

République Algérienne Démocratique & Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar Batna
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Mécanique



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de magistère

Spécialité: MECANIQUE

Option : Sciences des Matériaux

Intitulé: Science et Engineering de la Corrosion

Par
Afaf YUCEF AZOUZ

Thème

**EFFETS DE LA CONCENTRATION DE NaCl SUR
LA CORROSION DE L'ACIER DOUX EN
PRESENCE DES CATIONS Zn^{2+} ET ANIONS CrO_4^{2-}**

Soutenu le

2010, devant le jury d'examen:

Dr. A. MIHI	M.C.A	Université de Batna	Président
Dr. A. ABBASSI	M.C.A	Université de Batna	Rapporteur
Dr. M. BRIOUA	M.C.A	Université de Batna	Examineur
Dr. H. DJEBAILI	M.C.A	C.U. de Khenchela	Examineur

DÉDICACES

Je dédie modestement ce travail à:

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Mon mari,

Mes sœurs: Sonia, Samra,

Mes frères: Rachid, Lazhar, Farid, Sami, Lakhdar,

Ma belle mère et mon beau père,

Mes belles sœurs: Farida, Fadhila, Nawal, Sabrina, Samah, Imene,

Mes beaux frères: Belgaceme, Imad, Ramzi, Salaheddine,

Mes neveux: Aimene, Ademe, Achref,

Mon amie Nora

Afaf

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mon encadreur :

Dr. A.ABBASSI d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, pour son aide et ses encouragements durant toute la période de préparation de ce travail

Je tiens à remercier également Dr. A.MIHI, d'avoir accepté de résider le jury d'examen et ainsi que les Dr. M. BRIOUA et H. DJEBAILI (C.U. Khenchela) d'avoir accepté d'être membres du Jury de soutenance.

Mes remerciements, et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à Mr. BENAOUF Moussa, technicien au laboratoire de corrosion et à tout le personnel du Département de Mécanique.

Je remercie davantage, mon mari SELLOUK Aziz.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

AFaf

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I Généralités sur la corrosion

I.1 Définition.....	3
I.2 Quelques formes de corrosion.....	3
I.2.1 Corrosion généralisée.....	3
I.2.2 Corrosion localisée.....	3
I.2.2.1 Corrosion par piqûres.....	4
I.2.2.2 Corrosion caverneuse.....	5
I.2.3 Corrosion galvanique (bimétallique).....	6
I.2.4 Corrosion sous contrainte.....	7
I.2.5 Corrosion intergranulaire.....	7
I.3 Aspect électrochimique.....	8
I.3.1 Potentiel de corrosion	8
I.3.2 Courant anodique et cathodique	10
I.3.3 Facteurs influents sur le taux de corrosion.....	10
I.3.3.1 La température.....	10
I.3.3.2 Les sels contenus dans la solution.....	11
I.3.4 Diagramme d'Evans.....	11
I.4 Les anion agressifs.....	12

Chapitre II Les inhibiteurs de corrosion

II.1 Introduction.....	14
II.2 Définition.....	14
II.3 Domaines d'utilisation.....	14
II.4 Efficacité des inhibiteurs de corrosion.....	15
II.5 Classification des inhibiteurs de corrosion.....	15
II.5.1 Classification par réactions partielles.....	16
II.5.1.1 Les inhibiteurs anodiques.....	16
II.5.1.2 Les inhibiteurs cathodiques.....	17
II.5.1.3 Les inhibiteurs mixtes.....	17

II.5.2 Classification par domaine d'application.....	19
II.5.2.1 Inhibition en milieu acide.....	19
II.5.2.2 Inhibition en milieu neutre.....	19
II.5.2.2.1 Inhibition par passivation.....	19
II.5.2.2.2 Inhibition par précipitation.....	19
II.5.2.2.3 Inhibition pour circuits de refroidissement.....	20
II.5.2.3 Inhibition en phase gazeuse.....	20
II.5.2.4 Inhibition pour peinture.....	20
II.5.3 Classification par mécanisme réactionnel.....	20
II.5.3.1 Inhibition par adsorption.....	20
II.5.3.2 Inhibition par passivation.....	21
II.5.3.3 Inhibition par précipitation.....	21
II.5.3.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	21
II.6 Etude de certains inhibiteurs	21
II.6.1 Le chlorure de zinc.....	21
II.6.2 Les chromates.....	22
II.6.3 Les molybdates.....	22
II.6.4 Les nitrites.....	23

Chapitre III Quelques techniques expérimentales

III.1 Introduction.....	24
III.2 méthodes qualitatives.....	24
III.2.1 Observations visuelles des surfaces.....	24
III.2.2 Méthodes électrochimiques.....	24
III.2.2.1 Mesure du potentiel.....	24
III.3 Méthodes quantitatives.....	24
III.3.1 Méthode de la masse perdue.....	25
III.3.2 Méthode potentiostatique.....	25

CHAPITRE IV Procédure expérimentale

IV.1 Introduction.....	27
IV.2 Préparation et usinage des échantillons.....	27
IV.2.1 Polissage.....	28

IV.3 Préparation des solutions.....	28
IV.3.1 Solutions électrolytiques.....	28
IV.3.2 Solutions inhibitrices.....	28
IV.4 Techniques expérimentales.....	28
IV.4.1 Technique de la masse perdue.....	28
IV.4.1.1 Théorie et principe de fonctionnement.....	29
IV.4.1.2 Manipulation de la technique de la masse perdue.....	29
IV.4.2 Technique potentiostatique.....	30
IV.4.2.1 Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.....	30
IV.4.2.2 Manipulation de la technique potentiostatique.....	32

CHAPITRE V Résultats et interprétations

V.1 Introduction.....	34
V.2 Méthode de la masse perdue.....	34
V.2.1 Effet de l'inhibiteurs $ZnCl_2$	34
V.2.1.1 Interprétation des résultats.....	38
V.2.2 Effets de l'inhibiteur K_2CrO_4	39
V.2.2.1 Interprétation des résultats.....	43
V.2.3 Effet du mélange chlorure de zinc et chromate.....	44
V.2.3.1 Interprétation des résultats.....	45
V.3 Méthode potentiostatique.....	46
V.3.1 Effet du mélange chlorure de zinc et chromate.....	46
V.3.2 Interprétation des résultats.....	47
Conclusion.....	51
Suggestions pour travaux futurs.....	52
Références bibliographiques.....	53

Introduction générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis plusieurs années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal / milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge de sécurité suffisante:

- soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose ,
- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.),
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

- la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter-faciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu ;

- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

Notre travail est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans des solutions de NaCl à pH6 par des inhibiteurs de corrosion (chlorure de zinc et chromates de potassium).

Les techniques de la masse perdue et de la polarisation ont été utilisées dans ce travail afin d'étudier l'efficacité de ces derniers dans des conditions expérimentales bien déterminées (différentes concentration de NaCl et inhibiteurs, durée d'immersion, température, etc.).

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I. Généralités sur la corrosion

I.1 Définition

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en surface d'une partie de celui-ci, sous l'action d'un ou de plusieurs agents agressifs qui peuvent être : l'oxygène et/ou des constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin, etc.), un gaz chaud (O_2 , CO , CO_2 , etc.), une solution (acide, basique, un sel fondu) [1].

I.2 Quelques formes de corrosion

Il existe plusieurs formes de corrosion

I.2.1 Corrosion généralisée

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Ex. attaque des métaux par les acides. Elle peut-être uniforme ou pas (Fig. I.1).



Fig. I.1. Corrosion Généralisée

I.2.2 Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

I.2.2.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.). Selon le schéma de la (Fig. I.2), ce type de corrosion comprend au moins deux étapes :

l'amorçage (Fig. I.2.a) qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (Fig. I.2.b).

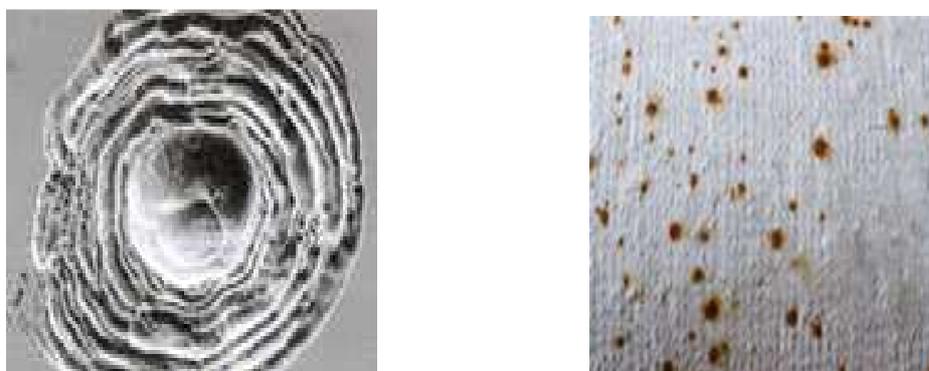


Fig. I.2. corrosion par piqûres

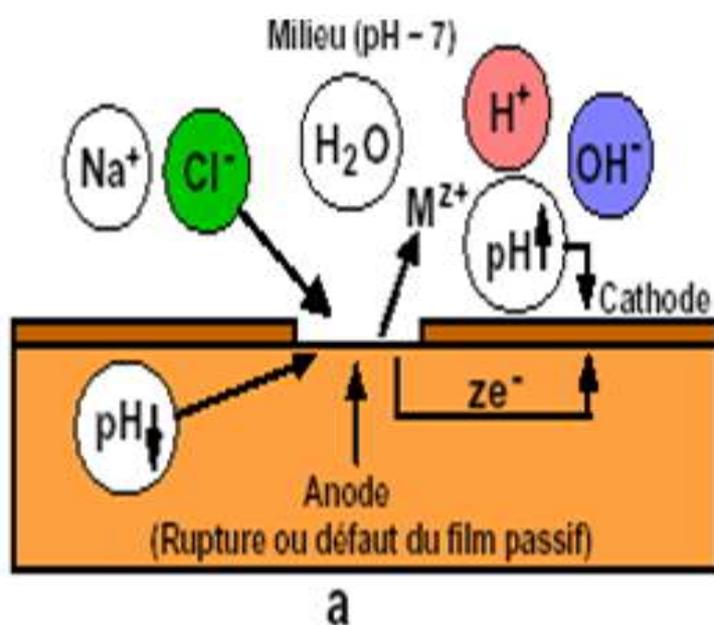


Fig. I.2.a Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage)

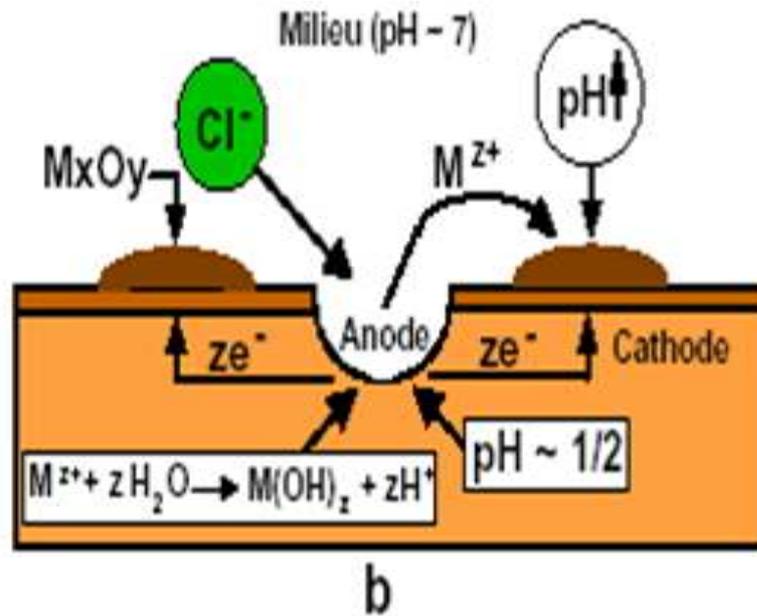


Fig. I. 2.b Schéma du processus de corrosion par piqûres (propagation)

I.2.2.2 Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires (fig. I. 3).



Fig. I. 3. Corrosion Caverneuse

I.2.3 Corrosion galvanique (bimétallique)

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique (fig. I.4.a).



Fig. I. 4. Corrosion Galvanisée

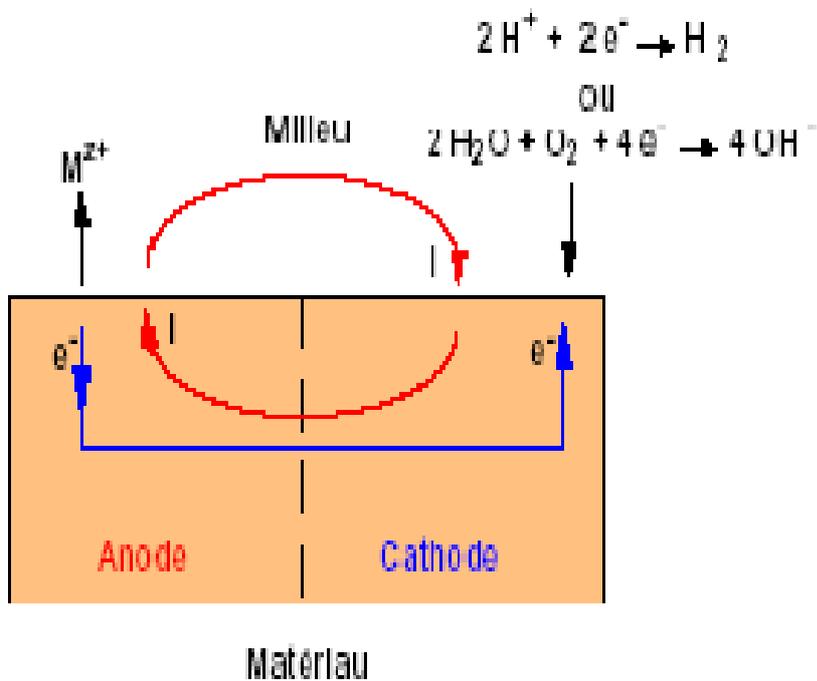


Fig. I.4.a Schéma du processus de corrosion galvanique

I.2.4 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement, etc.) (Fig. I. 5).

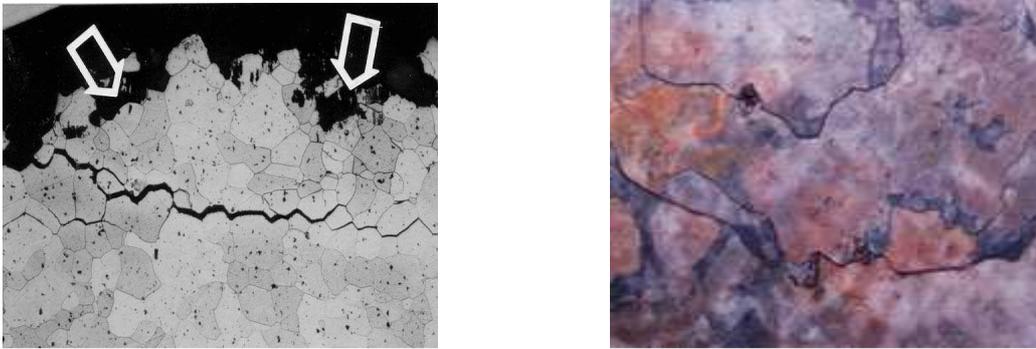


Fig. I. 5. Corrosion sous contrainte

I.2.5 Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants (Fig. I. 6).

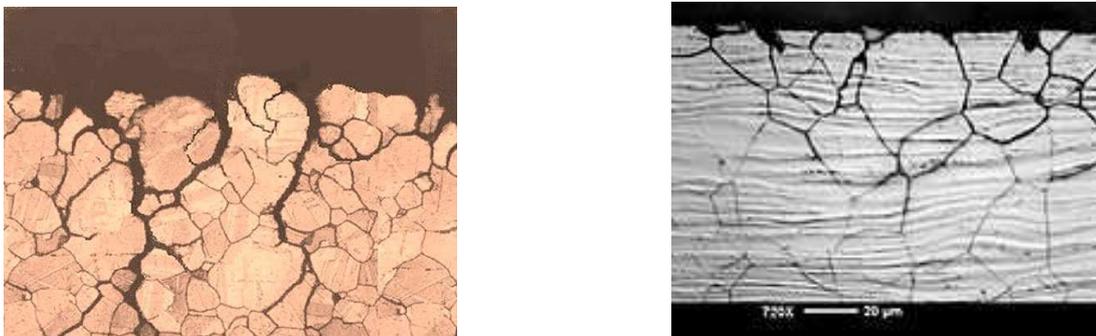


Fig. I. 6. Corrosion Intergranulaire

I.3 Aspects électrochimiques de la corrosion

I.3.1 Potentiel de corrosion

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion (E_{corr}) ou potentiel mixte.

Afin de mesurer ce potentiel, on fait appel à la méthode dite potentiométrique, elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps $E = f(t)$. En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence.

Lorsque aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique.

Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu [2].

Le potentiel standard d'oxydoréduction (tableau I. 1) est une grandeur exprimée en Volts (V) associée à un couple rédox. Il permet de situer le couple sur une échelle des couples rédox. Par convention, le couple H^+/H_2 est associé au potentiel $V_{H^+/H_2} = 0$ V.

Elément	Réaction	Potentiel standard d'équilibre E(V)
Or	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+++} + 3\text{é}$	+1.49
Platine	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{++} + 2\text{é}$	+1.20
Argent	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{é}$	+0.80
Mercure	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{é}$	+0.79
Cuivre	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{é}$	+0.34
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{é}$	0.000 (référence)
Plomb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2\text{é}$	-0.126
Etain	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2\text{é}$	-0.13
Nickel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{é}$	-0.25
Cobalt	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{++} + 2\text{é}$	-0.27
Cadmium	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2\text{é}$	-0.40
Fer	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{é}$	-0.44
Chrome	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+++} + 3\text{é}$	-0.74
Zinc	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{é}$	-0.76
Manganèse	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{é}$	-1.05
Titane	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{++} + 2\text{é}$	-1.63
Aluminium	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3\text{é}$	-1.67
Magnésium	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{++} + 2\text{é}$	-2.36
Sodium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{é}$	-2.71
Potassium	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{é}$	-2.92

Tableau (1) Potentiels standard d'équilibre d'oxydoréduction, à 25°C

I.3.2 Courants anodique et cathodique

En électrochimie, on appelle par définition courant anodique un courant circulant dans le sens métal vers solution et courant cathodique un courant circulant en sens inverse.

Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions [3].

I.3.3 Facteurs influents sur le taux de corrosion

Les facteurs qui influent sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène et par conséquent sur le taux de corrosion dans une solution aqueuse sont cités ci-dessous.

I.3.3.1 La température

Dans un système ouvert, le taux de corrosion uniforme ou par piqûre d'un acier ou du fer augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 80°C. Aux températures élevées, le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène dans l'eau. D'autre part, dans un système fermé, où l'oxygène est emprisonné dans la solution, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, (Fig. I.7) [4].

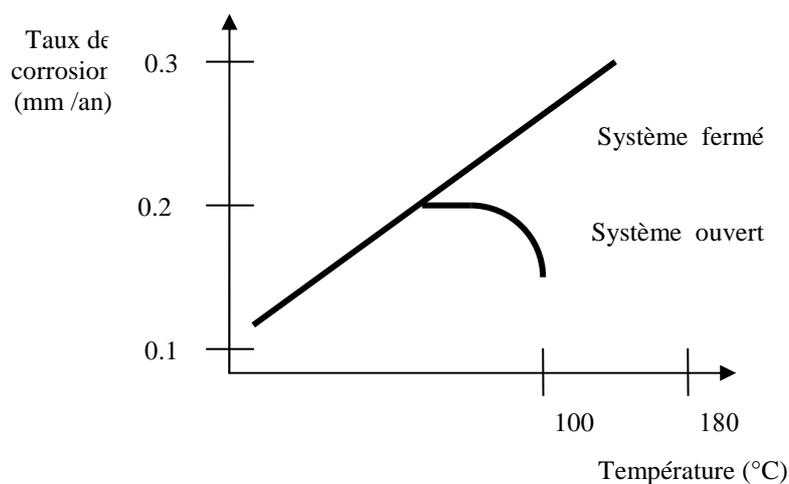


Fig. I. 7. Influence de la température sur le taux de corrosion

I.3.3.2 Les sels contenus dans la solution

En présence de certains sels dans la solution tels que les chlorures, les sulfates, etc. le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des sels jusqu'à des valeurs de concentrations relativement élevées où le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène, (Fig. I. 8) [4].

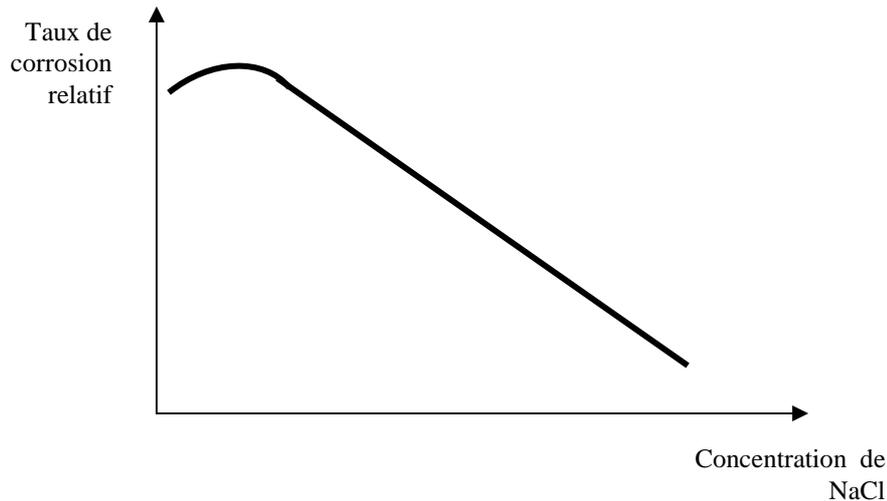


Fig. I. 8. Influence de la concentration de NaCl sur le taux de corrosion

I.3.4 Diagramme d'Evans

Quand un métal est immergé librement dans une solution corrosive, il y a généralement deux ou plus de systèmes d'oxydation et de réduction avec différents échanges de densité de courant.

Considérons la réaction suivante où le fer est corrodé par HCl.



Celle-ci peut être divisée en deux demi-cellules, comme suit :



Vu que la réaction cathodique (évolution de l'hydrogène) a lieu sur la surface du fer, le résultat est un potentiel mixte entre le potentiel d'équilibre de Fe/ Fe²⁺ et le potentiel d'équilibre de l'électrode H⁺/H₂. Ceci est représenté dans un diagramme qui tient compte de la thermodynamique (représentée par le potentiel E) et de la cinétique de la réaction de corrosion (représentée par la densité de courant i); connu sous le nom de diagramme d'Evans, (Fig. I. 9). La vitesse de corrosion est donnée par le courant de corrosion correspondant en utilisant la loi de Faraday.

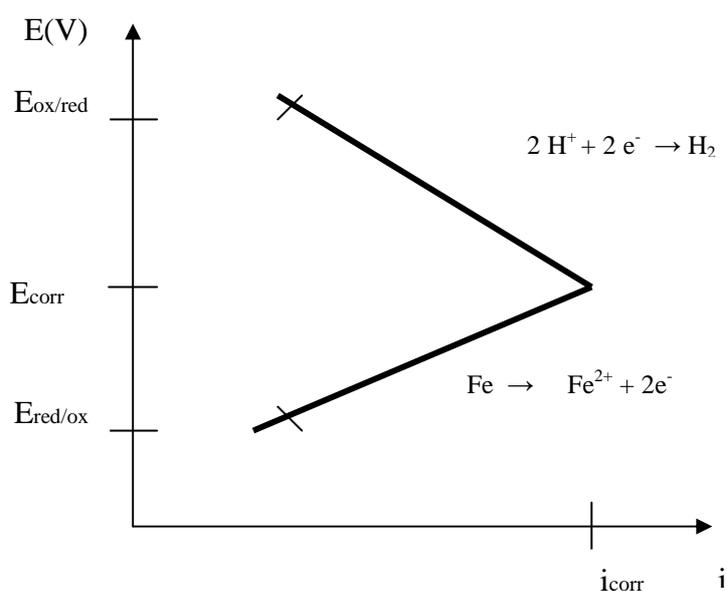


Fig. I. 9. Diagramme d'Evans illustrant la corrosion du fer par HCl

I.4 Les anions agressifs

Souvent, on suppose que le potentiel de l'acier et son taux de corrosion en circuit ouvert dans les solutions aérées stagnantes des anions agressifs ne varie pas avec la nature ou la concentration de l'anion agressif. Cependant, le taux de corrosion est principalement dépendant du taux d'approvisionnement en oxygène de la surface du métal. Ce comportement est confirmé dans un intervalle de concentration variant de 0.01M à 1M des solutions NaCl [5]. L'influence des chlorures, très connue sur les aciers inoxydables, est en fait aussi très forte sur les aciers doux. Ceci provient de

concentrations élevées en ions Cl^- très mobiles et en ions H^+ dans les zones anodiques qui empêchent la précipitation locale d'hydroxyde de fer par formation d' HCl .

L'augmentation de la concentration d'une eau en Cl^- accroît la probabilité de création d'une infinité de micro-anodes et la corrosion par piqûres ; c'est aussi une explication de la formation en ligne de piqûres à la génératrice inférieure des tubes et en aval d'un point singulier. Le paramètre important de la corrosion par les chlorures est la teneur en oxygène.

Les ions chlorures, de très faibles dimensions, traversent facilement les dépôts recouvrant éventuellement les métaux et pénètrent dans les microfissures qui existent toujours à la surface du métal. Ils réagissent alors avec l'eau en produisant de l'acide chlorhydrique. Il s'ensuit localement des pH très faibles qui accélèrent la corrosion du métal qui se poursuit en profondeur (corrosion intergranulaire) [7].

Chapitre II

Les inhibiteurs de corrosion

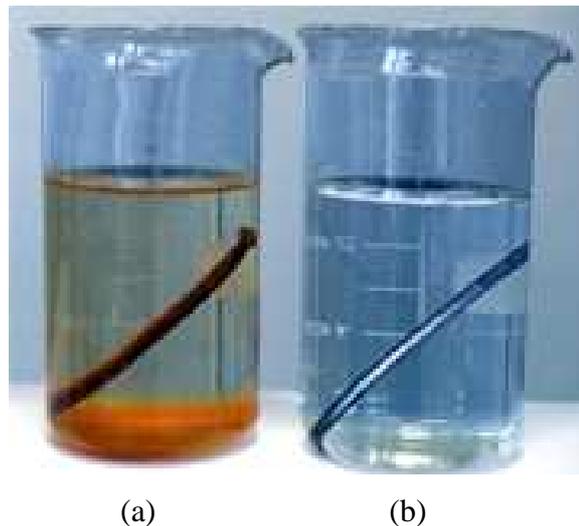
II. Les inhibiteurs de corrosion

II.1 Introduction

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Cela est amené par l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion.

II.2 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (Fig. II. 1) [8].



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Fig. II.1. Métal au contact d'un milieu agressif

II.3 Domaines d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.4 Efficacité des inhibiteurs de corrosion

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

- le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [9] :

$$\tau \% = [(u_0 - u) / u] \cdot 100 \% \quad (\text{II.1})$$

Où : u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs;

u est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs

II.5 Classification des inhibiteurs de corrosion

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Fig. II.2) [8]:

- par réaction partielle;
- par domaine d'application;
- par mécanisme réactionnel.

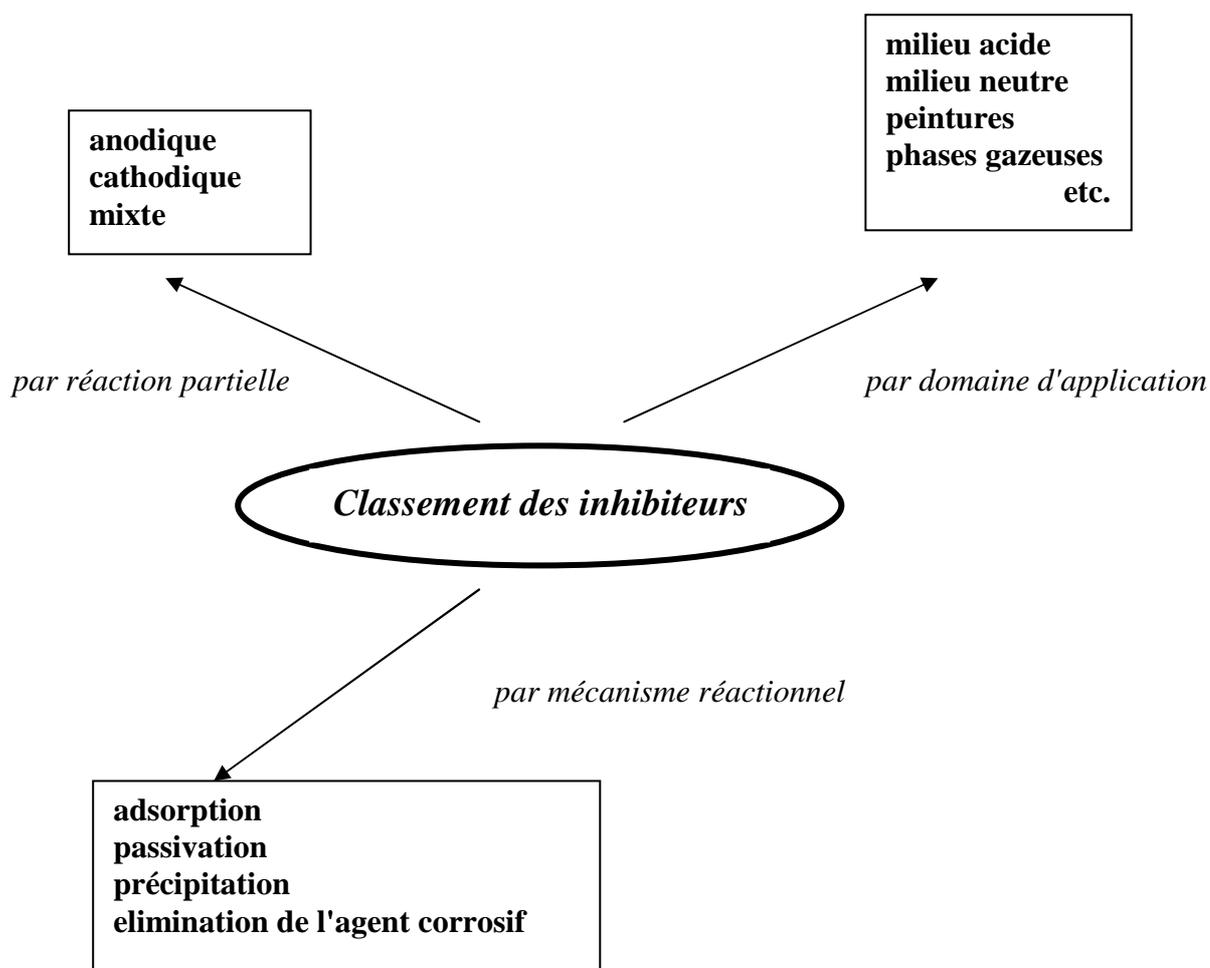


Fig. II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion

II.5.1 Classification par réaction partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs.

II.5.1.1 Les inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (Fig. II.3 b). Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates

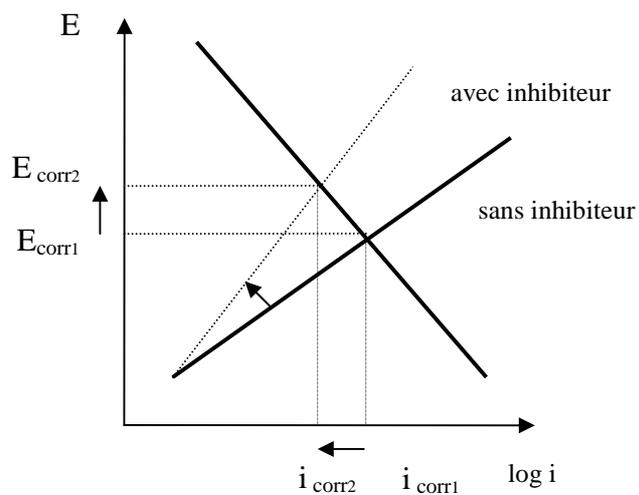
les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion [10].

II.5.1.2 Les inhibiteurs cathodiques

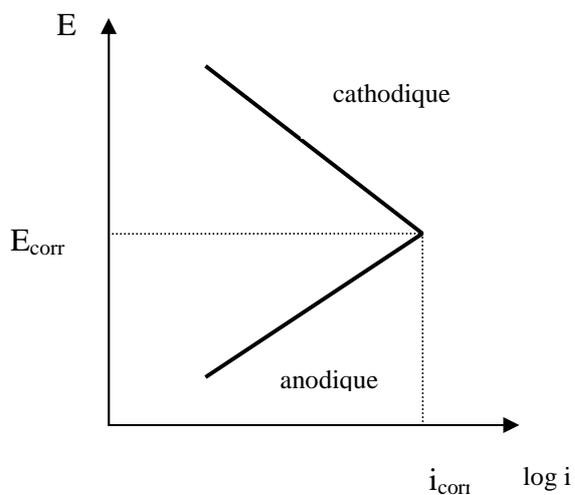
Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Fig. II.3 c). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [10].

II.5.1.3 les inhibiteurs mixtes

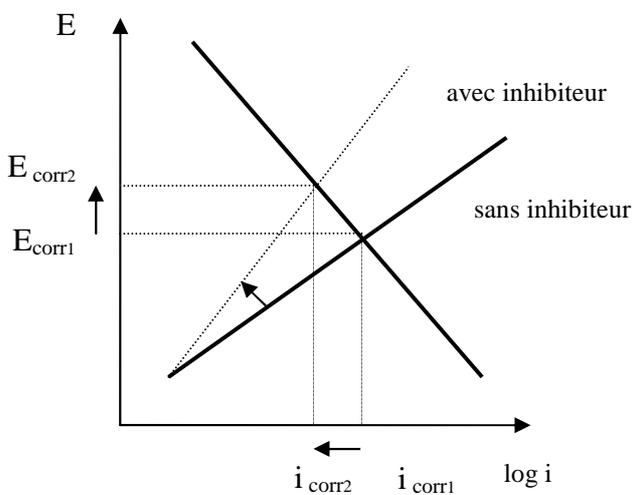
Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (fig. II.3 d). Ainsi, le carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes [11].



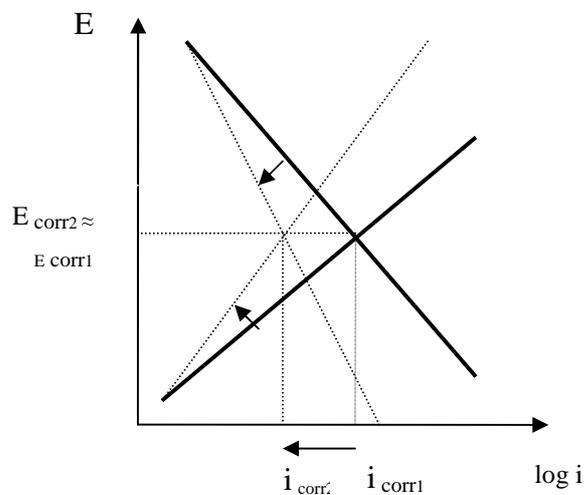
a. Processus simple de corrosion



b. présence d'inhibiteur anodique



c. présence d'inhibiteur cathodique



d. présence d'inhibiteur mixte

Fig. II.3 : Diagramme d'Evans

II.5.2 Classification par domaine d'application

II.5.2.1 Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [12].

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

II.5.2.2 Inhibition en milieu neutre

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

II.5.2.2.1 Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

II.5.2.2.2 Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates $(NaPO_3)_n$ et les organo-phosphates. Agissant

principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

II.5.2.2.3 Inhibition pour circuits de refroidissement

L'efficacité d'un inhibiteur dépend de nombreux facteurs, telles que les conditions hydrodynamiques, composition chimique de l'eau, température, microstructure de l'alliage, etc. Donc, pour protéger ces circuits on doit faire des essais. En pratique, on utilise le plus souvent des mélanges d'inhibiteurs afin de combiner plusieurs modes de protection [13].

II.5.2.3 Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier [14].

II.5.2.4 Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

- l'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- le chromate de zinc $ZnCrO_4$.

II.5.3 Classification par mécanisme réactionnel

II.5.3.1 Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [15].

II.5.3.2 Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique [15].

II.5.3.3 Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [15].

II.5.3.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [16]. Par exemple, l'ajout d'hydrazine :

$$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

II.6 Etude de certains inhibiteurs de corrosion

II.6.1 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. Ils forment un film protecteur sur les surfaces alcalines cathodiques par la création d'un composé insoluble dans les zones de pH élevé. L'accumulation d'ions OH^- résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne 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 Zn^{2+} ne couvrent pas toute la surface, la protection s'établit très rapidement mais n'est pas très durable, donc ils sont généralement utilisés avec d'autres inhibiteurs [17].



II.6.2 Les chromates

Les chromates sont des inhibiteurs anodiques puissants. L'anion chromate CrO_4^{2-} présente une efficacité supérieure à l'anion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ [18]. Les composés inorganiques les plus utilisés sont de type Na_2CrO_4 et K_2CrO_4 . 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 [19].

L'épaisseur du film d'oxyde ne varie pas sur la surface du métal en présence de l'inhibiteur. Une augmentation de la température entraîne une diminution de l'efficacité des chromates. 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.6.3 Les molybdates

De structure analogue à l'anion chromate, l'anion molybdate MoO_4^{2-} possède un pouvoir inhibiteur moins marqué et son action doit être combinée à celle d'un oxydant (le plus souvent l'oxygène) pour aboutir à un état de passivation satisfaisant du fer en solution neutre.

A plus faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion et éventuellement de localisation de celle-ci. L'utilisation plus fréquente des molybdates provient essentiellement du fait que ces produits ne sont pas toxiques et pourraient donc se substituer aux chromates. En milieu acide, ils déposent des composés colorés du molybdène [20].

II.6.4 Les nitrites

Ces inhibiteurs, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux parce que conduisant fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres [18]. Ce risque ne devrait pas exister si la concentration en nitrite est maintenue à un niveau suffisant, qui dépend largement de la nature et de la concentration des anions agressifs présents dans le milieu corrosif, ainsi que du pH de celui-ci.

En présence de nitrite de sodium, le potentiel de circuit ouvert du fer se trouve déplacé vers des potentiels plus électropositifs, jusqu'à la zone de passivité du métal. La réduction cathodique des ions nitrites se trouve accélérée à un certain degré en raison de leur adsorption avec les ions OH^- sur la surface du métal par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Cette adsorption facilite la formation d'un oxyde protecteur [21].

Dans la plupart des milieux acides, ils se décomposent, formant de l'oxyde d'azote volatil et du peroxyde d'azote. Comme d'autres substances passivantes, ils tendent à produire de la corrosion par piqûres pour des concentrations proches de la valeur critique en présence des ions Cl^- ou SO_4^{2-} . Dans cette éventualité, les nitrites sont moins sensibles à Cl^- qu'à SO_4^{2-} , contrairement au cas des chromates. Comme dans le cas des chromates, les nitrites sont réservés à des systèmes entièrement hermétiques [21].

Chapitre III

Quelques techniques expérimentales

III.1 Quelques techniques expérimentales

III.1 Introduction

Les méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Ces méthodes peuvent être quantitatives ou qualitatives comme elles peuvent être électrochimiques ou non.

III.2 Les méthodes qualitatives

III.2.1 Observations visuelles des surfaces [22]

L'observation des surfaces des échantillons se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un ternissement, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion.

III.2.2 Méthodes électrochimiques

III.2.2.1 Mesure du potentiel [22]

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier) qui doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière, soit le potentiel d'équilibre, ou soit le potentiel de repos (dit aussi de dissolution ou de corrosion).

Ces potentiels reflètent la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. La mesure du potentiel de l'électrode de travail, en circuit ouvert, nécessite la présence d'une électrode de référence dont le potentiel est connu et stable. On peut utiliser l'électrode standard d'hydrogène dont le potentiel est par convention fixé à 0:

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0\text{V}$$

Mais on préfère utiliser une électrode au calomel saturé (ECS), $E = 0.241/\text{ENH}$, qui est une électrode pratique et d'emploi simple.

III.3 Méthodes quantitatives

Ces méthodes servent à déterminer la vitesse de corrosion qui est exprimée par la densité de courant de corrosion i_{corr} en (A/cm^2). Ce sont des méthodes gravimétriques et électrochimiques.

III.3.1 Méthode de la masse perdue

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système.

C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesé) pendant une durée bien définie. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement. L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue (le taux de corrosion).

III.3.2 Méthode potentiostatique

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion.

La polarisation anodique dans les tests potentiostatiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux. Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodique et cathodique change de manière à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué. Le potentiel varie du potentiel de corrosion naturel fixe à une nouvelle valeur. Cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction.

Cette méthode est extrêmement utile pour étudier le phénomène de corrosion, elle est basée sur le fait que dans le domaine compris entre 10 mV et 20 mV autour du potentiel de corrosion (E_{corr}), ce dernier varie linéairement avec le courant appliqué (figure III.1) [23]. La pente de la courbe ($\Delta E/\Delta I$) représente la résistance de polarisation $R_p(\Omega)$, qui peut être reliée à la densité du courant de corrosion. Ceci est représenté par les droites de Tafel (D) et (D') pour les processus anodique et cathodique respectivement. Les valeurs de b_a et b_c peuvent être déterminées à partir des courbes expérimentales de polarisation. Dans le cas des procédés de transfert de masse contrôlée, par exemple: réduction de l'oxygène, la théorie ci-dessus a été extrapolée afin d'inclure la détermination de la vitesse de corrosion sous diffusion contrôlée, c'est-à-dire: $b_c \rightarrow \infty$ et $i_{\text{corr}} = i_{\text{lim}}$, ainsi: $i_{\text{corr}} = b_a/(2.3)R_p$.

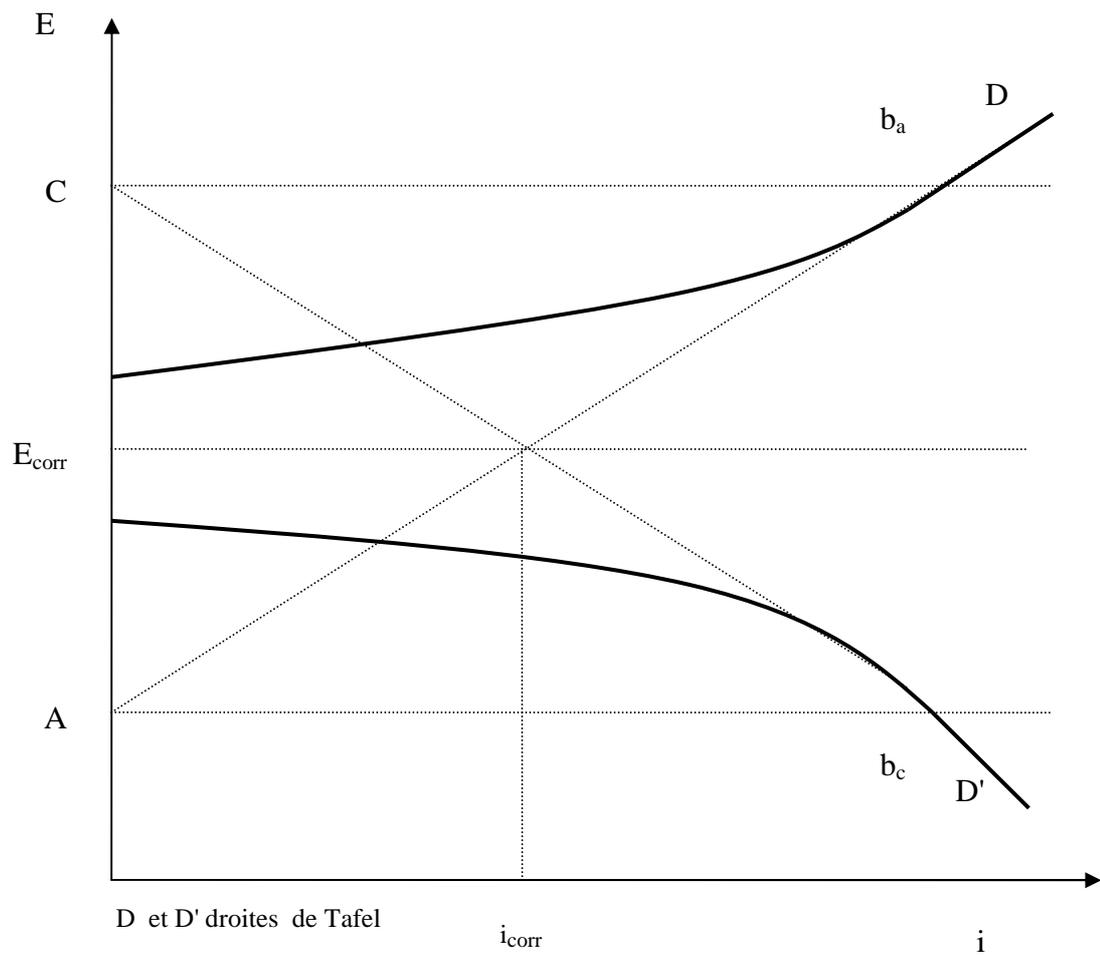


Fig III.1 Détermination de la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

Chapitre IV

Procédure expérimentale

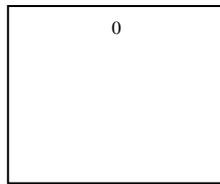
IV. Procédure expérimentale

IV.1 Introduction

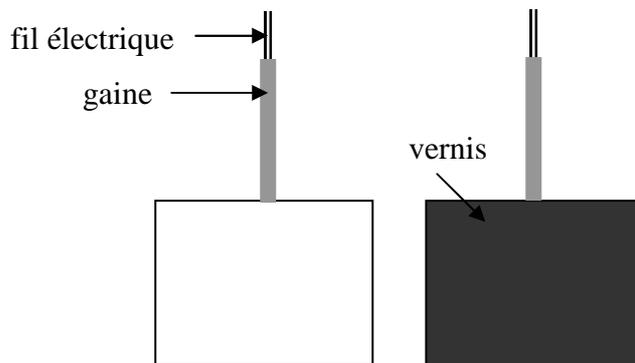
Ce chapitre a pour but de présenter les procédures expérimentales utilisées dans les essais de corrosion réalisés au laboratoire.

IV.2 Préparation et usinage des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail était de l'acier doux (XC18). Les échantillons utilisés, ont été découpés à partir d'une barre en acier doux. Les échantillons, pour les tests de la masse perdue, ont été percés d'un trou de 1mm de diamètre afin de les suspendre par un fil en nylon dans l'électrolyte (Fig. IV.1a), tandis que les échantillons qui sont destinés pour les tests potentiostatiques ont été soudés à un conducteur électrique pour permettre leur connexion au potentiostat; et ont été couverts d'une couche isolante (vernis de bobinage) à l'exception de la face à exposer au milieu (Fig. IV.1b).



a/ échantillon pour la technique de masse perdue



face exposée à l'électrolyte face isolée

b/ échantillon pour la technique potentiostatique

Fig. IV.1. Schémas des échantillons préparés pour les expériences

IV.2.1 Polissage

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600 et 1000. 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, puis ont été stockés dans un dessiccateur.

IV.3 Préparation des solutions

IV.3.1 Solutions électrolytiques

Les solutions électrolytiques ont été obtenues comme suit:

1M de NaCl a été obtenue en dissolvant 58,5g de NaCl dans un litre d'eau distillée.

0.1M de NaCl a été obtenue en dissolvant 5,85g de NaCl dans un litre d'eau distillée.

2M de NaCl a été obtenue en dissolvant 117g de NaCl dans un litre d'eau distillée.

Les électrolytes obtenus ont été stockés dans des bouteilles en verre.

IV.3.2 Solutions inhibitrices

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail:

- le chlorure de zinc:

sa formule chimique est ($ZnCl_2$) et sa masse moléculaire est $M = 136,4$ g/mol.

- le chromate de potassium:

sa formule chimique est (K_2CrO_4) et sa masse moléculaire est $M = 195,2$ g/mol.

Ces inhibiteurs ont été obtenus en dissolvant 5 g de chaque produit chimique dans un litre d'eau distillée, ce qui correspond à une concentration de 5000 ppm.

Les solutions inhibitrices obtenues ont été stockées dans des bouteilles en verre totalement hermétiques.

IV.4 Techniques expérimentales

IV.4.1 Technique de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de chaque inhibiteur ainsi que leur mélange.

IV.4.1.1 Théorie et principe de fonctionnement

Le but de cette méthode est l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en (g/cm²/an). La formule suivante exprime le taux de corrosion:

$$\tau = 365 \times \Delta m / (S \times t) \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{IV.1})$$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant essai en (g);

m_2 : masse de l'échantillon après essai en (g);

S : surface totale de l'échantillon en (cm²);

t : temps de l'expérience en jours.

IV.4.1.2 Manipulation de la technique de la masse perdue

Le dispositif expérimental est représenté par la figure (IV.2) qui nécessite le matériel de laboratoire suivant :

- échantillons en acier;
- balance de précision de sensibilité (0.0001g);
- pH mètre;
- bécards;
- fil en nylon;
- brosse à dent souple;
- fil de potence.

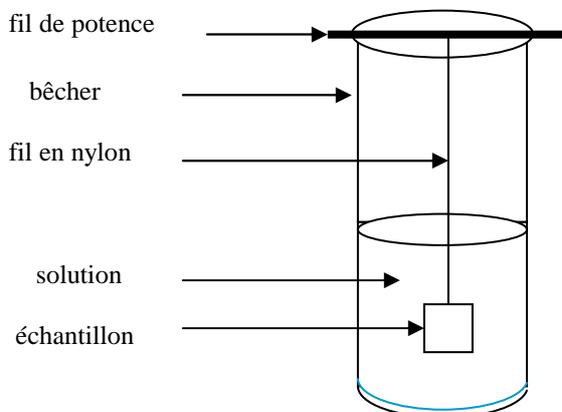


Fig. IV.2. Dispositif expérimental de la masse perdue

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée de test ont été mentionnées dans des tableaux.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 200 ml de solution. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de 0 ppm à 500 ppm. Le pH fixé à 6, et la durée de l'immersion a été fixée à trois et sept jours pour tous les tests. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans les mêmes tableaux.

IV.4.2 Technique potentiostatique

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibition par des mélanges d'inhibiteurs (chlorure de zinc et chromate).

Les meilleures concentrations obtenues par la méthode de la masse perdue ont été utilisées dans cette technique potentiostatique pour essayer de confirmer les résultats obtenus par la première technique.

IV.4.2.1 Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant :

- échantillons (avec connexion électrique);
- potentiostat (appareil);
- micro-ordinateur;
- électrode de référence (calomel saturé);
- électrode auxiliaire (platine).

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées à un potentiostat assisté par ordinateur.

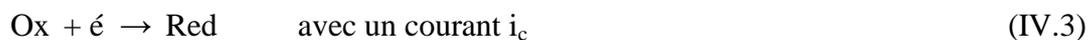
Dans ce micro-ordinateur est installé un logiciel qui permet de tracer différentes courbes: $E = f(I)$, $E = f(\log i)$, etc, et de déterminer ainsi le taux de corrosion en (mm/an) et la vitesse de corrosion en (A/cm^2).

La fonction du potentiostat 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 (Hg/HgCl dans 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'étude du comportement anodique et cathodique du matériau s'effectue comme suit :

on commence par appliquer un potentiel bas ($E < E_{\text{corr}}$), le métal constitue alors la cathode puis on augmente le potentiel jusqu'à atteindre ($E > E_{\text{corr}}$), le métal, à ce moment, constitue l'anode. Si l'électrode de travail est un métal corrodable, on a un couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



i_a : courant anodique, il est positif pour la réaction d'oxydation;

i_c : courant cathodique, négatif pour la réaction de réduction.

D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel (E). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale qui est la résultante des courbes élémentaires qui donne : $i = i_a - |i_c|$ en fonction de E. Le courant i est le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le potentiel de corrosion E_{corr} , correspond au cas où: $|i_c| = |i_a| = i_{\text{corr}}$.

Au point E_{corr} , la vitesse de corrosion est donnée par : $i_{\text{corr}} = |i_a| = |i_c|$, c'est cette densité de courant qui doit être déterminée.

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 ($E > E_{\text{corr}}$), 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 ($E < E_{\text{corr}}$), i est cathodique car $i_c > i_a$, dans ce cas on a 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} .

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 Δm : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt, on a:

$$\Delta m = M \cdot it / nF \quad (\text{IV. 4})$$

Où: M : est la masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée.

i : est le courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps t (s).

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

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

IV.4.2.2 Manipulation de la technique potentiostatique

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence (calomel) et l'électrode auxiliaire (contre électrode) ont été immergées dans 200 ml d'une solution NaCl 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: $E = f(I)$ et $E = f(\log i)$ ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm /an) et de la vitesse de corrosion en (A / cm^2). Le dispositif expérimental de cette technique est représenté ci-dessous (Fig. IV.3).

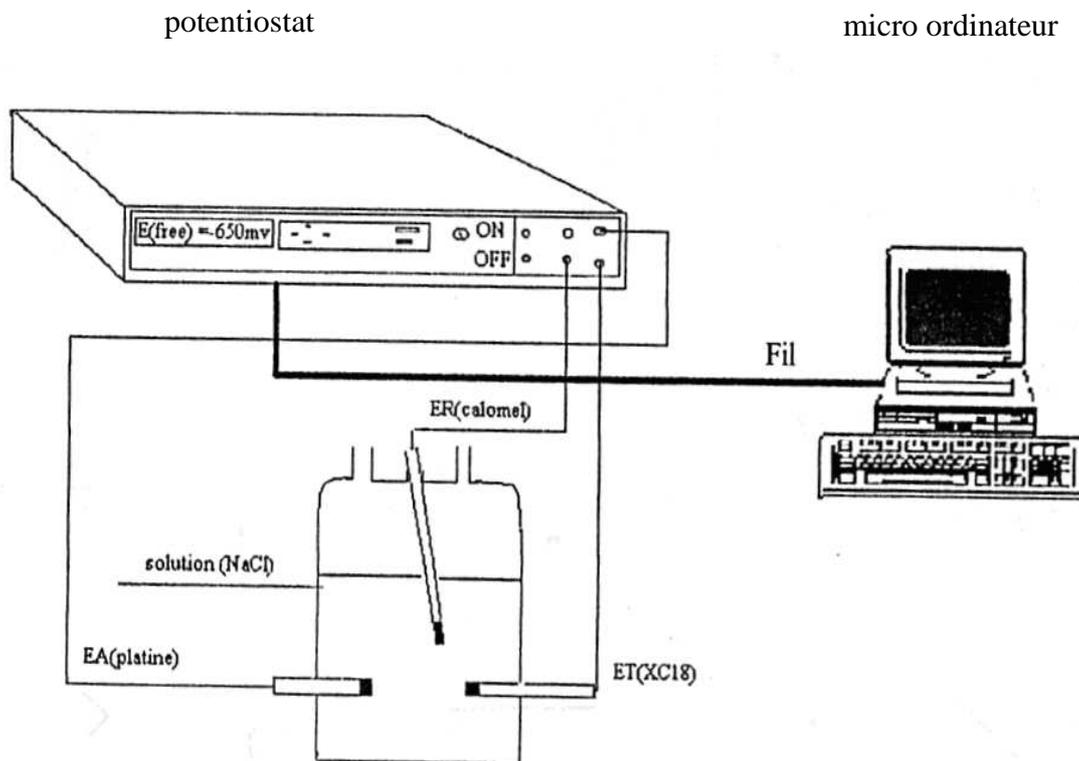


Fig. IV.3. Dispositif expérimental de la technique potentiostatique

Chapitre V

Résultats et interprétation

V. Résultats et interprétation

V.1 Introduction

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux, immergé dans une solution de NaCl à des concentrations de 0.1M, 1M et 2M à pH6; en présence et en absence des inhibiteurs ($ZnCl_2$ et K_2CrO_4), ont été obtenus par des méthodes expérimentales: masse perdue et potentiostatique. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

V.2 Méthode de la masse perdue

V.2.1 Effets de l'inhibiteurs $ZnCl_2$

Le taux de corrosion exprimé en ($g/cm^2/an$) en fonction des concentrations d'inhibiteurs (en ppm) à pH6, sont donnés dans les tableaux (V.1, V.2 et V.3) et la figure (V.1) et les tableaux (V.4, V.5 et V.6) et la figure (V.2) pour des temps d'immersion de 3 et 7 jours respectivement.

Tableau (V.1) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
0.1M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.5349	6.1481	6.2161	6.1992	5.3925	5.7759	5.9181
Masse après (g)	5.5257	6.1374	6.2031	6.1917	5.3845	5.7674	5.9106
Δm (g)	0.0092	0.0107	0.0103	0.0075	0.008	0.0085	0.0075
Surface exposée (cm^2)	9.0148	9.0364	9.2728	9.0792	8.7400	8.9080	9.0578
$[ZnCl_2]$ (ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.43	7.19	6.76	6.54	6.85	6.67	6.50
Taux de corr ($g/cm^2/an$)	0.1241	0.1440	0.1087	0.0896	0.0927	0.1160	0.1005

Tableau (V.2) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
1M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.5046	5.2035	5.5299	5.4034	4.6247	5.4799	4.9892
Masse après (g)	5.4983	5.1976	5.5273	5.4009	4.6215	5.4778	4.9813
Δm (g)	0.0063	0.0059	0.0026	0.0025	0.0032	0.0021	0.004
Surface exposée (cm ²)	8.5519	8.4111	8.7400	8.6976	7.9255	8.4896	8.3776
[ZnCl ₂](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	8.34	8.19	8.00	7.87	7.75	7.71	7.69
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0896	0.0853	0.0361	0.0349	0.0491	0.0300	0.058

Tableau (V.3) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution 2M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.6336	6.2260	4.5423	6.0777	4.4456	5.9584	5.3304
Masse après (g)	5.6275	6.2204	4.5384	6.0748	4.4421	5.9545	5.3253
Δm (g)	0.0061	0.0056	0.0039	0.0029	0.0035	0.0039	0.0051
Surface exposée (cm ²)	8.8025	9.1956	8.4352	8.9856	8.3538	8.9004	8.8240
[ZnCl ₂](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.42	7.58	7.43	7.48	7.54	7.51	7.41
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0843	0.0740	0.0562	0.0392	0.0509	0.0533	0.0703

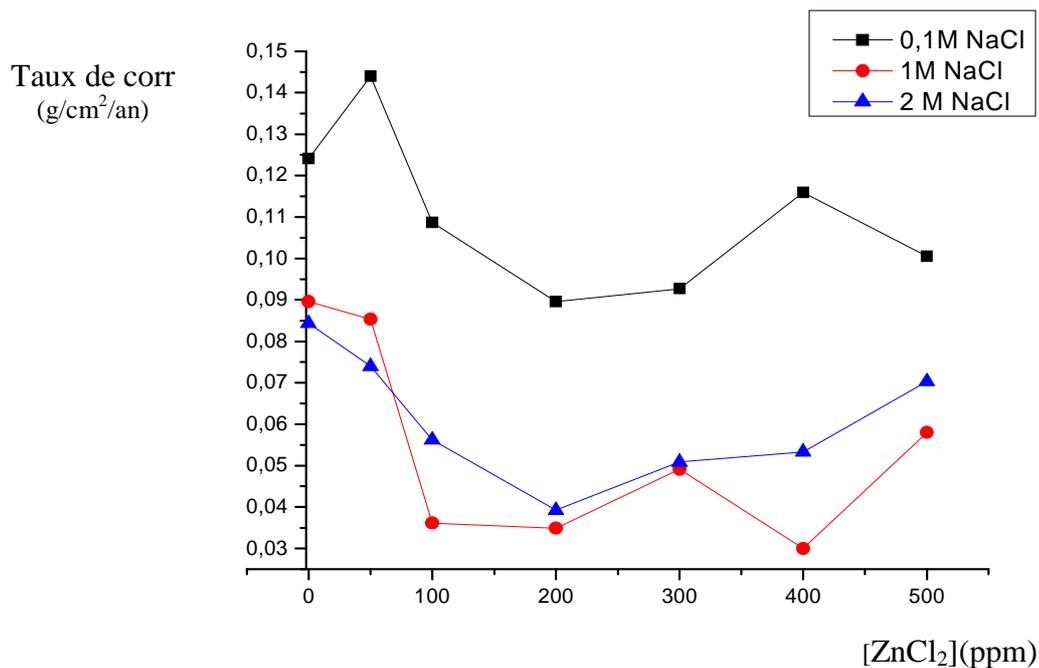


Fig. V.1 : Taux de corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de ZnCl₂ après 3 jours d'immersion

Tableau (V.4) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution 0.1M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	4.7611	3.4890	2.7381	5.4310	2.5940	3.9990	2.7578
Masse après (g)	4.7460	3.4721	2.7191	5.4153	2.5833	3.9860	2.7452
Δm (g)	0.0151	0.0169	0.0190	0.0157	0.0107	0.0130	0.0126
Surface exposée (cm ²)	8.8217	8.2072	8.0380	8.8145	8.5490	8.5247	8.4672
[ZnCl ₂](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.69	7.04	6.82	6.78	6.79	6.74	6.68
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0892	0.1073	0.1232	0.0928	0.0652	0.0795	0.0775

Tableau (V.5) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
1M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.0901	5.8309	4.8621	5.5170	5.6156	5.8050	5.2214
Masse après (g)	5.0750	5.8121	4.8484	5.5075	5.6032	5.7918	5.2122
Δm (g)	0.0151	0.0188	0.0137	0.0095	0.0124	0.0132	0.0092
Surface exposée (cm ²)	8.4636	9.0364	8.8075	8.9722	9.0364	9.0150	8.3660
[ZnCl ₂](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	8.23	7.13	7.28	7.31	7.24	7.18	7.28
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0930	0.1084	0.0811	0.0552	0.0715	0.0763	0.0573

Tableau (V.6) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
2M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.8021	5.2603	5.0843	5.9863	5.7484	5.5202	5.4922
Masse après (g)	5.7887	5.2494	5.0783	5.9802	5.7424	5.5151	5.4866
Δm (g)	0.0134	0.0109	0.006	0.0061	0.006	0.0051	0.0056
Surface exposée (cm ²)	8.9080	8.7820	8.3776	9.0792	8.7820	8.740	8.8450
[ZnCl ₂](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.83	7.48	7.56	7.51	7.52	7.51	7.50
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0784	0.0647	0.0373	0.0350	0.0356	0.0304	0.0330

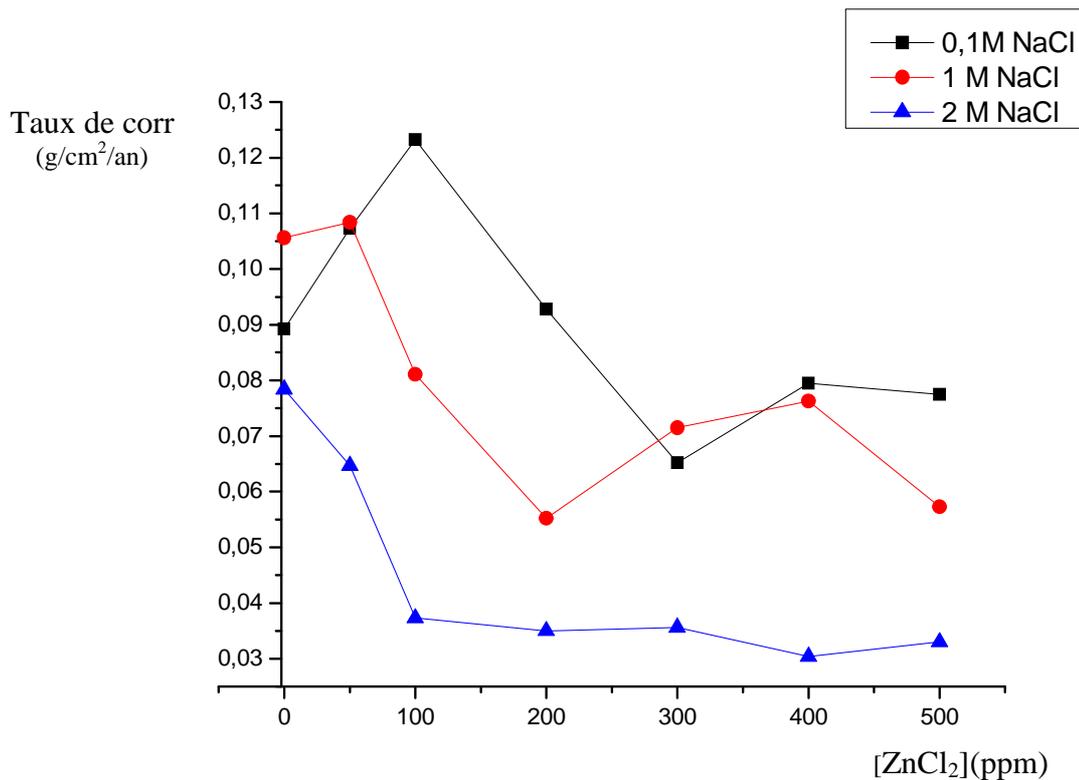


Fig. V.2 : Taux de corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de ZnCl₂ après 7 jours d'immersion

V.2.1.1 Interprétation des résultats

Les résultats présentés dans les tableaux (V.1 ÷ V.6) et illustrés sur les figures (V.1 et V.2), pour des temps d'immersion de 3 et 7 jours, montrent une légère diminution du taux de corrosion de l'acier doux en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur ZnCl₂. Les concentrations optimales obtenues sont de 200 ppm pour 0.1 M et 2 M NaCl, et 400 ppm pour 1 M NaCl après 3 jours d'immersion. Cependant, pour une durée d'immersion de 7 jours, les valeurs des concentrations optimales obtenues sont de 300 ppm pour 0.1 M NaCl, 200 ppm pour 1M NaCl et 400 ppm pour 2 M NaCl.

L'accumulation d'ions OH⁻ résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne la précipitation d'hydroxydes Zn (OH)₂. Ces derniers créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant la vitesse de corrosion. Il faut cependant remarquer que ce type d'inhibiteurs ne stoppe jamais totalement la réaction de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que les inhibiteurs anodiques. En

revanche, ils ne présentent pas les mêmes risques de corrosion localisée d'une part et d'autre part, la présence des ions chlorures a pour effet d'attaquer les points faibles de la couche protectrice favorisant l'adsorption irrégulière de l'oxygène et créant ainsi des cellules concentrées sur le métal, et de ce fait ils entraînent, près de la surface du métal, une chute du pH [7]. Cependant, les ions Zn^{2+} ne couvrent pas toute la surface; la protection s'établit très rapidement mais n'est pas très durable, et les chlorures de zinc sont préférentiellement utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs.

V.2.2 Effets de l'inhibiteur K_2CrO_4

Le taux de corrosion ($g/cm^2/an$) en fonction des concentrations de l'inhibiteur (ppm) à pH6, sont présentés dans les tableaux (V.7, V.8 et V.9) et la figure (V.3) pour les temps d'immersion de 3 jours et les tableaux (V.10, V.11 et V.12) et la figure (V.4) pour les temps d'immersion de 7 jours.

Tableau (V.7) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
0.1M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.7794	5.2655	4.1606	5.8091	5.5511	4.8770	4.8429
Masse après (g)	5.7716	5.2615	4.1582	5.8048	5.5477	4.8714	4.8381
Δm (g)	0.0078	0.0040	0.0024	0.0043	0.0034	0.0056	0.0048
Surface exposée (cm^2)	8.9088	8.5726	8.1088	8.8496	8.5728	8.4482	8.2918
$[K_2CrO_4]$ (ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.66	7.80	6.79	6.76	6.60	6.61	6.59
Taux de corr ($g/cm^2/an$)	0.1065	0.0567	0.0360	0.0591	0.0482	0.0806	0.0704

Tableau (V.8) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
1M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.0589	5.9120	6.8766	4.3265	4.5633	6.0070	4.0741
Masse après (g)	5.0525	5.9085	6.8723	4.3223	4.5593	6.0032	4.0708
Δm (g)	0.0064	0.0035	0.0043	0.0042	0.0040	0.0038	0.0033
Surface exposée (cm ²)	8.6771	8.8160	9.6402	8.1898	8.5393	8.9556	8.0956
[K ₂ CrO ₄](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.32	6.73	6.78	6.72	6.51	6.53	6.48
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0897	0.0483	0.0542	0.0623	0.0569	0.0516	0.0495

Tableau (V.9) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
2M NaCl, durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.5742	5.4471	5.1760	4.7434	5.2890	4.1157	5.6565
Masse après (g)	5.5678	5.4440	5.1726	4.7392	5.2856	4.1113	5.6533
Δm (g)	0.0064	0.0031	0.0034	0.0042	0.0034	0.0044	0.0032
Surface exposée (cm ²)	8.8240	8.5105	8.3978	8.1364	8.5308	7.9713	8.5936
[K ₂ CrO ₄](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.42	7.13	6.96	6.49	6.31	6.30	6.25
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0882	0.0443	0.0492	0.0628	0.0747	0.0671	0.0453

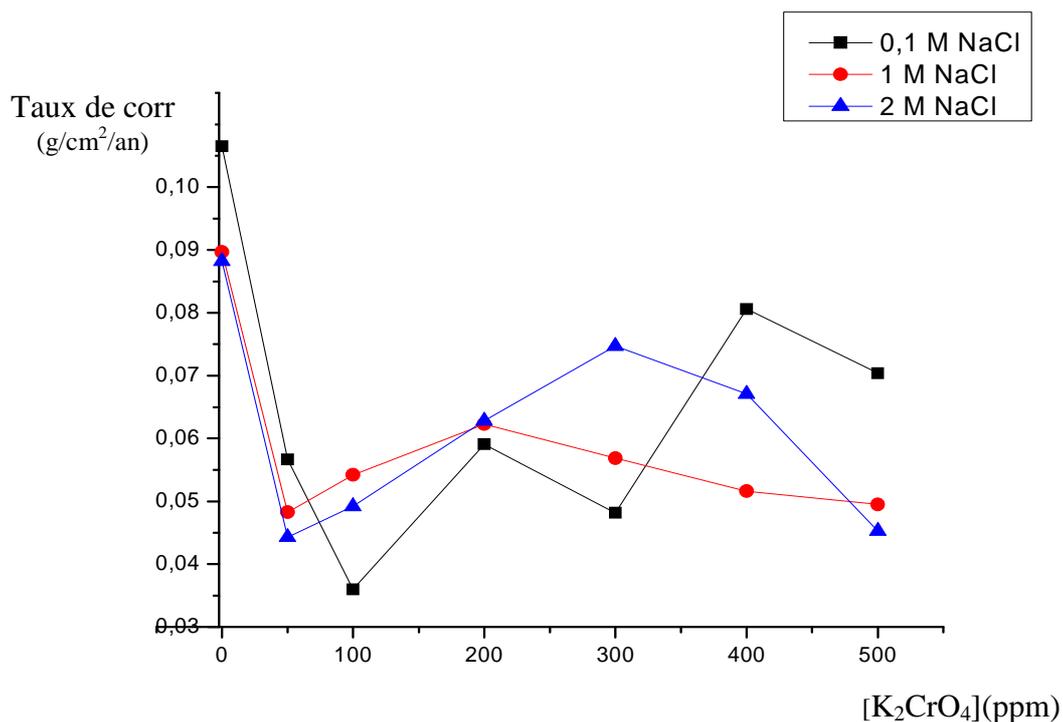


Fig. V.3 : Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de K_2CrO_4 après 3 jours d'immersion

Tableau (V.10) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution 0.1M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.3919	6.8284	5.7520	5.6994	5.3718	5.5270	5.0780
Masse après (g)	5.3771	6.8200	5.7480	5.6948	5.3661	5.5216	5.0707
Δm (g)	0.0148	0.0084	0.0042	0.0046	0.0057	0.0054	0.0073
Surface exposée (cm ²)	9.4243	9.5785	8.7108	8.8660	8.6846	8.6562	8.5048
[K ₂ CrO ₄](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.26	8.20	7.63	6.87	6.59	6.44	6.50
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0818	0.0457	0.0251	0.0270	0.0342	0.0325	0.0447

Tableau (V.11) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution 1M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.8636	5.7126	5.9276	4.9777	4.2555	5.3849	4.9867
Masse après (g)	5.8530	5.7076	5.9211	4.9708	4.2485	5.3775	4.9812
Δm (g)	0.0106	0.0050	0.0065	0.0069	0.007	0.0074	0.0055
Surface exposée (cm ²)	8.9938	8.6771	8.6980	8.4278	8.1488	8.6560	8.5726
[K ₂ CrO ₄](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.45	7.86	6.96	6.63	6.47	6.41	6.32
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0614	0.030	0.0389	0.0426	0.0447	0.0445	0.0334

Tableau (V.12) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution 2M NaCl, durée 7 jours, pH6.

Masse avant (g)	5.2829	5.4187	3.9804	5.7092	6.7493	4.7712	5.7020
Masse après (g)	5.2702	5.4118	3.9738	5.7003	6.7381	4.7601	5.6900
Δm (g)	0.0127	0.0069	0.0066	0.0089	0.0112	0.0111	0.0120
Surface exposée (cm ²)	8.5634	8.5728	7.9950	8.8876	8.6766	8.2007	8.6144
[K ₂ CrO ₄](ppm)	00	50	100	200	300	400	500
pH après l'essai	7.55	7.75	7.33	6.87	6.82	6.66	6.65
Taux de corr (g/cm ² /an)	0.0773	0.0419	0.0430	0.0522	0.0673	0.0705	0.0726

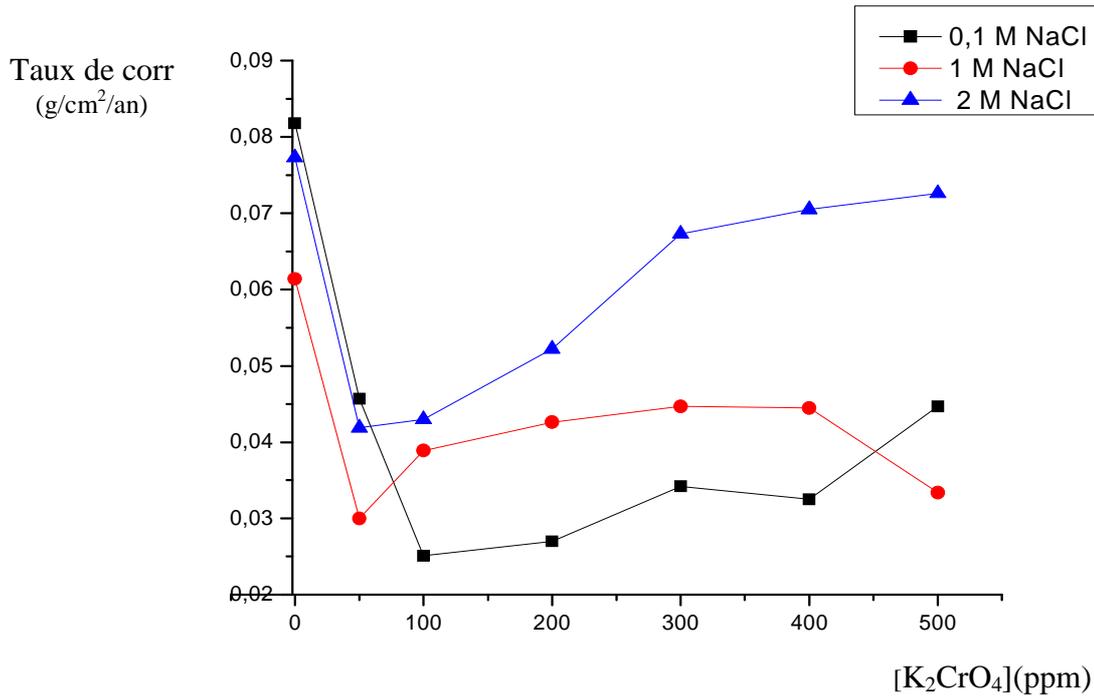


Fig. V.4 Taux de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de K₂CrO₄ après 7 jours d'immersion

V.2.2.1 Interprétation des résultats

Les résultats des tableaux (V.7, V.8 et V.9) et de la figure (V.3), et ceux des tableaux (V.10, V.11 et V.12) et de la figure (V.4), après 3 et 7 jours d'immersion montrent une diminution considérable du taux de corrosion avec l'augmentation de la concentration de la substance inhibitive K₂CrO₄. Les valeurs optimales obtenues sont: (100 ppm pour 0.1M, 50 ppm pour 1 M et 2 M) pour les mêmes temps d'immersion de 3 et 7 jours.

L'anion CrO₄²⁻ s'adsorbe par l'intermédiaire des atomes d'oxygène sur le métal si celui-ci est nu. S'il existe une couche d'oxyde superficielle, l'anion est incorporé dans cette couche d'oxyde, où il agit en la stabilisant et en renforçant son pouvoir d'isolant électrique. Il a été montré que l'épaisseur du film d'oxyde ne varie pas sur le fer en présence de l'inhibiteur (17, 19). Les chromates étant des inhibiteurs de type préférentiellement anodique, une concentration insuffisante peut entraîner des risques de corrosion par piqûres, ceci a été remarqué lors de l'inspection visuelle des coupons

d'acier, juste après les avoir retiré des électrolytes, et pratiquement, pour toutes les concentrations en chlore étudiées. De ce fait, la protection devient non durable, chose qui exige la présence ou la combinaison de cet inhibiteur avec d'autres inhibiteurs.

V.2.3 Effet du mélange chlorure de zinc et chromate

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, la combinaison de deux inhibiteurs est nécessaire.

Les taux de corrosion ($\text{g/cm}^2/\text{an}$) en fonction de la concentration définie (ppm) des inhibiteurs sont donnés dans les tableaux : (V.13, V.14 et V.15) et (V.16, V.17 et V.18) pour les temps d'immersion de 3 et 7 jours, respectivement.

Tableau (V.13) : Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
0.1M NaCl durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm^2)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr ($\text{g/cm}^2/\text{an}$)
5.1943	5.1919	0.0024	8.4558	200	100	7.48	0.034

Tableau (V.14) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
1M NaCl durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm^2)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr ($\text{g/cm}^2/\text{an}$)
5.1800	5.1781	0.0019	8.5390	400	50	7.70	0.0270

Tableau (V.15) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
2M NaCl durée 3 jours, pH6.

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm^2)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr ($\text{g/cm}^2/\text{an}$)
5.2141	5.2125	0.0016	8.2713	200	50	8.03	0.0235

Tableau (V.16) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
0.1M NaCl durée 7 jours, pH6

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm ²)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr (g/cm ² /an)
4.1475	4.1435	0.0040	8.8822	300	100	7.28	0.0234

Tableau (V.17) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
1M NaCl durée 7 jours, pH6

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm ²)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr (g/cm ² /an)
4.5727	4.5696	0.0031	7.9950	200	50	7.71	0.0202

Tableau (V.18) Taux de corrosion de l'acier testé dans une solution
2M NaCl durée 7 jours, pH6

Masse avant (g)	Masse après (g)	Δm (g)	Surface exposée (cm ²)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	pH après l'essai	Taux de corr (g/cm ² /an)
5.0154	5.0119	0.0035	8.230	400	50	7.67	0.0221

V.2.3.1 Interprétation des résultats

D'après les résultats donnés par les tableaux (V.13, V.14 et V.15) pour des temps d'immersion de 3 jours, et les tableaux (V.16, V.17 et V.18) pour des temps d'immersion 7 jours, on constate que le taux de corrosion a beaucoup diminué, ceci s'explique par l'effet combiné des inhibiteurs, à savoir celui de K₂CrO₄ (inhibiteur anodique) de pouvoir oxydant puissant, et celui de ZnCl₂ (inhibiteur cathodique) contribuant à la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc.

Tableau (V.19) taux de corrosion optimums obtenus
par la méthode de la masse perdue.

Temps d'immersion (jour)	Solutions électrolytiques (M)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	Taux de corr (g/cm ² /an)
3 jours	0.1	200	100	0.0340
	1	400	50	0.0270
	2	200	50	0.0235
7 jours	0.1	300	100	0.0234
	1	200	50	0.0202
	2	400	50	0.0221

V.3 Méthode potentiostatique

V.3.1 Effet du mélange chlorure de zinc et chromate

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus par la technique potentiostatique pour étudier l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les solutions (0.1M NaCl, 1M NaCl et 2M NaCl), en absence et en présence de deux inhibiteurs (chlorure de zinc et chromate de potassium). Les meilleurs résultats obtenus par la technique de la masse perdue ont été retenus pour la réalisation des tests potentiostatiques.

Les expériences ont été réalisées à pH6, après 3 et 7 jours d'immersion.

Temps d'immersion 3 jours:

- Solution 0.1 M NaCl: ZnCl₂ : (200ppm) et K₂CrO₄ : (100ppm).
- Solution 1 M NaCl : ZnCl₂ : (400ppm) et K₂CrO₄ : (50ppm).
- Solution 2 M NaCl : ZnCl₂ : (200ppm) et K₂CrO₄ : (50ppm).

Temps d'immersion 7 jours :

- Solution 0.1 M NaCl: ZnCl₂ : (300ppm) et K₂CrO₄ : (100ppm).
- Solution 1 M NaCl : ZnCl₂ : (200ppm) et K₂CrO₄ : (50ppm).
- Solution 2 M NaCl : ZnCl₂ : (400ppm) et K₂CrO₄ : (50ppm).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.20).

Tableau (V.20): Taux de corrosion de l'acier estimés par la technique potentiostatique, après 3 et 7 jours d'immersion.

Temps d'immersion (jour)	Solutions électrolytiques (M)	[ZnCl ₂] (ppm)	[K ₂ CrO ₄] (ppm)	Taux de corr (mm /an)	I(μA/ cm ²)	E _{corr} (mV/ECS)
3 jours	0.1	200	100	0.025	3.2281	-748.9
	1	400	50	0.018	2.2862	-748.2
	2	200	50	0.035	4.4795	-747.1
7 jours	0.1	300	100	0.024	3.0341	-767.5
	1	200	50	0.020	2.5948	-791.2
	2	400	50	0.027	3.4085	-788.2

V.3.2 Interprétation des résultats

D'après les résultats présentés dans le tableau (V.20) et les courbes de polarisations anodique et cathodique illustrées sur les figures (V.5 ÷ V.10), on remarque que le taux de corrosion est influencé par l'addition des inhibiteurs, qui agissent en tant qu'inhibiteurs mixtes.

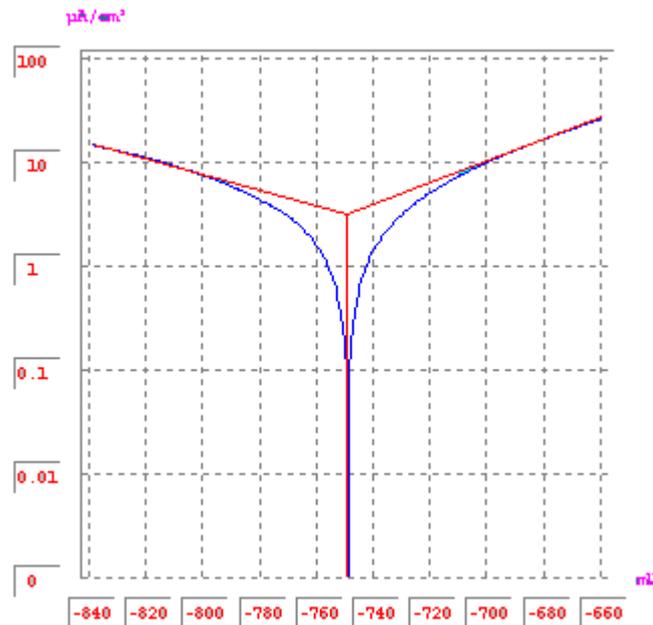


Fig. V.5 : Courbe de polarisation de l'acier dans 0.1M NaCl, pH6, en présence de (200 ppm) ZnCl₂ + (100 ppm) K₂CrO₄ après 3 jours d'immersion.

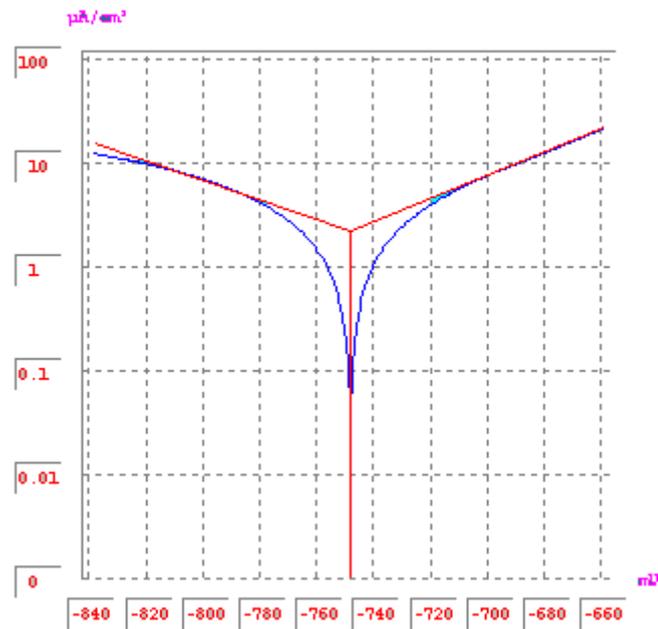


Fig. V.6 : Courbe de polarisation de l'acier dans 1M NaCl, pH6, en présence de (400 ppm) ZnCl_2 + (50 ppm) K_2CrO_4 après 3 jours d'immersion.

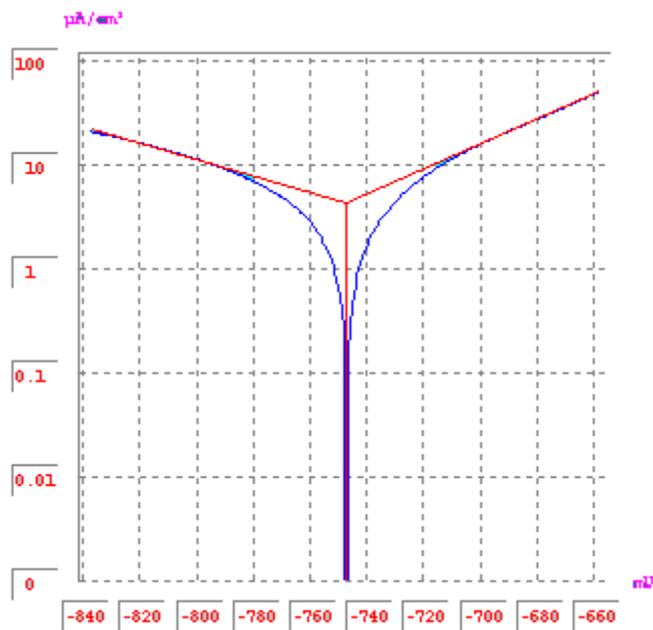


Fig. V.7 : Courbe de polarisation de l'acier dans 2M NaCl, pH6, en présence de (200 ppm) ZnCl_2 + (50 ppm) K_2CrO_4 après 3 jours d'immersion.

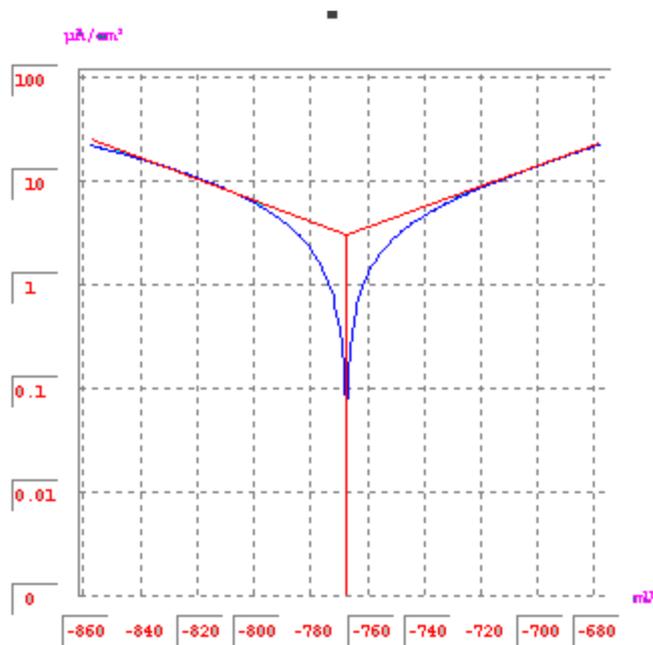


Fig. V.8 : Courbe de polarisation de l'acier dans 0.1M NaCl, pH6, en présence de (300 ppm) ZnCl_2 + (100 ppm) K_2CrO_4 après 7 jours d'immersion.

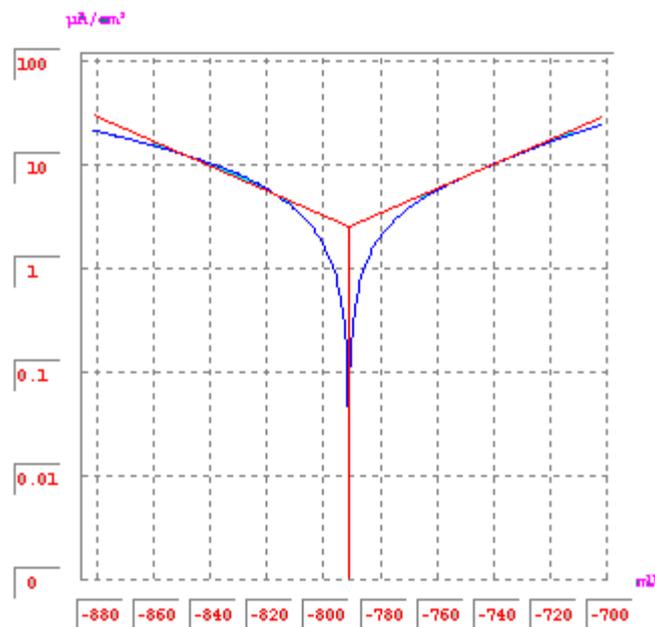


Fig. V.9 : Courbe de polarisation de l'acier dans 1M NaCl, pH6, en présence de (200 ppm) ZnCl_2 + (50 ppm) K_2CrO_4 après 7 jours d'immersion.

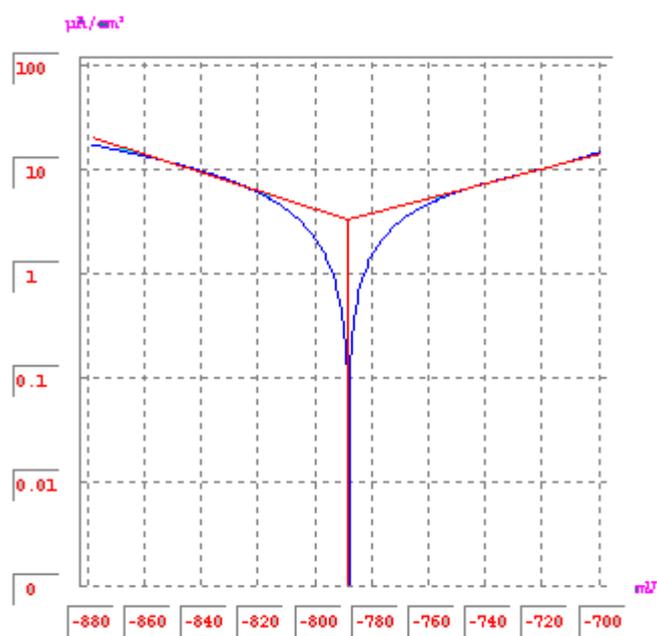


Fig. V.10 : Courbe de polarisation de l'acier dans 2M NaCl, pH6, en présence de (400 ppm) ZnCl_2 + (50 ppm) K_2CrO_4 après 7 jours d'immersion.

Conclusion

Les ions Zn^{2+} ne couvrent pas toute la surface; la protection s'établit très rapidement mais n'est pas très durable.

Les concentrations insuffisantes des chromates ont entraîné des risques de corrosion par piqûres, ce qui a été remarqué par l'inspection visuelle des coupons d'acier juste après les avoir retiré des électrolytes.

L'association K_2CrO_4 et $ZnCl_2$, a donné d'excellents résultats de protection, en particulier pour des rapports convenables entre les concentrations de ces derniers (Tableau V.19 et V.20) et également d'absence de piqûres (inspection visuelle).

Suggestions pour travaux futurs

- 1) Reprendre les mêmes travaux, en ajoutant un troisième inhibiteur (ex. Na_3PO_4).
- 2) On peut améliorer ce travail en faisant appel à une troisième technique d'étude, a.c.impédance, par exemple

Bibliographie

- [1] H.UHLIG, Corrosion et protection, J.VOELTLEL, DUNOD, Paris, 1970.
- [2] ROZENFELD (I.L.), Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill (1981).
- [3] J.L.CROLET, Interface et surface en métallurgie, p. 455-466. Tans. Tech. Publications, Aeder-Mansdorf-Suisse, 1975.
- [4] G. WRANGLLEN, Corrosion and protection of metals, Chap. and Hall, London (1985).
- [5] V.K.GOUDA et S. M. SAYED, British corrosion journal, 8, p. 71 (1973).
- [6] M. THOMASHOV, Passivity and protection of metals against corrosion, plenum press, N. Y, (1967).
- [7] H.H. UHLIG et R.W. REVIE, Corrosion and Corrosion control, 3rd edition, John Willey, N.Y, p 75 (1985).
- [8] M. FONTANA and N. GREEN, Corrosion engineering, Mc.Graw-hill (1978).
- [9] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, Traite de métallurgie, Doc. M 160, 7, 1994.
- [10] S. TURGOOSE, Chemical inhibitors for corrosion control, Organizers: The royal society of chemistry- industrial division and UMIST, p. 107. 1988.
- [11] K. A., Desa, M. S. Ashworth; 6th Europeen Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p. 769, 1985.
- [12] G. TRABANELLI, Corrosion mechanism, F, Mansfield Editor, Marcel Dekker, N. Y, p 119, 1987.
- [13] C. B. NATHAN, NACE (Ed), Corrosion inhibitors Nace Pobl. 1973.
- [14] B.A. MIKSIC, Vapour phase inhibitors 5^{eme} Syposium europeen sur les inhibiteurs de corrosion, p 217, Ferrare, 1980.
- [15] M.C. CAFFERTY, J. Electrochen Soc, 1979, 12(3), 385.
- [16] C.FIAUD ET MAURIN, Athmospheric corrosion and its inhibitors, 5^{eme} Symposium europeen sur les inhibiteurs de corrosion, p. 1223m Ferrare, 1980.
- [17] G.BUTLER et H. ISON, Corrosion and its Prevention in water, K. Vieger, Publishing Co, N. Y, (1978).
- [18] J. SCHREIFELS, LARINE, R. GAILEY et AL, Corrosion, 45(5), 420, (1989).
- [19] LARKIN (B.M) et I.L. ROZENFELD, Mecanism of action of corrosion, inhibitor with anion of the MO type. Prot of metals", 17, 4, 329, 1981.

- [20] G. D. WILCOX et AL, Corrosion review, 6, n° 4, p. 327, (1986).
- [21] A. ABDUL- AZIMAND S. SANAD, Corrosion Science, 13, p. 869 (1973).
- [22] A. D. Mercer, Testing Techniques en corrosion Inhibitors, 6^{eme} symposium Européen sur les Inhibiteurs de corrosion, p. 729, Ferraré (1985).
- [23] A. CAPRANI et AL, Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion, p. 517, Ferraré. (1975).