les différentes valeurs des concentrations d'inhibiteurs considérées. Les taux de corrosion minimums (0,0951.10<sup>-2</sup>g/cm<sup>2</sup>.an), (0,0315.10<sup>-2</sup> g/cm<sup>2</sup>.an) sont obtenus pour ce mélange d'inhibiteurs dont les concentrations et les efficacités inhibitrices correspondantes sont respectivement : [700ppm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>+300ppm ZnCl<sub>2</sub>],  $\eta = 98.13\%$  et,

$$[1000\text{ppm K}_2\text{CrO}_4 + 300\text{ppm ZnCl}_2] \eta = 99.38\%.$$

Cette efficacité inhibitrice peut être attribuée à l'association des propriétés inhibitrices des deux types d'inhibiteurs. L'effet inhibiteur de ZnCl<sub>2</sub> revient à la formation d'une couche mince d'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub>, qui résulte de la réaction des ions Zn<sup>+2</sup> fournis par l'inhibiteur et les ions OH<sup>-</sup> produits par la réduction de l'oxygène et de l'eau au voisinage des sites cathodiques. Cet hydroxyde est renforcé par l'adsorption de l'anion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sur les endroits faibles de la surface de l'échantillon, et la formation d'un hydroxychromate de zinc [1] selon la réaction:

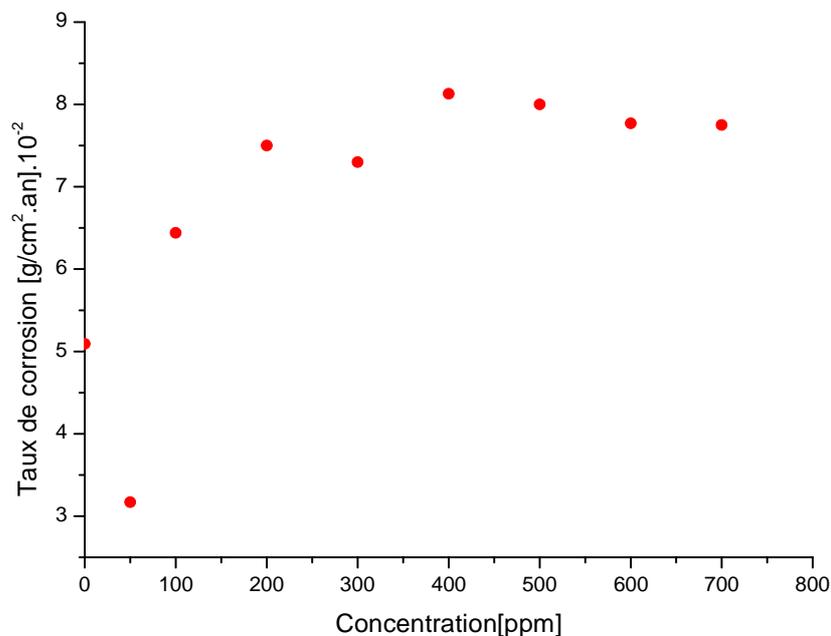


### IV.1.2. Effet du mélange ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ + 300ppm $\text{ZnCl}_2$ )

Les taux de corrosion exprimés en ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an}$ ) en fonction des concentrations d'inhibiteurs en (ppm), sont donnés dans le tableau IV.2 et illustrés sur la figure IV.2

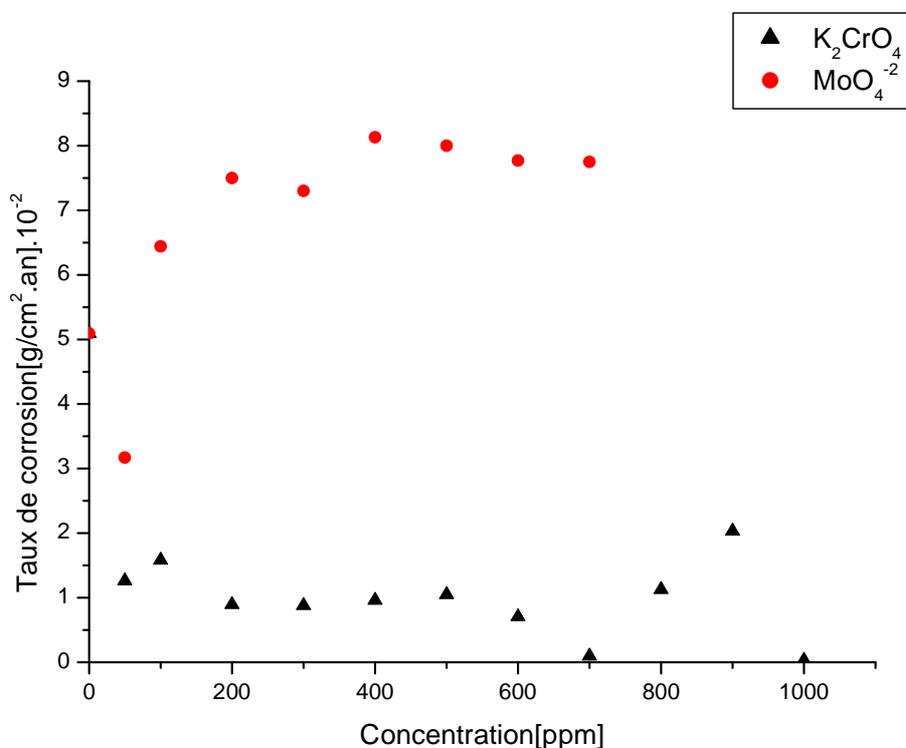
**Tableau IV.2: Taux de corrosion de l'acier après 10 jours d'immersion dans l'eau distillée en présence de 300ppm  $\text{ZnCl}_2$  et à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .**

masse avant test $m_1$ [g]	18.9596	19.6908	19.9730	19.0871	19.3406	19.2236	19.4046	19.4091	19.6574
masse après test $m_2$ [g]	18.9178	19.6710	19.7510	19.0400	19.2927	19.1716	19.3530	19.3594	19.6078
$\Delta m = m_1 - m_2$ [g]	0.0318	0.0198	0.0420	0.0471	0.0479	0.0520	0.0516	0.0497	0.0496
Surface [ $\text{cm}^2$ ]	22.791	22.7988	23.8078	22.9198	23.947	23.395	23.5318	23.3358	23.346
Concentration $\text{ZnCl}_2$ [ppm]	00	300	300	300	300	300	300	300	300
Concentration $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ [ppm]	00	50	100	200	300	400	500	600	700
Taux de corrosion [ $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an}$ ]. $10^{-2}$	5.093	3.17	6.44	7.50	7.30	8.13	8.00	7.77	7.75



**Fig. IV.2. Taux de corrosion de l'acier après 10 jours d'immersion dans l'eau distillée en présence de 300ppm  $\text{ZnCl}_2$  et à différentes concentrations de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .**

D'après la **figure IV.2**, comparativement à l'échantillon testé en l'absence du mélange d'inhibiteurs, on constate une diminution du taux de corrosion de l'acier testé, en présence du mélange d'inhibiteurs aux proportions [300ppm  $\text{ZnCl}_2$ +50ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ]. En suite on observe une augmentation sensible du taux de corrosion pour les concentrations de 100, 200, 300 et 400 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Au delà de la concentration 400 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , on remarque que le taux de corrosion semble atteindre un palier, mais sans aucune protection de l'acier. Ce qui montre qu'au-delà de la concentration [300ppm  $\text{ZnCl}_2$ +50ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ] l'inhibiteur joue un rôle de catalyseur et non de protecteur.



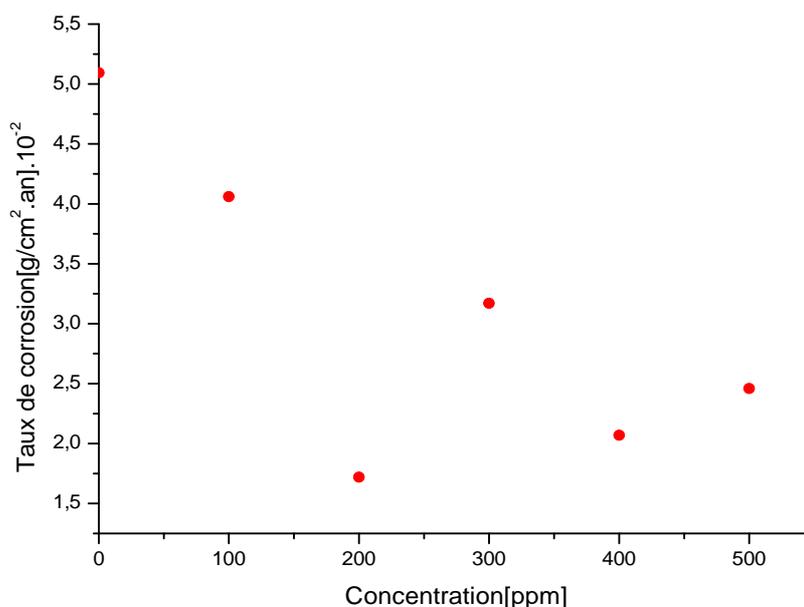
**Fig. IV.3. Comparaison des taux de corrosion obtenus par l'ajout de différentes concentrations de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  en présence de 300ppm de  $\text{ZnCl}_2$ .**

En examinant la **figure IV.3**, on peut constater que l'efficacité inhibitrice du mélange d'inhibiteurs [ $\text{K}_2\text{CrO}_4$ +300ppm  $\text{ZnCl}_2$ ], est nettement supérieure à celle du mélange d'inhibiteurs [ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ +300ppm  $\text{ZnCl}_2$ ].

IV.1.3. Effet du mélange [50ppm Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+ ZnCl<sub>2</sub>]

**Tableau IV.3 : Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 50 ppm Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et à différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>. Durée d'immersion 10 jours.**

Concentration ZnCl <sub>2</sub> [ppm]	Masse avant test m <sub>1</sub> [g]	Masse après test m <sub>2</sub> [g]	Δm = m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub> [g]	Surface [cm <sup>2</sup> ]	Taux de corrosion [g /cm <sup>2</sup> ·an]. 10 <sup>-2</sup>
<b>100</b>	19.0783	19.0526	0.0257	23.131	4.06
<b>200</b>	18.7938	18.7830	0.0108	22.8776	1.72
<b>300</b>	19.6908	19.6710	0.0198	22.7988	3.17
<b>400</b>	18.7914	18.7785	0.0129	22.7914	2.07
<b>500</b>	19.4708	19.4550	0.0158	23.4734	2.46



**Fig. IV.4. Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 50 ppm Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et à différentes concentrations de ZnCl<sub>2</sub>. Durée d'immersion 10 jours.**

D'après la figure IV.4, on peut constater que le taux de corrosion de l'échantillon testé dans l'eau distillée en présence du mélange d'inhibiteurs Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+ZnCl<sub>2</sub> présente des fluctuations et ce, pour les différentes valeurs des concentrations d'inhibiteurs considérées. Les taux de corrosion minimums (1,72.10<sup>-2</sup>g/cm<sup>2</sup>.an), (2,07.10<sup>-2</sup> g/cm<sup>2</sup>.an) sont obtenus pour ce mélange d'inhibiteurs dont les concentrations et les efficacités inhibitrices correspondantes sont respectivement : [200 ppm ZnCl<sub>2</sub> +50 ppm Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] : η =66.22% et,

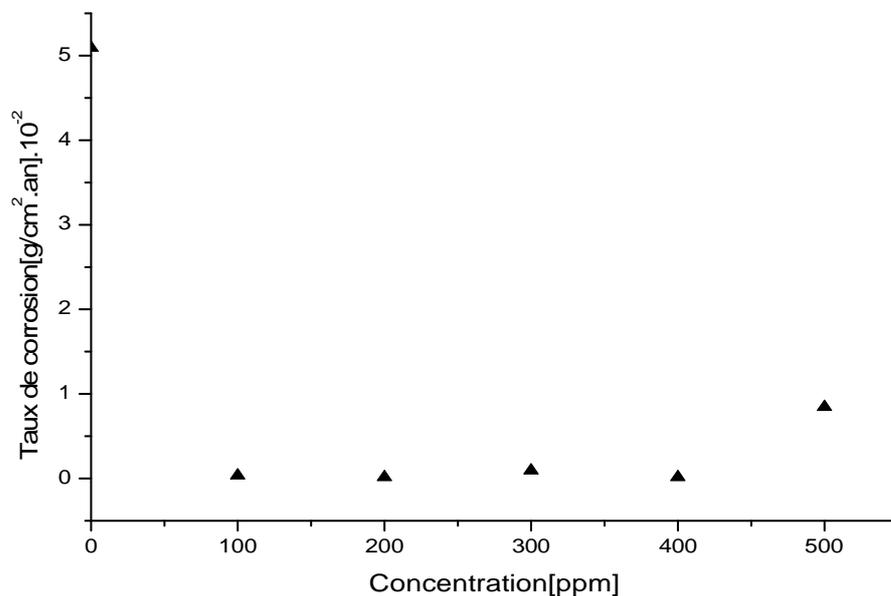
[400 ppm  $\text{ZnCl}_2$  + 50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ] :  $\eta = 59.35\%$  .

Malheureusement, cette amélioration reste insuffisante à la protection de l'échantillon, car en travaillant avec les inhibiteurs anodiques, le risque de la corrosion localisée est très dominant.

#### . IV.1.4. Effet du mélange [700ppm $\text{K}_2\text{CrO}_4$ + $\text{ZnCl}_2$ ]

**Tableau IV.4 : Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 700 ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et à différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$ . Durée d'immersion 10 jours.**

Concentration $\text{ZnCl}_2$ [ppm]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	$\Delta m = m_1 - m_2$ [g]	Surface [ $\text{cm}^2$ ]	Taux de corrosion [ $\text{g}/\text{cm}^2.\text{an}$ ]. $10^{-2}$
100	14.0820	14.0818	0.0002	20.9948	0.0347
200	18.4295	18.4294	0.0001	22.8698	0.0159
300	20.0178	20.0172	0.0006	23.0040	0.0951
400	19.1855	19.1854	0.0001	23.4734	0.0155
500	18.5240	18.5185	0.0055	23.7486	0.8453



**Fig. IV.5. Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 700 ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et à différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$ . Durée d'immersion 10 jours.**

D'après la figure IV.5, une nette amélioration du pouvoir inhibiteur du mélange est observée, et le taux de corrosion de l'échantillon testé reste pratiquement constant jusqu'à la

concentration 400ppm, et au-delà de cette valeur on constate une augmentation sensible de celui-ci. Les meilleurs rendements obtenus pour cette combinaison sont:

[700 ppm  $K_2CrO_4$  + 200 ppm  $ZnCl_2$ ] :  $\eta = 99.68\%$  et,

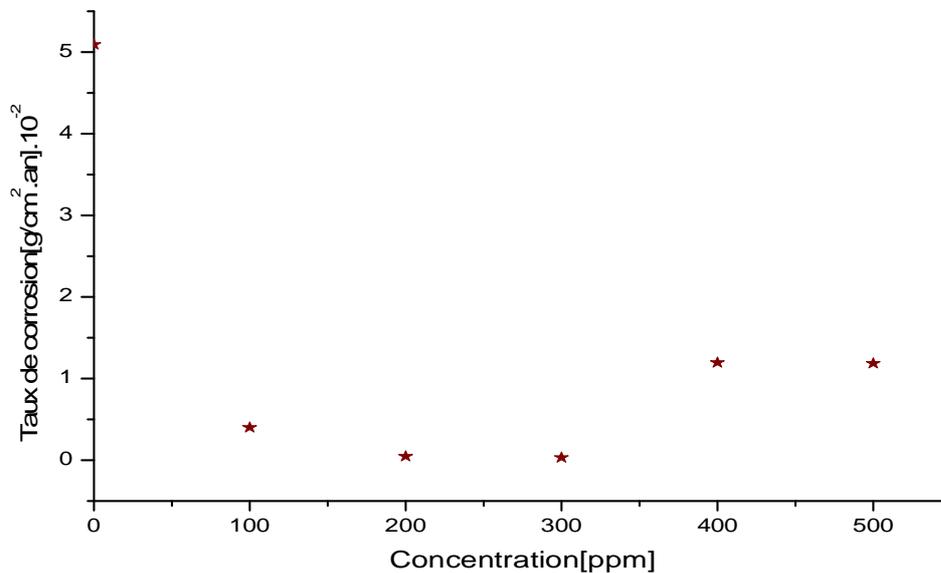
[700 ppm  $K_2CrO_4$  + 400 ppm  $ZnCl_2$ ] :  $\eta = 99.69\%$ .

La même discussion que celle de la section IV.1.1 s'applique à ce cas.

#### IV.1.5. Effet du mélange [1000ppm $K_2CrO_4$ + $ZnCl_2$ ]

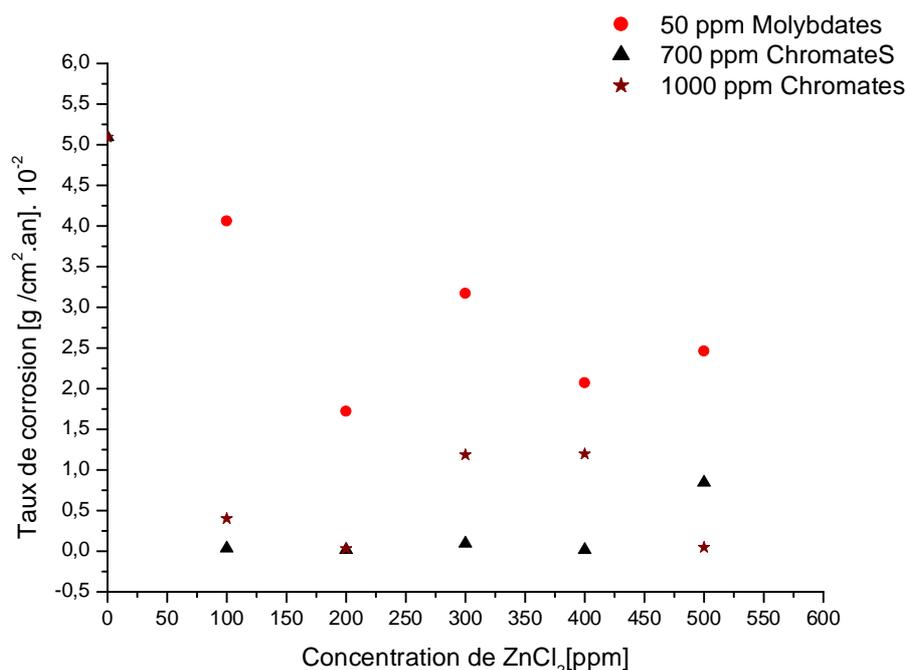
**Tableau IV.5 : Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 1000ppm  $K_2CrO_4$  et à différentes concentrations de  $ZnCl_2$ . Durée d'immersion 10 jours.**

Concentration $ZnCl_2$ [ppm]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	$\Delta m = m_1 - m_2$ [g]	Surface ( $cm^2$ )	Taux de corrosion [g / $cm^2$ .an]. $10^{-2}$
100	18.4298	18.4273	0.0025	22.7422	0.4012
200	19.1897	19.1852	0.0003	23.1408	0.04730
300	18.8955	18.8953	0.0002	23.1400	0.0315
400	19.0635	19.0559	0.0076	23.1892	1.1962
500	12.9996	12.9928	0.0068	20.9302	1.1858



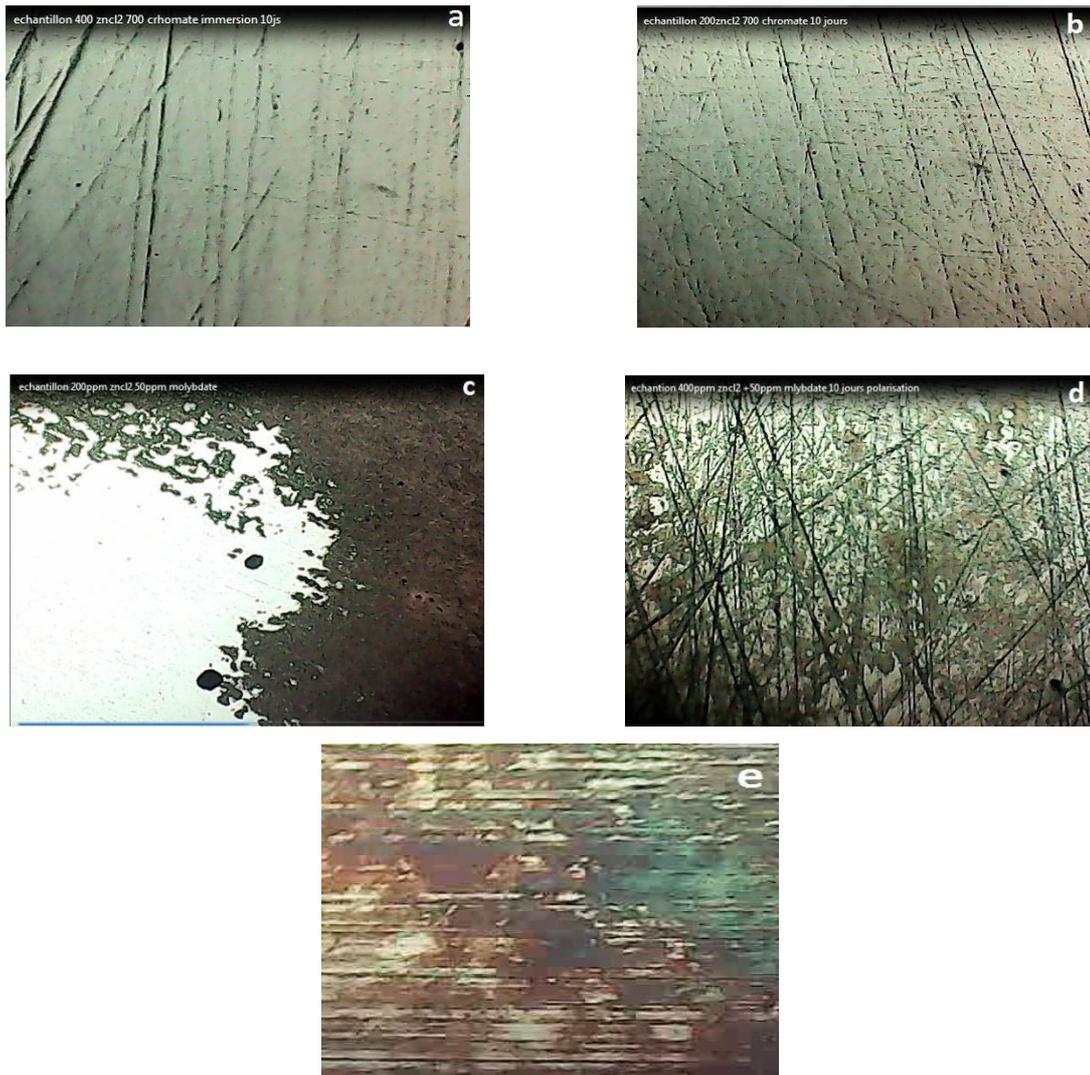
**Fig. IV.6. Taux de corrosion de l'acier dans l'eau distillée en présence de 1000ppm  $K_2CrO_4$  et à différentes concentrations de  $ZnCl_2$ . Durée d'immersion 10 jours.**

D'après la figure IV.6 le taux de corrosion minimal est le même que ce lui obtenu précédemment (section : IV.1.1). C'est une diminution du pouvoir protecteur de 1% par rapport à celui obtenu avec les combinaisons inhibitrices [700ppm  $K_2CrO_4$  +200ppm  $ZnCl_2$ ] et [700ppm  $K_2CrO_4$ +400ppm  $ZnCl_2$ ]. Ces deux dernières sont très rentables économiquement, du fait que le gain en matière d'inhibiteur est de 30% par rapport à celui du mélange d'inhibiteurs [300ppm  $ZnCl_2$ +1000ppm  $K_2CrO_4$ ].



**Fig. IV.7. Taux corrosion en fonction de différentes concentrations de  $ZnCl_2$  en présence de  $Na_2MoO_4$  et  $K_2CrO_4$**

La figure IV.7 montre la superposition des graphes illustrant les taux de corrosion obtenus par les mélanges d'inhibiteurs pour différentes concentrations de  $ZnCl_2$  en présence de 50ppm de  $Na_2MoO_4$ , (700 ppm et 1000 ppm) de  $K_2CrO_4$ . La combinaison d'inhibiteurs [ $K_2CrO_4$ +  $ZnCl_2$ ] aux proportions : [700 ppm  $K_2CrO_4$  + 200 ppm  $ZnCl_2$ ] et [700ppm  $K_2CrO_4$  + 400ppm  $ZnCl_2$ ] a donné d'excellents résultats, tandis que celle du mélange [ $Na_2MoO_4$ +  $ZnCl_2$ ], n'a donné qu'un résultat moyen aux proportions : [50ppm  $Na_2MoO_4$ +200ppm  $ZnCl_2$ ] et [50ppm  $Na_2MoO_4$ +400 ppm  $ZnCl_2$ ]. L'efficacité inhibitrice de ces dernières combinaisons est de 66.22% pour la première, et 59.36% pour la seconde.



**Fig. IV.8. Photomicrographie optique des échantillons après 10 jours d'immersion**

(a) [700 ppm  $K_2CrO_4$  + 200 ppm  $ZnCl_2$ ] (b) [700 ppm  $K_2CrO_4$  + 400 ppm  $ZnCl_2$ ]

(c) [50 ppm  $Na_2MoO_4$ +200 ppm  $ZnCl_2$ ] (d) [50 ppm  $Na_2MoO_4$ +400 ppm  $ZnCl_2$ ]

(e) sans inhibiteur

La **figure IV.8** montre la photomicrographie optique de la surface des échantillons, après 10 jours d'immersion. On suppose que l'observation est représentative de la dégradation du système au potentiel de corrosion.

D'après la **figure IV.8 (a et b)**, on observe que les surfaces des échantillons, immergés dans la solution en présence du mélange  $K_2CrO_4 + ZnCl_2$ , ne présentent aucun signe de corrosion. Cependant la **figure IV.8 (c et d)** montre que les surfaces des échantillons, immergés dans la

solution en présence du mélange  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2$ , comportent une corrosion assez visible et importante.

La figure IV.8.e montre qu'en l'absence d'inhibiteur, la surface testée est entièrement recouverte d'une couche importante de produits de corrosion.

## IV.2. Résultats des tests électrochimiques

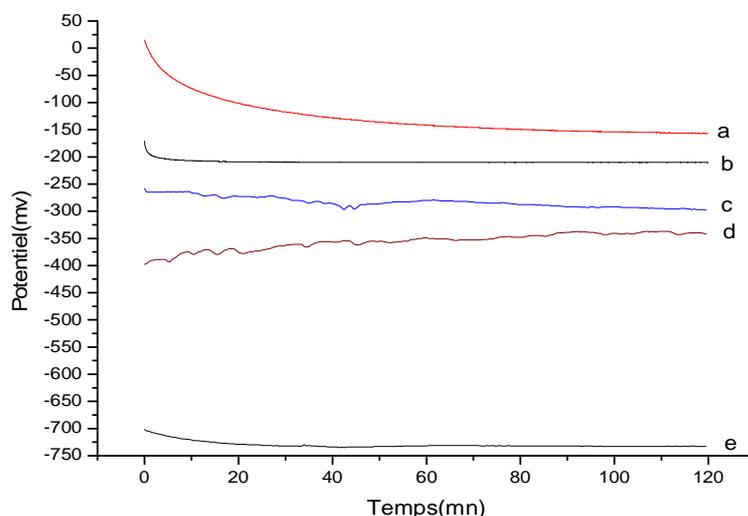
Dans cette section nous allons présenter les résultats des essais électrochimiques et les commentaires correspondants. Les concentrations d'inhibiteurs utilisées dans cette technique, sont celles qui correspondent aux meilleurs résultats obtenus par la technique de la masse perdue.

Ce travail a été réalisé après deux heures d'immersion des échantillons dans la solution au potentiel d'abandon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.6).

Les concentrations retenues pour cette technique sont données ci-dessous :

{700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 200\text{ppm ZnCl}_2$ }, {700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 400\text{ppm ZnCl}_2$ },  
 {50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 200$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ } et {50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 400$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ }.

### IV.2.1 Suivi du potentiel libre



**Fig. IV.9. Potentiel libre pour différentes concentrations d'inhibiteurs**

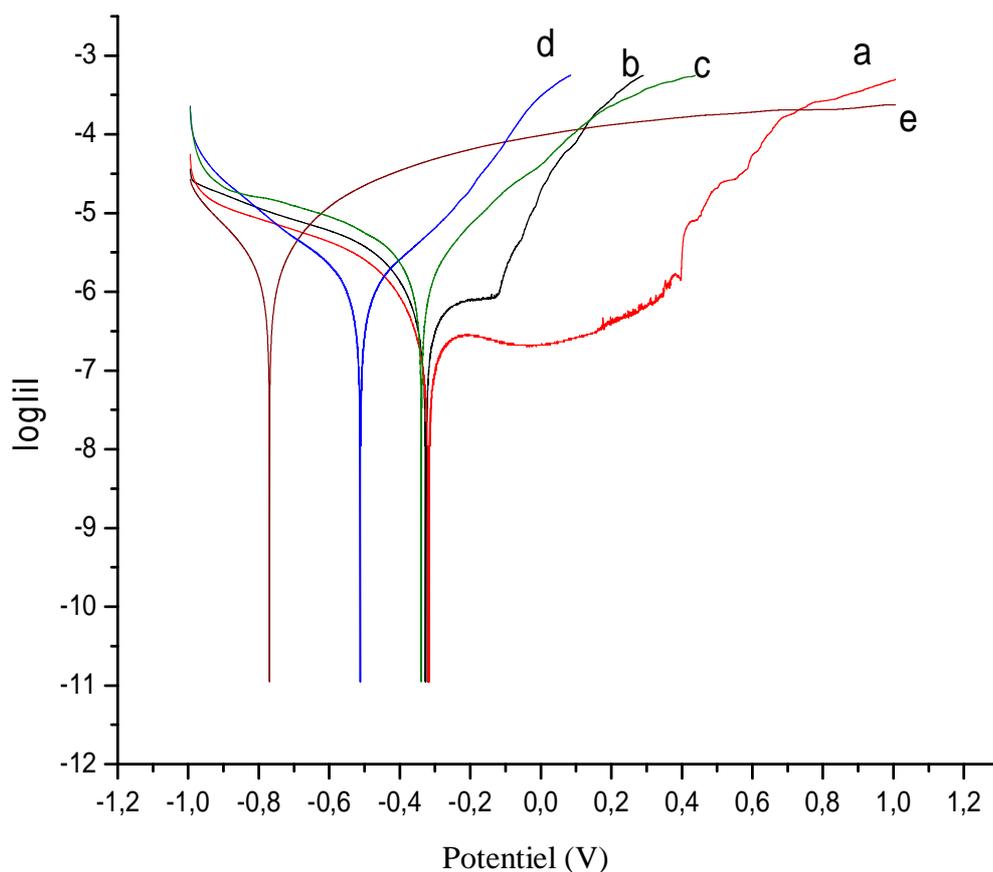
**(a)** 200ppm  $\text{ZnCl}_2 + 700\text{ppm K}_2\text{CrO}_4$  **(b)** 400ppm  $\text{ZnCl}_2 + 700\text{ppm K}_2\text{CrO}_4$

**(c)** 200ppm  $\text{ZnCl}_2 + 50\text{ppm Na}_2\text{MoO}_4$  **(d)** 400ppm  $\text{ZnCl}_2 + 50\text{ppm Na}_2\text{MoO}_4$  **(e)** sans inhibiteur

La **figure IV.9** représente l'évolution du potentiel de libre au cours des deux premières heures d'immersion. Les courbes obtenues en présence des différentes associations de  $[K_2CrO_4 + ZnCl_2]$  et de  $[Na_2MoO_4 + ZnCl_2]$  ont été comparées à la courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

L'évolution du potentiel libre pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre (-730mV/s) est atteinte après une heure d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteurs, un anoblissement du potentiel est observé pour les deux mélanges d'inhibiteurs. L'évolution du potentiel libre dans ce cas traduit la formation d'une couche protectrice, ainsi que la nature anodique des deux mélanges testés.

### IV.2.2. Courbes de polarisation



**Fig. IV.10. Courbes de polarisation relevées au potentiel de corrosion après 2 h d'immersion Dans la solution avec et sans inhibiteurs**

- (a) 200ppm ZnCl<sub>2</sub>+700ppm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (b) 400ppm ZnCl<sub>2</sub>+700ppm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>  
 (c) 200ppm ZnCl<sub>2</sub>+50ppmNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (d) 400ppm ZnCl<sub>2</sub> +50ppm Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (e) sans inhibiteurs

La figure IV.10 illustre les courbes de polarisation obtenues après stabilité du potentiel d'abandon.

#### A/ Effet du mélange [K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> - ZnCl<sub>2</sub>] :

En plus du déplacement remarquable du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles, nous avons :

- ✓ dans le domaine cathodique : les branches cathodiques, présentent une allure plus aplatie que celle obtenue sans inhibiteur, ce qui confirme que le processus de réduction de l'oxygène est retardé.
- ✓ dans le domaine anodique : au voisinage de E<sub>corr</sub>, nous avons une diminution très importante de la densité de courant. Comparée à la branche [700 ppm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + 400 ppm ZnCl<sub>2</sub>] qui, présente un potentiel de désorption autour de -100 mV, la branche [700 ppm K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + 200 ppmZnCl<sub>2</sub>] présente un important palier de passivation entre -200 mV et +200 mV. La protection de l'acier est excellente pour les deux combinaisons inhibitrices utilisées.

#### B/ Effet du mélange [Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+ ZnCl<sub>2</sub>] :

La dissolution de l'échantillon est retardée au voisinage de E<sub>corr</sub>. Au-delà de -150 mV la protection n'est plus assurée, chose qui peut être attribuée au développement de la corrosion par piqûres. Ce comportement est habituellement observé pour les inhibiteurs anodiques, et il s'intensifie beaucoup plus dans des solutions contenant des ions agressifs comme les chlorures.

**Tableau. IV.6. Paramètres caractéristiques des courbes de polarisation**

Combinaison des inhibiteurs	I <sub>c</sub> [μA.cm <sup>-2</sup> ]	I <sub>c</sub> inh [μA.cm <sup>-2</sup> ]	Efficacité[%]
[700ppm K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> +200 ppmZnCl <sub>2</sub> ]	0.3358	0.0298	91.12
[700ppm K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> +400 ppmZnCl <sub>2</sub> ]	0.3358	0.0494	85.28
[50ppmNa <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +200ppm ZnCl <sub>2</sub> ]	0.3358	0.1243	62.98
[50ppm Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + 400ppm ZnCl <sub>2</sub> ]	0.3358	0.1383	58.81

### IV.2.3. Spectres d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance obtenus sont relevés après 2 heures d'immersion au potentiel d'abandon. Les diagrammes de Nyquist sont représentés dans les figures ci-dessous.

Des agrandissements dans l'encadré sont parfois proposés pour plus de clarté.

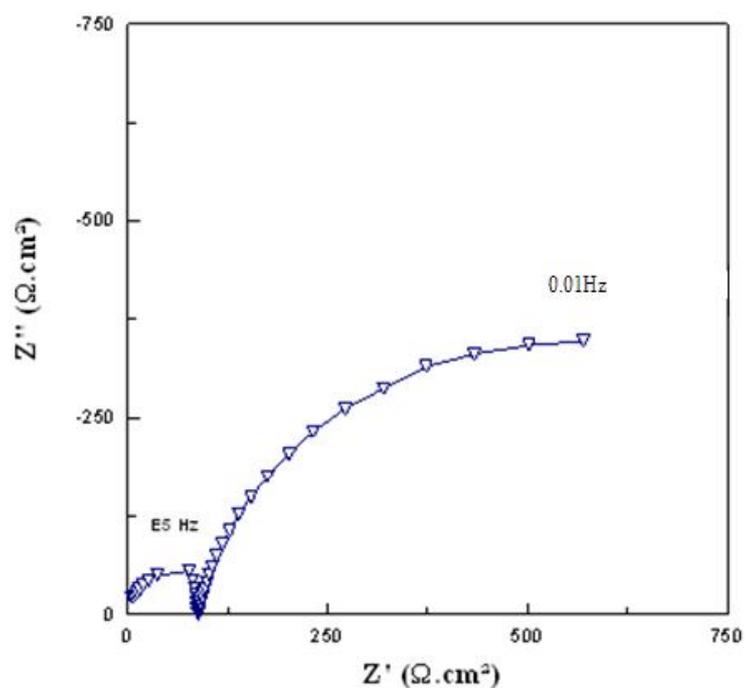
Les petites boucles (médiocres et malformées) observées près de l'origine caractérisant des phénomènes très rapides ( $10^6$  à  $10^5$  Hz), ont été ignorées.

Le spectre correspondant à la solution sans inhibiteurs [figure IV.11](#), ainsi que ceux du mélange  $[\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2]$ , [figures IV.13 et IV.14](#) sont constitués d'une seule constante de temps (boucle capacitive) relativement aplatie, dont le schéma électrique équivalent est représenté dans la [figure IV.12](#).

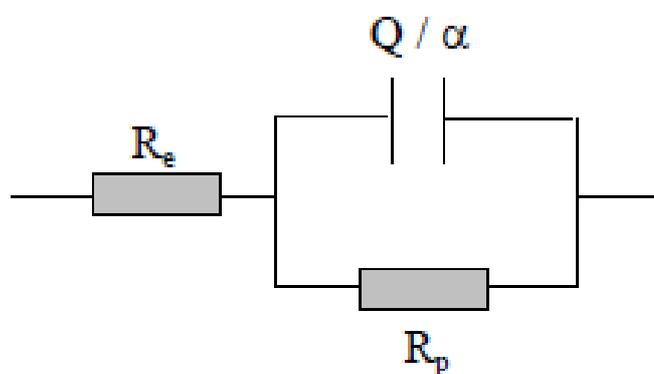
Les spectres correspondant au mélange  $[\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{ZnCl}_2]$  [figures IV.15 et IV.16](#) sont constitués de deux arcs capacitifs non séparables dont le schéma électrique équivalent est représenté dans la [figure IV.17](#).

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédances sont donnés dans le [tableau IV.7](#).

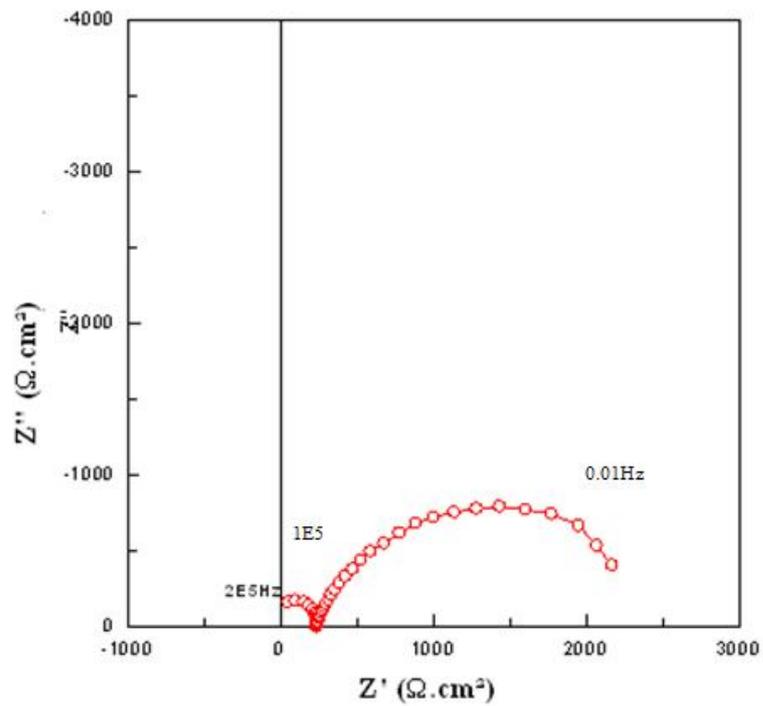
- ✓ La faible valeur de la résistance de polarisation  $R_p$ , obtenue sans inhibiteur, témoigne de l'évolution du processus de corrosion de l'échantillon, la valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formés sur la surface de celui-ci.
- ✓ En présence du mélange  $[\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2]$ , la valeur de la résistance de polarisation obtenue est trois fois plus élevée que celle obtenue sans inhibiteur, ce qui justifie la formation d'un film protecteur, qui reste insuffisant du fait de la valeur élevée de la capacité attribuée à la porosité du film. Les rendements d'inhibition obtenus par cette combinaison inhibitrice, sont : 64.00 % pour la concentration [50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 200 ppm  $\text{ZnCl}_2$ ] et 59.35% pour la concentration [50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 400 ppm  $\text{ZnCl}_2$ ].
- ✓ En présence du mélange  $[\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{ZnCl}_2]$ , l'augmentation de la résistance de polarisation  $R_p$ , ainsi que celle du film formé est significative. Ces valeurs très élevées associées à une diminution considérable des valeurs des capacités, confirment que l'efficacité inhibitrice de ce mélange aux proportions définies est au point maximum. Ce la est confirmé encore une fois par les valeurs très élevées des rendements d'inhibition obtenus qui sont de l'ordre de 99.88% pour la concentration [700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ +200ppm  $\text{ZnCl}_2$ ], et de 98.48% pour la concentration [700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ +400ppm  $\text{ZnCl}_2$ ].



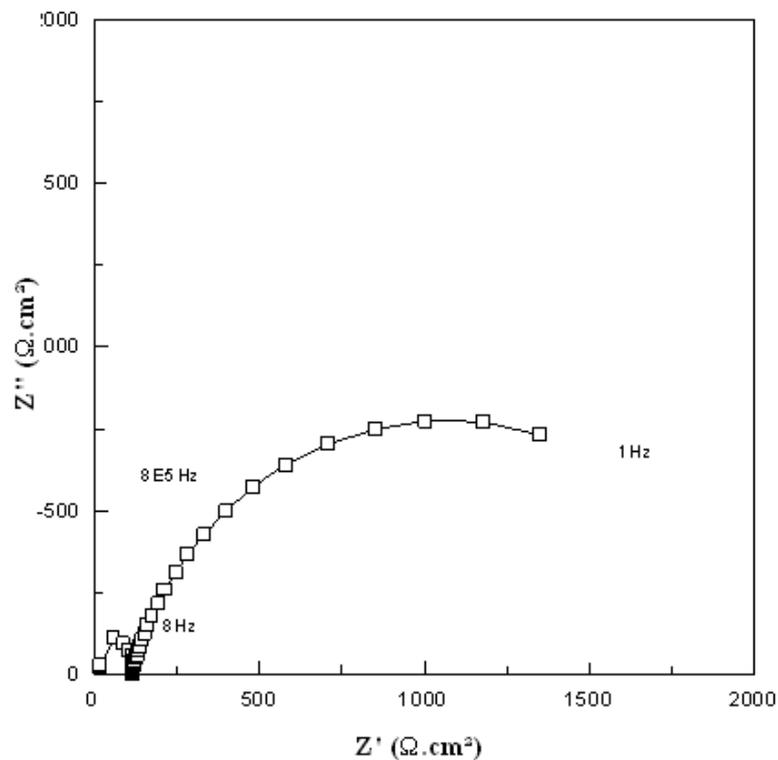
**Fig. IV.11. Diagramme d'impédance électrochimique(Nyquist) relevé au potentiel de corrosion après 2h d'immersion dans la solution sans inhibiteurs.**



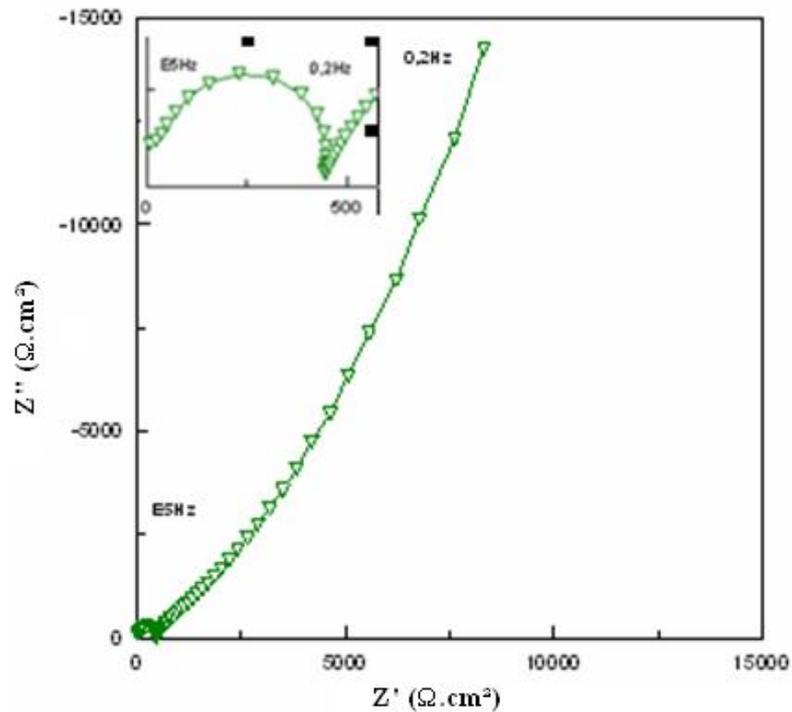
**Fig. IV.12. Schéma électrique équivalent**



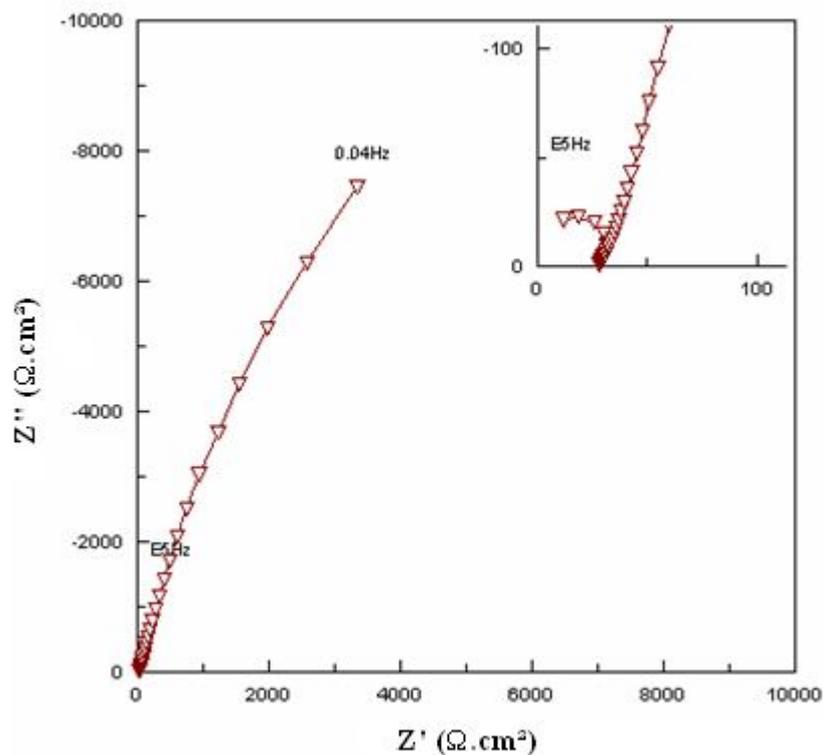
**Fig. IV.13. Diagramme d'impédance électrochimique relevé au potentiel de corrosion après 2h d'immersion dans la solution contenant [50ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ + 200 ppm  $\text{ZnCl}_2$ ].**



**Fig. IV.14. Diagramme d'impédance électrochimique relevé au potentiel de corrosion après 2 h d'immersion dans la solution contenant [50ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ + 400ppm  $\text{ZnCl}_2$ ]**



**Fig. IV.15.** Diagramme d'impédance électrochimique relevé au potentiel de corrosion après 2 h d'immersion dans la solution contenant [700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ +200ppm  $\text{ZnCl}_2$ ]



**Fig. IV.16.** Diagramme d'impédance électrochimique relevé au potentiel de corrosion après 2 h d'immersion dans la solution contenant [700ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ +400ppm  $\text{ZnCl}_2$ ]

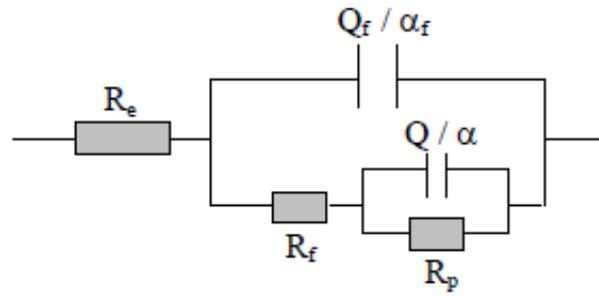


Fig .IV.17. Schéma électrique équivalent

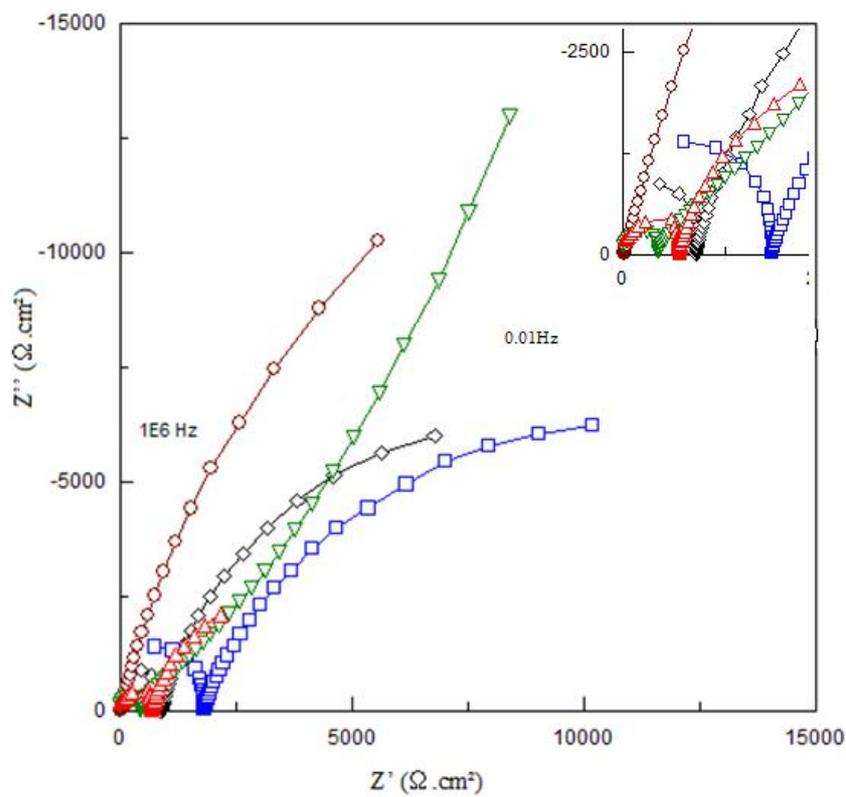


Fig. IV.18. Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion après 2 h d'immersion dans la solution sans et avec inhibiteurs

- ▽ sans inhibiteur
- △ 700:ppm  $K_2CrO_4$ +200ppm  $ZnCl_2$
- ◇ 50ppm  $Na_2MoO_4$ +400ppm  $ZnCl_2$
- 50ppm  $Na_2MoO_4$ +200ppm  $ZnCl_2$
- 700ppm  $K_2CrO_4$ -400ppm  $ZnCl_2$

**Tableau IV.7. Paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance**

Concentration en ppm	Re[ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Rf[ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\alpha_f$	C <sub>df</sub> [fr]	R <sub>pf</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$\alpha$	C <sub>d</sub> [fr]	$\eta\%$
Sans inhibiteur	250	//	//	//	817.7	0.85	$15 \cdot 10^{-4}$	/
50ppm Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 200ppm ZnCl <sub>2</sub>	230	//	//	//	2272	0.77	$19 \cdot 10^{-4}$	64.00
50ppm Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 400ppm ZnCl <sub>2</sub>	150	//	//	//	2012	0.84	$18 \cdot 10^{-4}$	59.35
700ppmK <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 200ppm ZnCl <sub>2</sub>	429	3151	0.67	$4 \cdot 10^{-6}$	686750	0.81	$7 \cdot 10^{-5}$	99.88
700ppmK <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 400ppm ZnCl <sub>2</sub>	88	42220	0.59	$10^{-4}$	11714	0.55	$56 \cdot 10^{-5}$	98.48

### IV.3.Comparaison de l'efficacité inhibitrice

Le tableau IV.8 montre une comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques de caractérisation utilisées dans notre travail.

**Tableau. IV.8. Efficacité inhibitrice obtenue par les différents tests d'évaluation.**

Combinaison inhibitrice	Efficacité inhibitrice [ $\eta\%$ ]		
	Technique de masse perdue	Technique potentiodynamique	Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique
50ppmNa <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 200ppm ZnCl <sub>2</sub>	66.22	62.98	64.00
50ppm Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 400ppm ZnCl <sub>2</sub>	59.36	58.81	59.35
700ppmK <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 200ppm ZnCl <sub>2</sub>	99.68	91.12	99.88
700ppmK <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 400ppm ZnCl <sub>2</sub>	99.69	85.28	98.48

Le **tableau IV.8** montre une assez bonne concordance des rendements d'inhibiteurs utilisés dans notre étude, et ce pour les trois techniques considérées.

## **Conclusion Générale**

Cette étude réalisée sur l'efficacité inhibitrice des mélanges d'inhibiteurs [ $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{ZnCl}_2$ ] et [ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2$ ], nous a conduit aux conclusions suivantes :

1. L'efficacité inhibitrice maximale du mélange d'inhibiteurs [ $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{ZnCl}_2$ ] a été obtenue pour les concentrations :

[700 ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 200$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ ],  $\eta = 99,88$  % et,

[700 ppm  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 400$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ ],  $\eta = 99,69$  %.

2. L'efficacité inhibitrice maximale du mélange d'inhibiteurs [ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnCl}_2$ ] a été obtenue pour les concentrations :

[50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 200$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ ],  $\eta = 66,22$  % et,

[50 ppm  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 400$  ppm  $\text{ZnCl}_2$ ],  $\eta = 59,35$  %.

3. La substitution de l'anion chromate par l'anion molybdate, s'avère infructueuse.
4. Une assez bonne concordance des résultats obtenus par les techniques utilisées

## **Références Bibliographiques**

- [1] F. Morin. Inhibiteurs de Corrosion et d'Entartrage, Biocides, Technique de l'Ingénieur Ref.W9010-4, 2011
- [2] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2000
- [3] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993
- [4] K. Rouibah, mémoire de magistère" Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle, 2003
- [5] F.Dabosi,G.Béranger ,B.Baroux ,Corrosion localisée, Les Editions de Physique, 1994
- [6] J. Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5<sup>ème</sup> édition Nathan 1990
- [7] A. Dupont et A. Castell, Technologie Professionnelle Générale, Edition Desgorges1978
- [8] NACE, Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection, vol4, n°1, pp.79-80, 1965
- [9] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci., 45, 33 2003
- [10] J.J.Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Beau Chemin, Canada, 1994
- [11] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, vol 53, pp.491-498, 1995
- [12] I.N. Putilova., S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon, Oxford, 1960
- [13] C. Fiaud. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de Corrosion in : G. BERANGER, H. MAZILLE, Corrosion et Anticorrosion. Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, pp. 245-266, 2002
- [14] E.Triki, Phénomènes de la Corrosion, Première Ecole Maghrébine de Corrosion, Hammamet, 1990
- [15] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, In: Ed. By C.C. Nathan, NACE, Corrosion Inhibitors, USA, pp. 28-41, 1973
- [16] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, The kinetics of Iron Dissolution and Passivation in Solutions Containing Oxygen, Electrochemical Acta, vol.25, pp. 375-381, 1980
- [17] D. Bijimi and D.R. Gabe, British Corrosion Journal, 18, 3, pp138-141, 1983

- [18] E .L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, pp.85-122, 1986
- [19] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris, 1983
- [20] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie du Minerai au Matériau, Cinquième Partie: La Corrosion, Ed. Masson, Paris, 1998
- [21] D. Mohammedi, Thèse de Doctorat, Etude des Mécanismes d’Inhibition de la Corrosion de l’Acier au Carbone en Milieu Aqueux par des Molécules Vertes. Cas de l’HEDP,  $SiO_3^-$  et les Terres Rares, Effet de Synergie, Université de Annaba, 2005
- [22] H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, 2004
- [23] S. Hong, L. Tai-Chin, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development, Rapport technique 31, Solartron, 1996
- [24] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti, Surface Technology, 4, 237, 1976
- [25] P. Agarwal, M. E. Orazem L. H. Garcia-Rubio, J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 1917
- [26] P. Agarwal, M. E. Orazem et L. H. Garcia-Rubio, J. Electrochem. Soc., 142, 4159, 1995