



UNIVERSITE DE OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

N° d'ordre
N° de série

DEPARTEMENT DES SCIENCES PHYSIQUES

Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie Organique
Option: Chimie Organique Appliquée

Par ZERROUK Mohamed

Thème

**L'INHIBITION DE LA CORROSION
PAR DES DERIVES D'ANILINE**

Soutenu publiquement le 12 Octobre 2003

Devant le jury composé de:

Dr : HADJ-MAHAMMED Mahfoud
Dr : DOUADI Tahar
Dr : SAIDI Mokhtar
Dr : OURARI Ali
Dr : LANEZ Touhami

Maître de conférences Univ.Ouargla
Maître de conférences Univ.Setif
Maître de conférences Univ.Ouargla
Maître de conférences Univ.Setif
Maître de conférences Univ.Ouargla

Président
Examineur
Examineur
Invité
Rapporteur

ANNEE 2003

DEDICACES

Je dédie ce travail :

- * A la mémoire de mon très cher père
- * A ma très chère mère
- * A mon épouse et mes enfants
- * A tous les membres de ma famille
- * A mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU le tout Puissant qui m'a guidé dans l'accomplissement de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude à celui sans qui ce travail n'aurait pu être accompli, je le remercie du fond du cœur pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements et son aide inestimable : je cite Monsieur Touhami LANEZ, Maître de conférences à l'université de OUARGLA.

Je suis très reconnaissant à monsieur Mokhtar SAIDI Maître de conférences à l'Université de Ouargla, Je le remercie pour toute son aide précieuse et pour la mise à ma disposition de tous les moyens dont il dispose pour pouvoir mener à terme ce travail.

Je tiens également à exprimer ma haute estime et ma profonde gratitude à Monsieur DADAMOUSA Belkheir Doyen de la Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur de l'université de OUARGLA pour l'aide considérable et le soutien sans réserve qu'il m'a apporté.

Mes remerciements chaleureuses et spéciales vont à monsieur HADJ M'HAMED Mahfoud vice recteur chargé de la post-graduation et la recherche à l'université de OUARGLA pour son aide, ses conseils et ses encouragements sans fins, qui a bien voulu présider le jury.

Je remercie chaudement Monsieur Tahar DOUADI, Maître de conférences à l'Université de Setif qui a fait un long trajet afin de participer au Jury et de juger ce travail et l'enrichir.

Je tiens aussi par la même occasion à remercier Monsieur OURARI Ali, Maître de conférences à l'Université de Setif, pour s'être déplacé et avec nous, malgré le fait qu'il ait été invité en retard

Je ne peux oublier de remercier les étudiants de ma promotion pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont destiné.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail et spécialement Messieurs DOUADI Ali et BELFAR Med lakhdar.

Résumé

La présente étude consiste à la recherche de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L gradué dans des milieux acides à 10% H₂SO₄, peu acides et industriels, par neuf composés organiques cationiques de l'aniline et des dérivés d'aniline, à savoir :

- Aniline
- Paranitroaniline
- 4,4' Diphenyldiamine
- Acétanilide
- Paranitroacétanilide
- Phenyl hydrazine
- 2,4 Di-nitrophenyl hydrazine
- Diphenylamine
- 1,5-Diphenylcarbazine

L'ensemble des résultats obtenus par la méthode électrochimique montre que :

En milieu acide, à part le 1,5-Diphenylcarbazine qui atteint un très bon taux d'inhibition de 94.91% à une concentration de 20 ppm, les autres composés ont donnés des résultats médiocres.

En milieu peu acide, les taux d'inhibition restent appréciables même en changeant les concentrations des trois composés : Diphenylamine, Aniline et Phenyl hydrazine.

En milieu industriel, à l'exception du composé Paranitroacétanilide dont le taux d'inhibition est de l'ordre de 86.53% à une concentration de 30 ppm car il change suivant les concentrations, tous les autres composés donnent de très bons résultats.

On peut conclure finalement que ces composés sont des inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone API5L sauf l'Acétanilide et le Paranitroacétanilide qui ont donné des taux d'inhibition inférieurs à 50% dans le milieu acide sulfurique à 10%.

Mots clés : corrosion, inhibition, aniline, dérivés d'aniline,

Abstract

The present study consists of the research of carbon steel API 5L grade B corrosion inhibition efficiency in three acidic media : 10% H₂SO₄ ,slightly acidic and industrial medium, by nine cationic organic compounds : aniline and its derivatives :

- Aniline
- Para nitroaniline
- 4,4 Diphenyldiamine
- Acétanilide
- Para nitroacétanilide
- Phenyl hydrazine
- 2,4 Di-Nitrophenyl hydrazine
- Diphenylamine
- 1,5 Diphenylcarbazide

The results obtained from electrochemical methods revealed that:

In acidic medium , apart from 1,5 Diphenylcarbazide which showed a good rate of inhibition of 94.91% at a concentration of 20 ppm , the other compounds gave bad results.

In slightly acidic medium , the inhibition rates remain considerable even by changing the concentration of three compounds : Diphenylamine, Aniline and Phenyl hydrazine.

In industrial medium , apart from the Paranitroacétanilide whose inhibition rate is about of 86.53% at 30 ppm (because it changes with concentration) , all other compounds gave very good results.

Finally, we can infer that these compounds are carbon API 5L grade B corrosion inhibitions except for Acétanilide and Paranitroacétanilide which gave inhibition rates less than 50% in a sulphuric acidic medium of 10%.

Key word : corrosion , inhibition, aniline , aniline derivates.

SOMMAIRE

Titres	Pages
Liste des notations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIES ET ETUDE DES REACTIONS DE LA CORROSION	
I-1-Définition de la corrosion.....	02
I-2-Origines de différents types de corrosion.....	02
I-3-Différentes formes de corrosion.....	02
I-3-1-Corrosion uniforme ou généralisée.....	02
I-3-2-Corrosion par piqûres	03
I-3-3-Corrosion intergranulaire.....	03
I-3-4-Corrosion galvanique ou bi-métallique	04
I-3-5-Corrosion érosion.....	04
I-3-6-Corrosion sous ontrainte.....	05
I-3-7-Corrosion sélective.....	05
I-3-8-Corrosion caverneuse.....	05
I-4-Les agents de la corrosion.....	06
I-5-Facteurs accélérateurs de corrosion.....	07
I-6-Les différents types de corrosion.....	13
I-6-1-La corrosion bactérienne.....	14
I-6-2-La corrosion chimique.....	15
I-6-3-La corrosion électrochimique.....	15
I-7-Thermodynamique des réactions de la corrosion.....	16
I-7-1-Equilibre chimique.....	17
I-7-2-Equilibre électrochimique	18
I-8-1-Potentiel d'équilibre et comportement à la corrosion	21
I-9-Interface électrode-électrolyte	23
I-10-Vitesse des réactions de corrosion.....	25
I-10-1-Définitions électrochimique.....	25
I-10-2-Etape limitante d'une réaction.....	26
I-10-3-Transfert de charges.....	28
I-11-Etude expérimentale des réactions de corrosion.....	36

CHAPITRE II : PROTECTION CONTRE LA CORROSION

II-1-Prévention par forme adaptée des pièces.....	41
II-2-Protection par un choix judicieux des matériaux	41
II-3-Protection par revêtements.....	41
II-4-Protection par inhibiteur.....	41
II-4-1-Définition.....	41
II-4-2-Degré d'inhibition.....	41
II-4-3-Classements des inhibiteurs	43
II-4-3-1-Domaines d'application	43
II-4-3-2-Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	43
II-4-3-3-Mécanismes d'inhibition	44
II-4-4-Inhibition en milieu acide	46
II-4-5- Inhibition en milieu neutre.....	47
II-6-Protection par bactéricides.....	48
II-7-Protection électrochimique	48

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

III-1 –Introduction.....	49
III-2- Caractéristiques techniques.....	50
III.3-Conditions expérimentales.....	50
III-3-1- Préparation de l'électrode de travail	50
III-3-2-Solution corrosive	51
III-3-3 -Choix de la vitesse de balayage	51
III-3-4 -Vitesse d'agitation.....	51
III-3-5 Durée de l'expérience	51
III-3-6-Courbes de polarisation	51
III-3-7- Inhibiteurs.....	51
III-3-8-Synthèse des composés	53
III-3-8-1-Synthèse de l'Acétanilide	53
III-3-8-2-Synthèse de paranitroacétanilide.....	53
III-3-8-3-Synthèse de paranitroaniline.....	53
III-3-9-Discussions	54
- L'inhibition de la corrosion par des dérivées d'anilines dans un milieu d'acide sulfurique a 10%	55
- L'inhibition de la corrosion par des dérivées d'anilines dans un milieu peu acide variant entre pH 5.5 à 6.5.....	65
- L'inhibition de la corrosion par des dérivées d'anilines dans un milieu industriel.....	75

CONCLUSION GENERALE..... 91

Références bibliographiques

Annexe

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE N° I

Figures	Pages
Figure I-1: Corrosion uniforme.....	03
Figure I-2: Corrosion par piqûres.....	03
Figure I-3 : Corrosion intergranulaire.....	04
Figure I-4 : Corrosion galvanique.....	04
Figure I-5 : Corrosion érosion	04
Figure I-6 : Corrosion sous contrainte.....	05
Figure I-7 :Corrosion sélective.....	05
Figure I-8 : Corrosion caverneuse.....	06
Figure I-9 : Principe de réduction bactérienne des sulfates.....	15
Figure I-10 :Diagramme potentiel-pH du fer(T= 25°C).La concentration des espèces ioniques dissoutes. $c_{Fe^{2+}}$ et $c_{Fe^{3+}}$ vaut 10^{-6} mol/l	22
Figure I-11: Modèle de Helmholtz de la double couche	24
Figure I-12 :Modèle de Gouy-Chapman de la double couche.....	24
Figure I-13 :Modèle de Stern de la double couche.....	25
Figure I-14: Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide (a)réaction partielle cathodique,(b)réaction partielle anodique.....	27
Figure I-15 :Représentation graphique des conditions nécessaires à la corrosion.....	28
Figure I-16 :Densité de courant mesurée et densités de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de la corrosion.....	31
Figure I-17 :Courbe de Tafel	32
Figure I-18 :Diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles, calculée pour les valeurs indiquées des différents éléments passifs	40

CHAPITRE N°II

Figures	Pages
Figure II-1 :diagramme d'Evans montrant le déplacement de potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique (a),cathodique(b) et d'un inhibiteur mixte(c)	42
Figure II-2: Inhibiteur anodique.....	44
Figure II-3: Inhibiteur cathodique.....	44
Figure II-4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	45
Figure II-5: Variation de la vitesse de corrosion du fer dans 0.5 M H_2SO_4 en fonction du paramètre σ , qui caractérise la densité d'électrons sur le groupe fonctionnel -CN des inhibiteur (dérivés du benzonitrile) montrés sur la figure	47

CHAPITRE N° III

Figures	Pages
Figure III-1: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET :électrode de travail,ER :électrode de référence,CE :contre-électrode	49
Figure III-2 :Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur.....	55
Figure III-3 :Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur.....	55
Figure III-4 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm d'aniline.....	56
Figure III-5 :Courbe Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm d'aniline.....	56
Figure III-6 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm de Para-nitroaniline.....	57
Figure III-7 :Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm de Para-nitroaniline.....	57
Figure III-8 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de 4 ,4'-diphenyldiamine.....	58
Figure III-9 :Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de 4 ,4'-diphenyldiamine.....	58
Figure III-10 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm Acétanilide.....	59
Figure III-11 :Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide.....	59
Figure III-12 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm de Para-nitroacétanilide.....	60
Figure III-13 :Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm de Para-nitroacétanilide	60
Figure III-14 :Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine.....	61
Figure III-15 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine.....	61
Figure III-16 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de 2,4 Dinitrophenyl hydrazine	62
Figure III-17 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 2,4 Dinitrophenyl hydrazine.....	62
Figure III-18 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de diphenylamine à 40 ppm	63
Figure III-19 :Courbe Tafel obtenue en présence de diphenylamine à 40 ppm	63
Figure III-20 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 1,5- diphenyl carbazide à ppm 20.....	64
Figure III-21 :Courbe Tafel en obtenue présence de 1,5 - diphenyl carbazide à 20 ppm	64

Figures	Pages
Figure III-22 : Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur.....	65
Figure III-23 : Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur.....	65
Figure III-24 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'aniline.....	66
Figure III-25 : Courbe Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d'aniline.....	66
Figure III-26 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm de Para-nitroaniline.....	67
Figure III-27 : Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de Para-nitroaniline	67
Figure III-28 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de 4,4'-diphényldiamine.....	68
Figure III-29 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de 4,4'-diphényldiamine...	68
Figure III-30 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide....	69
Figure III-31 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide	69
Figure III-32 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de Para-nitroacétanilide.....	70
Figure III-33 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de Para-nitroacétanilide.....	70
Figure III-34 : Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de Phénylhydrazine.....	71
Figure III-35 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de Phénylhydrazine.....	71
Figure III-36 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm de 2,4-Dinitrophénylhydrazine.....	72
Figure III-37 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm 2,4-Dinitrophénylhydrazine.....	72
Figure III-38 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de diphénylamine à 20 ppm	73
Figure III-39 : Courbe Tafel en obtenue présence de diphénylamine à 20 ppm	73
Figure III-40 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 1,5-diphényl carbazine à 20 ppm.....	74
Figure III-41 : Courbe Tafel en obtenue présence de 1,5-diphényl carbazine à 20 ppm.....	74

Figures	Pages
Figure III-42 : Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur.....	75
Figure III-43 : Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur.....	75
Figure III-44 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'aniline.....	76
Figure III-45 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d'aniline.....	76
Figure III-46 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de Paranitroaniline.....	77
Figure III-47 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Para-nitroaniline	77
Figure III-48 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de 4,4'- diphenyldiamine.....	78
Figure III-49 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de 4,4'- diphenyldiamine..	78
Figure III-50 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'Acétanilide.....	79
Figure III-51 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d' Acétanilide.....	79
Figure III-52 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm de Para-nitroacétanilide.....	80
Figure III-53 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm de Para-nitroacétanilide....	80
Figure III-54 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine.....	81
Figure III-55 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine	81
Figure III-56 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de 2,4 Dinitrophenyl hydrazine.....	82
Figure III-57 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de 2,4 Dinitrophenyl hydrazine	82
Figure III-58 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de diphenylamine	83
Figure III-59 : Courbe Tafel en obtenue présence de 40 ppm de diphenylamine.....	83
Figure III-60 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de 1,5-diphenyl carbazide.....	84
Figure III-61 : Courbe Tafel en obtenue présence de 1,5- diphenyl de 20 ppm de carbazide	84

Liste des notations

Notation	Désignation
C	Concentration
P	Pression
R	Constante de gaz parfaits
K	La constante d'équilibre
η	Surtension
F	Constante de Faraday
i_{corr}	Courant de corrosion
R_p	Résistance de polarisation
i	Densité de courant de transfert électronique.
I_0	Densité de courant d'échange
β_c	Coefficient de Tafel cathodique
β_a	Coefficient de Tafel anodique
i_a	Densité de courant anodique
i_c	Coefficient de courant cathodique
A	Activité
v_{corr}	Vitesse de corrosion
v	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur
v_0	Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur
v_a	Vitesse de corrosion anodique
v_c	Vitesse de corrosion cathodique
ΔG	L'enthalpie libre de réaction
ΔG^0	L'enthalpie libre Standard
$R_i \%$	Taux d'inhibition
T	Température
∞	Coefficient de transfert de charges
β	Facteur énergétique
E	Potentiel d'électrode
W_e	Travail électrique
v_i	Constante sicométrie
E_{rev}	potentiel réversible
E_{prot}	Potentiel de protection
$K'a, K'c$	Constants
$C_{ox,s}, C_{red,s}$	La concentration de B_{ox} et B_{red} à la surface de l'électrolyte
N	Nombre de charge
$\Delta G^*a, \Delta G^*c$	Les enthalpie libres d'activation des réactions partielles anodique et cathodique

Notation	Désignation
B_i	Symbole désigne les espèces chimiques qui participent à la réaction
μ_i	Le potentiel chimique d'une espèce i
μ_i^0	Le potentiel chimique standard
$V_{ox,i}$ et $B_{ox,i}$	Coefficients des espèces oxydées
$V_{red,i}$ et $B_{red,i}$	Coefficients des espèces réduites
Δ	La différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte
	Constante diélectrique de l'eau adsorbée
ϵ_0	Constante de permittivité
E_a, E_c	Les potentiels des équilibres anodique et cathodique
r_{ap}	Résistance de polarisation apparente
ξ	Polarisation
σ	Constante de Hammett

Où ϵ représente la constante diélectrique de l'eau

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE N° III

Tableau	Pages
Tableau N°III-1 :Composition chimique de l'acier API 5L GradeB	50
Tableau N°III-2 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur.....	55
Tableau N°III-3 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline.....	56
Tableau N°III-4 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Paranitroaniline	57
Tableau N°III-5 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4 ,4'- diphenyldiamine.....	58
Tableau N°III-6 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d'Acétanilide.....	59
Tableau N°III-7 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Paranitroacétanilide.....	60
Tableau N°III-8 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenylhydrazine.....	61
Tableau N°III-9 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4-dinitrophenyl hydrazine.....	62
Tableau N°III-10 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Diphenyl amine.....	63
Tableau N°III-11 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 1,5-diphenyl carbazide.....	64
Tableau N°III-12 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur.....	65
Tableau N°III-13 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline.....	66
Tableau N°III-14 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Paranitroaniline.....	67
Tableau N°III-15 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4,4'-diphenyl diamine.....	68
Tableau N°III-16 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d'Acétanilide.....	69
Tableau N°III-17 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para-Nitro Acetanilide.....	70
Tableau N°III-18 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenyl Hydrazine.....	71
Tableau N°III-19 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4-dinitrophenyl hydrazine.....	72
Tableau N°III-20 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Diphenyl amine.....	73
Tableau N°III-21 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de dipenyl-1,5 carbazide	74
Tableau N°III-22 : Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur.....	75
Tableau N°III-23 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline.....	76

Tableau	Pages
Tableau N°III-24 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para-Nitroaniline.....	77
Tableau N°III-25 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4 ,4'-diphenyl diamine.....	78
Tableau N°III-26 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d' Acétanilide.....	79
Tableau N°III-27 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de ParaNitroacétanilide.....	80
Tableau N°III-28 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenyl Hydrazine.....	81
Tableau N°III-29 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4-diNitrophenyl hydrazine.....	82
Tableau N°III-30 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Diphenyl amine	83
Tableau N°III-31 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 1,5- diphenyl Carbazide	84

Introduction générale

On désigne sous le nom de corrosion métallique tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir , au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

Les différents phénomènes de corrosion " métallique humide " , qui se traduisent par une grande diversité de forme d'attaque, sont tous d'origine électrochimiques. Cela signifie que la corrosion est le résultat d'un ensemble de réactions électrochimiques [1].

L'importance économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an . Elle touche tous les domaines de l'économie , du circuit intégré au pont en béton armé [2].

L'objectif de notre présente étude , est d'essayer à notre tour de participer à la lutte contre ce phénomène qui existe depuis la nuit des temps .

Nous avons partagé cette modeste œuvre en trois chapitres distincts :

Le premier chapitre consiste à la mise au point bibliographique ainsi qu'à l'étude des réactions de la corrosion.

Le deuxième chapitre traite de la protection contre la corrosion.

Le troisième chapitre renferme la partie expérimentale dans laquelle nous avons opté pour l'acier API 5L grade B comme modèle, vue la fréquence de son utilisation dans le domaine pétrolier et les effets néfastes de la corrosion qui peuvent causer d'énormes dégâts s'ils ne sont pas traités à temps.

Nous avons synthétisé la Nitroaniline , l'Acétanilide et la Nitroacétanilide .Les autres dérivés d'aniline, nous sont parvenus de la société FLUKA CHEMICA.

Des essais électrochimiques ont été réalisés dans trois milieu différents afin d'étudier le comportement de l'acier API 5L grade B et les effets inhibiteurs de chaque composé.

Les résultats obtenus, nous démontrent que ces composés peuvent être utilisés comme de très bons inhibiteurs de la corrosion.

I-1-Définition de la corrosion :

La corrosion que l'on peut définir d'une manière simple comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant est, par contre, un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque., à la nature du métal , aux conditions d'emploi, au temps[3,4]

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans ce dernier, d'une composante de l'environnement [2,4].

Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion , bienvenus et même souhaités .Elle tient compte également du fait que la corrosion est un phénomène nuisible qui détruit le matériau ou réduit ses propriétés, (perte progressive de matière de la surface d'un solide)[2].

I-2-ORIGINES DE DIFFERENTS TYPES DE CORROSION :

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc...).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition électrochimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique.

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent , en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus. Fontana propose une classification en huit catégories [2].

I-3-DIFFERENTES FORMES DE CORROSION

I-3-1-Corrosion uniforme ou généralisée

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte .Elle cause une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface[1,3] .On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides[1] .On rencontre aussi ce type d'attaque lors de la formation de la rouille du fer et du ternissement de l'argent .L'oxydation à haute température des métaux est aussi un exemple de corrosion uniforme .Elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal [3,5].

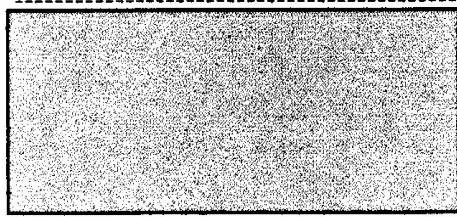


Fig I.1: Corrosion uniforme

I-3-2-Corrosion par piqûres :

C'est un type d'attaque localisée de la surface, la vitesse de corrosion étant plus grande en des sites préférentiels de la surface[5].

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode [3], qui touche, les aciers inoxydables en milieux chlorurés [1], film de calamine sur l'acier au carbone et film d'oxyde de chrome sur les aciers inoxydables [3].

Si l'attaque est limitée à une anode, les piqûres qui apparaissent sont dites profondes .Si la surface d'attaque est relativement plus grande et moins profonde, les piqûres sont dites superficielles [5,6].

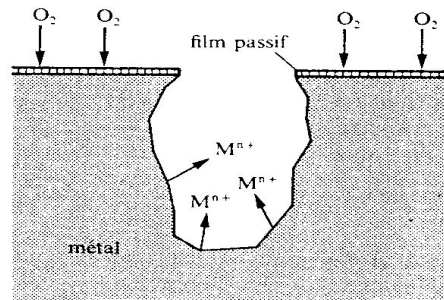


Fig I.2: Corrosion par piqûres réaction anodique et cathodique

I-3-3-Corrosion intergranulaire :

Elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal [3].C'est une attaque sélective aux joints de grains[2,6] .Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints des grains[5].C'est le cas des aciers inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains [3]. C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques du métal sont altérées ,car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal .En effet , la charge à la rupture et l'allongement des échantillons corrodés prennent alors une valeur plus faible[5,8].

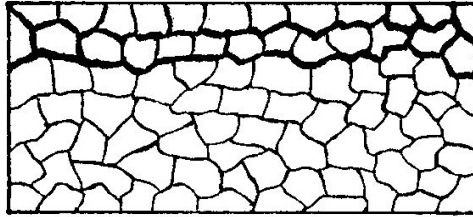


Fig I.3 : Corrosion intergranulaire

I-3-4-Corrosion galvanique ou bi-métallique :

Elle se traduit par l'accélération de la corrosion du métal le moins noble quand celui-ci est en continuité électrique avec un métal plus noble , exposé au même électrolyte[1].

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux .La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie[2]. Ainsi, si on considère la série galvanique en eau de mer (tableau N°:1 en Annexe) on voit que si le fer est couplé avec un métal plus noble, comme le cuivre, il verra sa corrosion augmenter .Par contre, s'il est couplé avec un métal moins noble, comme le zinc, c'est ce dernier qui se corrodera plus rapidement en protégeant, de ce fait, le fer[1].

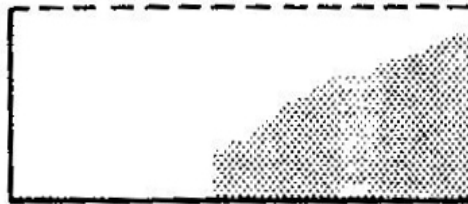


Fig I.4 : Corrosion galvanique

I-3-5-Corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière .Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide[2].La cavitation peut conduire à des types de corrosions-érosions particuliers[3].

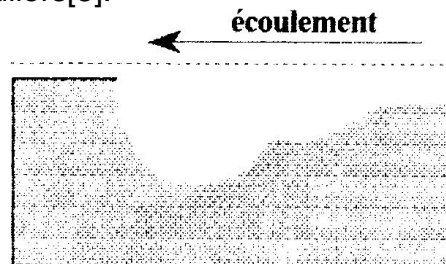


Fig I.5: Corrosion érosion

I-3-6-Corrosion sous contrainte :

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique[2]. Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu (généralement peu prononcée) .C'est le cas de la fragilisation hydrogène de certains aciers en présence de H_2S ,ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure[3,7,8].

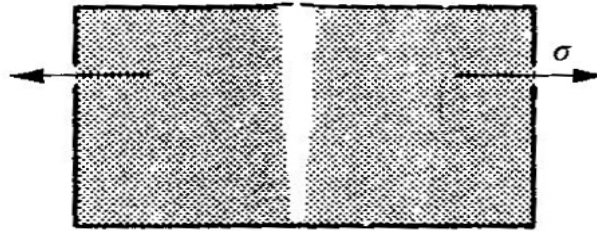


Fig I.6 : Corrosion sous contrainte

I-3-7-Corrosion sélective :

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [2,8].C'est-à-dire un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique sans perte apparente de matière .C'est le cas de dézincification des laitons et de la corrosion graphitique de la fonte [3],graphitisation des fontes grises et désaluminisation des cupro-aluminiums [1].

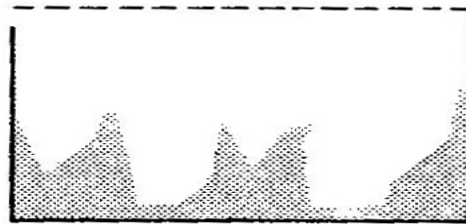


Fig I.7 :Corrosion sélective :

I-3-8-Corrosion caverneuse :

Ce sont des attaques localisées par suite d'un confinement du milieu qui rend le métal anodique à son niveau [3] .Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique .On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène[2].

Cette corrosion se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièces métallique et une autre pièce, métallique ou non ,entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner .Elle est particulièrement dangereuse dans le cas de certains aciers

inoxydables[5]. En milieu chloruré la corrosion caverneuse des aciers inoxydables, procède d'un phénomène plus complexe, mais se traduit aussi par une attaque préférentielle des zones où le milieu est le moins renouvelé (sous les dépôts, dans les recoins, sous les joints, etc.)[1].

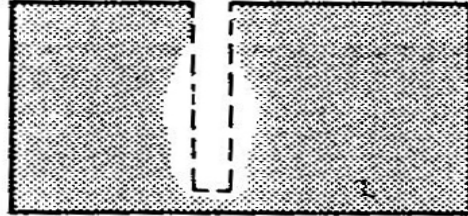


Fig 1.8 : Corrosion caverneuse

I-4-Les agents de la corrosion

I-4-1-Le sol :

Les caractéristiques d'un sol peuvent être un facteur aggravant de la corrosivité d'un terrain .En effet , le taux d'humidité joue un rôle important sur le processus de corrosion par son incidence sur l'aération d'un sol et sur la résistivité du sol .Par ailleurs, les terrains aquifères présentent une corrosivité importante .Mais celle-ci s'accroît, s'ils drainent des terrains voisins présentant des substances minérales solubles.

Le degré d'aération d'un sol est un autre facteur à prendre en considération .Il est indiqué par le potentiel Redox .Un faible potentiel Redox caractérise des conditions propices à la corrosion bactérienne anaérobie.

Le caractère corrosif des sols est dépendant des paramètres suivants :

Leur perméabilité à l'air et à l'eau, qui dépend de leur porosité .

Leur granulométrie ;

Leur taux d'humidité ;

Leur teneur en sels ;

Leur alcalinité ou leur acidité(pH) ;

Leur conductivité électrique ou leur résistivité.

A titre d'exemple ,un sol acide, humide, peu aéré et dont la conductibilité est bonne($\text{conductivité} > 0.2 \text{ S.m}^{-1}$ (Siemens par mètre)) est très agressif [9].

I-4-2-L'eau :

La présence d'eau liquide au contact des parois est nécessaire pour permettre la corrosion[3].

Les eaux agressives sont peu minéralisées ;elles sont plus corrosives que les eaux incrustantes car elles ne favorisent pas la formation de dépôt protecteur.

Une eau corrosive est caractérisée par la production de l'hydroxyde ferreux, puis ferrique. Cela entraîne la formation de nodules, voire de tubercules pouvant à terme diminuer la section. Ce phénomène se rencontre dans les anciennes conduites sans cimentation intérieure[9].

Les eaux proches de l'équilibre, sont naturellement, peu agressives au marbre ou peu incrustantes. Elles peuvent être corrodantes à pH faible ou à basse résistivité.

les eaux éloignées de l'équilibre sont instables, soit qu'elles tendent à perdre du CO_2 excédentaire, ou à précipiter abondamment et rapidement, avec dégagement de CO_2 au cours de variations dans leurs régime d'écoulement [10,11].

I-5-Facteurs accélérateurs de corrosion

I-5-1-La résistivité :

C'est un facteur intégrant très important. Sa valeur est en rapport avec la teneur en sels dissous et d'une manière plus précise encore, avec leur nature. La connaissance de la seule résistivité, à défaut d'autres éléments, peut suffire pour avoir une idée de la corrosivité d'une eau. Les résistivités très faibles sont défavorables ; les valeurs les plus rassurantes sont comprises entre 3.000 et 5.000 ohms x cm [10].

I-5-2-La dureté :

Théoriquement, une eau peut précipiter un dépôt calcique à partir de 2°F environ de dureté calcique, mais pratiquement, ce n'est qu'au dessus de 8 à 10°F, que le dépôt est susceptible d'être efficace. Les eaux de faible dureté perforent rarement les tubes en acier ou en fonte ; l'attaque est le plus souvent uniforme, mais si l'eau contient du fer dissous, il peut se produire des tuberculations qui diminuent la capacité de débit de la conduite. Ce phénomène est aggravé par la présence de traces de manganèse [9].

I-5-3-La présence d'anions :

les chlorures et les sulfates, en abaissant la résistivité de l'eau, augmentent ses qualités d'électrolyte et favorisent ainsi les phénomènes électrochimiques: aggravation de l'évolution des piles de corrosion. Ces anions rendent les dépôts calciques poreux[9].

I-5-3-a-Influence des ions chlorures :

La présence d'ions chlorures dans l'eau augmente sa corrosivité en réduisant, en particulier le pouvoir protecteur des couches de surface et en conduisant ainsi à des attaques localisées.[3]la formation des piqûres en ligne dans le sens de l'écoulement des fluides à l'intérieur des tuyauteries sont dûes au déplacement des concentrations locales des ions H^+ et Cl^- [12].

I-5-3-b-Influence de ions sulfates :

L'influence des sulfates se manifeste de deux façons :

- directement par augmentation de la conductivité et par accroissement de la minéralisation[9,12].
- Indirectement par participation au cycle des bactéries sulfato-réductrices et au développement des corrosions biologiques[9,12].

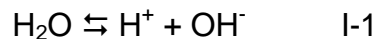
I-5-4-Eléments indésirables :

Le fer dissous colore l'eau en rouge et la rend impropre à de nombreux usages domestiques et industriels .Le manganèse colore l'eau en noir et présente les mêmes inconvénients que le fer, auquel il est souvent associé .

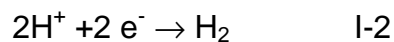
Le fer et le manganèse favorisent la prolifération de bactéries qui accélèrent la corrosion, soit par leur action dépolarisatrice, soit par la production d'hydrogène sulfuré (réduction des sulfates).En plus des inconvénients de coloration de l'eau , en pareils cas ,s'ajoutent un goût et une odeur désagréables[10].

I-5-5-Rôle de l'Oxygène :

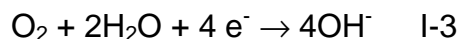
L'eau pure présente la particularité d'être partiellement ionisée en ions H^+ et OH^-



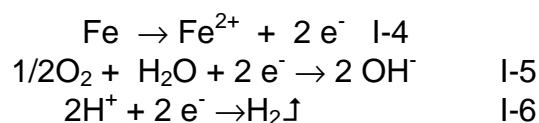
Cette spécificité qui est à l'origine de la corrosion
En effet la seule espèce chimique réductible est constituée par les ions H^+ qui se trouvent en équilibre avec l'eau et les ions hydroxydes :



Mais l'eau n'est pratiquement jamais pure car elle est au contact de gaz et de solides qu'elle dissout jusqu'à une certaine concentration dite de saturation, l'eau en équilibre avec l'air, contient de l'ordre de 7 ppm d'oxygène dissous à la température ambiante [1] .Lorsque l'eau contient de l'oxygène dissous, il y a réduction avec alcalinisation correspondante du milieu [3]:



Dans le cas du fer en contact avec une eau normalement aérée et neutre .Les réactions sont alors :



Les bas pH accroissent la corrosion par O_2 ,alors que les hauts pH la retardent. Quelle que soit la teneur en oxygène dissous, l'attaque est toujours de la même forme (dépolarisation) mais peut se traduire de manière différente. S'il y a peu

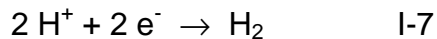
d'oxygène 0.1 ppm on aura des successions de trous sans dépôts aux abords, s'il y a des teneurs en O₂ élevées (plus de 1 ppm) en aura formation de pustules d'oxydes sous lesquels se développent des corrosions localisées (surface d'attaque réduite mais pénétration importante dans le métal, pouvant entraîner un percement rapide[14].

La teneur en oxygène dissous doit être comprise entre 6 et 9 mg/l .Sa présence est nécessaire à la qualité du dépôt calcique protecteur .L'absence d'oxygène provoque et entretient l'existence des bactéries anaérobies .La situation est encore rendue plus critique lorsque l'eau contient les éléments indésirables .

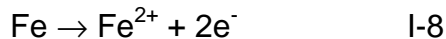
I-5-5-a-Corrosion de fer dans l'eau en absence d'oxygène :

L'absence d'oxygène est une particularité que nous pouvons rencontrer dans les extrémités des réseaux où l'oxygène peut être consommé par la réaction et les enduits biologiques (biofilms) [9].

La réaction cathodique est due à la réaction de l'hydrogène provenant de l'eau :



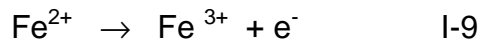
Le fer se corrode avec passage des ions ferreux en solution selon la réaction anodique :



La corrosion sera moins intense .Mais elle se développera indéfiniment si les ions H⁺ ne deviennent pas limitant par une augmentation du pH et si le milieu ne se sature pas en ions Fe⁺² , ce qui favoriserait sa précipitation .

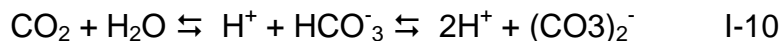
L'eau devient saturée en Fe(OH)₂ dont la solubilité est relativement élevée K_s=1,8 10⁻¹⁵ à 25°C [15] .Cette précipitation pourrait théoriquement arrêter la corrosion .En général, le dépôt formé est entraîné par les eaux .L'eau chargée en Fe⁺² est claire au soutirage mais se colore en rouge au contact de l'air libre de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques [9].

La deuxième réaction anodique est également possible.



I-5-6-L'influence de CO₂ :

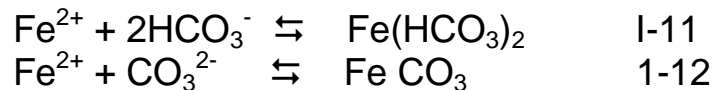
La présence de gaz carbonique dans l'eau, en absence d'oxygène ,a pour conséquence la formation d'ions H⁺, HCO₃⁻ et CO₃²⁻.



L'apparition des ions H^+ contribue à l'abaissement du pH, l'eau devient plus acide. Ces ions H^+ forment une pompe à électrons et de ce fait, la corrosion est soit déclenchée, soit accélérée[9].

Dans le cas du fer et des aciers, les ions Fe^{2+} de la solution réagissent avec les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} pour donner du bicarbonate ferreux très soluble qui est conduit à une dissolution sans formation de sels précipités, donc à une attaque linéaire en fonction du temps .Il peut également se former du carbonate ferreux , beaucoup moins soluble qui, lorsque le produit de solubilité est atteint, précipitent à la surface de l'acier.

D'autant que le pH est élevé, c'est-à-dire que la pression partielle de CO_2 est faible, quand la pression partielle augmente ,automatiquement la quantité de CO_2 dissous augmente donc le pH diminue .Ce sel serait responsable du fait que la corrosion apparaît le plus souvent par piqûres très localisées à côté d'une surface recouverte d'une couche protectrice de carbonate de fer .Les piqûres se produisent souvent dans des zones de fortes turbulence[9].



L'attaque du fer par le gaz carbonique dissous devient négligeable pour des concentrations égales ou inférieures à 10^{-6} mol/l .Cette concentration limite est fonction du pH et du CO_2 total[8].

I-5-7-L'Hétérogénéité du métal :

La vitesse de corrosion peut être fortement influencée par la composition du métal, si nous considérons généralement qu'un métal pur se corrode moins vite qu'un de ses alliages .Dans le cas des alliages fer-carbone, ceci n'est pas applicable, car la fonte présente une résistance à la corrosion plus élevée que les aciers doux .Mais pour les alliages incluant d'autres métaux :

Acier inoxydable Fe-Cr-C , fonte à graphite sphéroïdale avec l'addition de Mn, Cr ou Ni ou en présence d'un autre métal, il peut apparaître des piles galvaniques .De plus la présence d'un traitement thermique, par exemple présence de soudure, accélère la corrosion de conduite .En effet, des attaques apparaissent le long du cordon de soudure et peuvent conduire au percement de la conduite [9].

I-5-8-La part de l'homme :

L'homme a une part importante dans la détérioration des canalisations .En effet, il intervient dans la qualité de la pose des canalisations et dans le choix du remblai .Par exemple, la mauvaise installation des joints peut perturber la circulation de l'eau entraînant une dégradation de la canalisation .Le choix d'un remblai par exemple hétérogène peut amorcer une corrosion .Le mauvais compactage du remblai pourra favoriser les mouvements de terrain et permettre les déboîtements des canalisations, la formation de contre- pentes ou cisaillement de celles-ci.

D'autre part, la fermeture trop rapide des canalisations peut entraîner des coups de bélier. Lors de la dépression consécutive à la surpression provoquée par un coup de bélier, le réseau peut être altéré.

Dans les meilleurs cas, il se produit des dégagements gazeux (air et CO_2) qui se rassembleront dans les points hauts, accroissant ainsi la corrosion par la formation de piles d'aération différentielle[9].

I-5-9-Le pH du milieu :

Le pH de l'eau est le paramètre essentiel de la corrosion, de la biocorrosion et de la dégradation des canalisations. Le pH détermine l'existence des espèces chimiques présentes dans l'eau, il est donc incontournable [9].

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, sont fonction du pH de la solution. Le diagramme de Pourbaix délimite différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou est stable[5].

La solubilité du Fe^{++} diminue fortement lorsque le pH augmente et donc a la possibilité de se déposer en formant un film de protection.

Ceci se traduit par un accroissement considérable de plages cathodiques sur des éléments de surfaces ponctuelles. La densité du courant électrique de corrosion est d'autant plus forte sur ces plages anodiques que leur surface est plus faible.

Le risque de corrosion perforante en présence d'oxygène n'étant pas suffisante pour avoir un film homogène d'hydroxyde ferreux[12].

Lorsque le pH d'une solution est modifié, la vitesse de corrosion n'augmente que si d'autres réactions cathodiques deviennent possibles, puisque la concentration en oxygène dissous n'est pas affectée par une variation de pH. Dans le cas du fer, la vitesse de corrosion augmente lorsque la valeur du pH, initialement égal à 7, diminue jusqu'à ce que la réduction de l'ion hydrogène ait lieu à une vitesse comparable à celle de la réduction de l'oxygène, qui dépend de la concentration en oxygène dissous. Si la valeur du pH devient supérieure à 7, la vitesse de corrosion diminue puisque le fer se recouvre d'un film de passivation très protecteur[16].

Il s'arrête à pH 10,5 pour la plupart des eaux [fig I-10] [12].

I-5-10-La température :

La température de l'eau a une action triplement défavorable quand elle s'élève. Elle intervient par l'abaissement de la résistivité et du pH, et par l'accroissement des vitesses des réactions. De plus, l'augmentation de la température diminue la solubilité de tous les gaz. Si la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, celle-ci va s'accroître car la vitesse de diffusion de l'oxygène augmente en raison d'une diminution de la viscosité de l'eau [9].

On admettra que le taux de corrosion est multiplié par 2 ou par 3 par 30°C d'augmentation dans l'eau, obtenu pour des taux constants d'oxygène[14].

I-5-11-La présence de bactéries :

La présence dans le milieu de certaines bactéries en liaisons avec de substances chimiques bien précises peut augmenter localement la vitesse de corrosion en provoquant une dépolarisation accrue des cathodes[3].

I-5-12-La pression :

La pression ne semble pas avoir d'effet direct sur la corrosion .Elle joue simplement sur la quantité de gaz dissous .Dans les milieux agressifs contenant des matières susceptibles de réagir avec les produits de corrosion pour donner des composés insolubles protecteurs , la pression favorise l'attaque lorsque celle-ci est faible, elle la ralentit lorsqu'elle est grande[14].

I-5-13-Vitesse d'écoulement :

Le régime hydraulique dans les réseaux peut par des vitesses excessives, s'opposer à la formation ou contribuer à la destruction du précipité calcique protecteur .Il provoque la dépolarisation des micropiles ou des macropiles par dispersion des ions inhibiteurs[9].

Dans le cas du fer attaqué par une solution neutre, la vitesse de circulation accroît d'abord la corrosion, puis au contraire, entraîne une diminution suivie d'une nouvelle augmentation .Dans le cas de milieux acides, la corrosion n'est intensifiée que très faiblement [14].

L'écoulement de l'eau , sa vitesse permet constamment l'arrivée de l'oxygène. Lorsque la teneur de l'eau en oxygène sera très élevée, on préférera les vitesses faibles ; inversement dans le cas contraire .On surveillera les extrémités des réseaux où le débit est très faible et où l'oxygène peut être rapidement consommé jusqu'à disparaître complètement [9].

Si la vitesse est suffisamment importante pour transporter des particules de sable ou d'autres matériaux contenus dans l'eau, un phénomène d'érosion-abrasion peut prendre place dans la détérioration des canalisations .Par contre , des vitesses de circulation trop faibles favorisent la formation de dépôts qui peuvent engendrer des couples d'aération différentielle .De même, une vitesse trop faible va permettre le développement des bactéries sulfato-réductrices en réseau d'assainissement [9].

I-5-14-L'état de surface :

La corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz, il est logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion .Toute les surfaces métalliques sont désignées sous le nom d'état de surface ; nous pouvons citer :

- a) Les caractéristiques cristallographiques :

Il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau, de la dimension des grains, du degré de perfection résultant des conditions d'élaboration ou d'emploi.

- b) Les caractéristiques chimiques :

Un métal contenant des atomes étrangers est plus rapidement attaqué dans un réactif donné que le même métal ayant un degré de pureté plus élevé.

A l'attaque chimique pure se superpose une attaque électrochimique due à la présence de piles locales constituées par le métal lui-même d'une part, et par les atomes étrangers d'autre part.

- c) Les caractéristiques physico-chimiques :

Le réactif est très rarement en contact direct avec le métal sauf vraisemblablement dans le cas de l'or et du platine. Il se produit en général sur le métal, à la température ordinaire, des phénomènes d'adsorption physiques ou chimiques, ou bien de véritables réactions chimiques. Il en résulte qu'il existe presque toujours à la surface des métaux un film de nature variable et dont l'épaisseur peut aller de quelque Å à quelques centaines d' Å .

Les modifications des caractéristiques physico-chimiques de la surface métallique qui conduisent à la formation d'un film continu et étanche permettent d'assurer une protection de la surface contre la corrosion dans le milieu considéré.

- d) Les caractéristiques microgéométriques :

Le profil géométrique du métal joue un rôle important dans son comportement vis-à-vis de la corrosion. Les pentes ont une réactivité plus grande que les régions planes. Les irrégularités superficielles augmentent la surface du métal au contact du réactif. Les creux peuvent être le siège de phénomènes de corrosion par différence de concentration en oxygène du réactif. Les contaminations superficielles des métaux par les huiles, les graisses et les produits sulfurés, etc, constituent un facteur que l'on ne peut pas négliger. Ces corps peuvent en effet empêcher la formation d'une couche de passivation sur un acier inoxydable et le rendre de ce fait sensible à la corrosion dans certains milieux. Une simple empreinte digitale peut être le point de départ d'un phénomène de corrosion [5].

La présence de dépôts existants dans un réseau ancien encrassé crée des zones sous dépôt non aérés et donc génératrices :

-de plages anodiques

-de plages de développement de souches bactériennes diverses réductrices dépassivantes [12].

I-6-Les différents types de corrosion

D'une manière générale, la corrosion peut être définie comme étant l'altération de la matière par transformation en composés chimiques nouveaux. Il existe trois types de corrosion d'un métal [14] :

I-6-1-La corrosion bactérienne :

a-Bactéries sulfatoréductrices.

Ce type de corrosion agit à la présence de bactéries anaérobies réductrices de sulfates, Qui se développent quand les conditions physico-chimiques le permettent [3]:

- Présence d'ions sulfates
- Présence de matières organiques
- Teneur en oxygène négligeable(malgré leur survie en présence de ce gaz).
- pH voisin de la neutralité(5,5 à 9,5)
- Température ambiante ou légèrement élevée.

En effet , la bactérie puise l'énergie dont elle a besoin dans les sulfates en les réduisant à l'état de sulfure catalysée par l'enzyme déshydrogénase[14]:
Ce phénomène de réduction est le suivant :



Du point de vue chimique cela se traduit par :



Ce phénomène chimique met donc en oeuvre de l'hydrogène que la bactérie trouve en grande quantité au voisinage des cathodes .Par conséquent, la bactérie va s'implanter près de ces cathode, participer activement à la dépolarisation cathodique en absorbant l'hydrogène, ce qui a pour effet d'activer le phénomène électrochimique qui joue un rôle important, le produit du métabolisme S^{2-} va réagir sur le produit d'oxydation Fe^{2+} pour donner du FeS qui précipite au voisinage de l'anode .La bactérie contribue à évacuer l'ion Fe^{2+} qui pourrait freiner le phénomène de corrosion : par conséquent, elle active également le phénomène anodique .Toutes les conditions sont requises pour que la corrosion se poursuive[14].

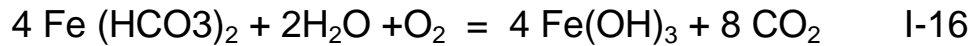
L'hydrogène peut être fourni par des matières organiques ou bien il peut s'agir de l'hydrogène produit par la corrosion de l'acier, dans ce cas, la réaction globale est la suivante [3]:



b-Bactéries du Fer:

Les bactéries du fer sont des bactéries aérobies pouvant se développer dans les installations contenant des ions ferreux (Fe^{2+}) et de l'oxygène qui oxyde les ions ferreux en ions ferriques (Fe^{3+}).Les bactéries puisent l'énergie nécessaire à leur développement dans la réaction d'oxydation du fer ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^{-}$).Elles n'ont pas besoin d'éléments organiques car elles peuvent utiliser le CO_2 dissous comme carbonée.

La réaction peut s'écrire sous la forme suivante :



Du point de vue de la corrosion, les bactéries n'attaquent pas directement le métal, mais jouent le rôle de dépolarisant, et par là, accélèrent la corrosion. D'autre part, en provoquant le dépôt d'oxydes ferriques, elles permettent la constitution de piles de corrosion analogues à celles provoquées par les dépôts de sulfure de fer dûs aux bactéries sulfatoréductrices [14].

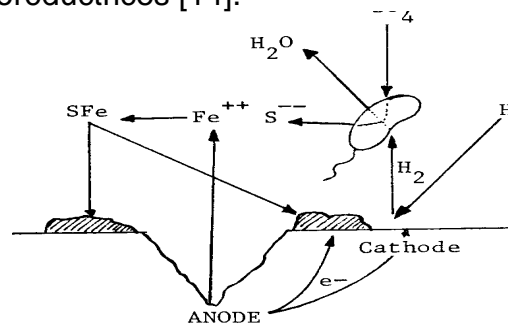


Fig N°1.9 Principe de réduction bactérienne des sulfates

c-Bactéries analogues au bactéries du fer :

Ce sont des bactéries vivants sur le manganèse (Mn^{++}), parfois présentes dans les eaux alluvionnaires .Elles entraînent la formation de dépôt noirâtre[14].

I-6-2-La corrosion chimique :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, apparaît un phénomène dit corrosion sèche .Le réactif est liquide, il se produit une attaque de métal avec formation de dépôt à sa surface même.

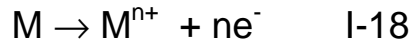
La corrosion purement chimique ne fait donc pas intervenir le passage d'un courant électrique.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (ex :Al dans du CCl_4), peut être considérée comme une corrosion chimique [5].

I-6-3-La corrosion électrochimique :

Quand un métal est mis au contact d'un milieu conducteur ionique c'est-à-dire d'un électrolyte, les cations du réseau ont tendance à passer dans celui-ci en libérant la même charge électrique du nuage électronique [3]:

Toute corrosion métallique humide s'explique par la juxtaposition à l'interface phase métallique/phase aqueuse, d'une réaction électrochimique d'oxydation de la phase métallique libérant les électrons :

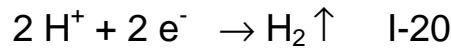


Et d'une ou plusieurs réactions électrochimiques de réduction d'une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse, consommant les électrons libérés [1]:

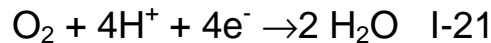


Le passage de Mn^{+} en solution (correspondant à la corrosion du métal) n'est donc possible que si une espèce oxydante Ox^q (constituant l'agent agressif du milieu) existe et est suffisamment renouvelée[1].

En milieu acide et en absence d'oxygène dissous, la seule réduction possible est celle des protons, qui s'accompagne de dégagement d'hydrogène [3]:

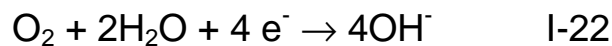


La réduction de l'oxygène consomme des protons en milieu acide et aéré :



En présence d'oxygène, il y a réduction avec alcalinisation correspondante du milieu [3].

L'oxygène agit comme dépolarisant cathodique car il permet aux électrons provenant de la réaction $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$ de se décharger.



Donc, elle produit des ions hydroxydes en milieu neutre ou alcalin.

Cette situation engendre donc un courant anodique positif (I_a) et un courant cathodique négatif (I_c). En absence de courant extérieure, les courants anodiques et cathodiques doivent être égaux et on peut écrire :

$$I_a + I_c = 0 \quad I-23$$

La valeur commune de I_a et $|I_c|$ est appelée courant de corrosion.

I-7-Thermodynamique des réactions de la corrosion :

La thermodynamique ne renseigne pas sur la vitesse de corrosion du métal, elle donne uniquement des informations sur le risque de la corrosion.

Pour pouvoir évaluer le risque de la corrosion, la thermodynamique électrochimique permet de prévoir les conditions dans lesquelles un métal risque d'être corrodé dans un milieu agressif, elle permet de définir les conditions d'existence de l'immunité du métal et les conditions de la formation d'une couche passive

I-7-1-Equilibre chimique

I-7-1-1- Réaction chimique :

En thermodynamique, on exprime généralement les réactions chimiques de la façon suivante :

$$\sum \nu_i B_i = 0 \quad \text{I-24}$$

I-7-1-2- L'enthalpie libre de réaction :

Une espèce i possède un potentiel chimique μ_i , égal à son enthalpie libre partielle qui, dans le cas d'une substance pure, équivaut à l'enthalpie libre molaire.

l'enthalpie libre définie par la formule suivante :

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \quad \text{I.25}$$

μ_i : est le potentiel chimique d'une espèce i .

I-7-1-3-L'enthalpie libre standard de réaction :

l'enthalpie libre standard définie par la formule suivante :

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad \text{I.26}$$

I-7-1-4- Le potentiel chimique standard :

On peut séparer le potentiel chimique d'une espèce i , présente dans un mélange, en deux parties :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{I.27}$$

Le potentiel chimique standard μ_i^0 , ne dépend que de la pression et de la température, alors que l'activité a_i dépend de la concentration.[2,17]

μ_i^0 = est le potentiel chimique standard d'une espèce i .

I-7-1-5-Notion de potentiel métal-solution

Lorsqu'un métal est plongé dans un milieu agressif et plus précisément aqueux, on peut observer l'un des phénomènes suivants :

1-la dissolution du métal : le métal est attaqué

2-l'immunité : le métal ne subit aucune modification de surface

3-la passivité : le métal devient apparemment inattaquable après un délai plus ou moins long .Cette passivité peut être elle-même instable dans le temps.

I-7-1-6-La constante d'équilibre :

$$\ln K = \sum \ln v_i a_i = \ln \prod a_i^{v_i} \quad \text{I.28}$$

On peut récrire la réaction I.25

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad \text{I.29}$$

Lors de toute réaction chimique spontanée, l'enthalpie libre du système diminue .Une réaction spontanée ne donc possible que si $\Delta G < 0$.

L'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre .

$$\Delta G = 0 \quad \text{I.30}$$

Ce qui donne une relation entre la constante d'équilibre K et l'enthalpie libre standard de réaction ΔG^0 .

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{I.31}$$

I-7-1-7-Activité:

L'équation $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (I.27) définit l'activité d'une espèce i dans un mélange quelconque A l'état standard cas de gaz parfait , $\Delta G = \Delta G^0$ implique que $a_i = 1$, dans un mélange , l'activité d'un gaz i remplace directement par la pression d'où

$$a_i = p_i \quad \text{I.32}$$

Elle remplace par la fraction molaire ou la concentration concernant les solvant, les composantes d'alliages et les solutés.

En corrosion aqueuse et en électrochimie, on exprime la concentration des espèces dissoutes normalement en mol/l[2].

I-7-2-Equilibre électrochimique :

I-7-2-1- Réaction électrochimique :

En thermodynamique, on peut écrire une réaction électrochimique de la façon suivante :

$$\sum v_i M_i + n.e = 0 \quad \text{I.33}$$

les électrons sont distincts des autres constituants.

I-7-2-2- Potentiel standard d'une réaction d'oxydo-réduction

Dans une pile électrochimique, les électrons à l'anode passent par le conducteur métallique extérieur pour se rendre à la cathode, où ils participent à la réaction partielle de réduction. La pile peut ainsi fournir le travail électrique[2]. L'équation I-34 donne le travail électrique W_e d'une réaction réversible,

$$W_e = -nFE_{rev} \quad I.34$$

E_{rev} = Le potentiel réversible de la réaction.
 $F=96485C/mol$: la constante de Faraday
 n : le nombre de charge

I-7-2-3-Potentiel standard d'une électrode :

Par convention, les réactions d'électrode sont représentées sous la forme suivante :

$$\sum v_{ox,i} B_{ox,i} + ne = \sum v_{red,i} B_{red,i} \quad I.35$$

Dans cette équation les coefficients stoechiométriques représentent :

Par définition ,le potentiel d'équilibre représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre, la différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique[2].

I-7-2-4-L'enthalpie libre :

L'enthalpie libre de réaction vaut :

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i = - n F E_{rev} \quad I.36$$

Dans les conditions standards on a :

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = - n F E^0 \quad I.37$$

Où E^0 représente le potentiel standard de la réaction d'oxydo-réduction électrochimique.

I-7-2-5-Equation de Nernst :

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel standard, en fonction des activités et de la température. Pour dériver cette équation, il faut se référer à la réaction d'oxydo-réduction.

$$\sum v_{ox,i} B_{ox,i} + n/2 H_2 = \sum v_{red,i} B_{red,i} + n H^+ \quad I.38$$

dont l'enthalpie libre est:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{H^+}^n \prod a_{red,i}^{V_{red,i}}}{P_{H_2}^{n/2} + \prod a_{ox,i}^{V_{ox,i}}} \quad I.39$$

Avec $\Delta G = -n F E_{rev}$, on obtient le potentiel réversible de la réaction d'oxydo-réduction I.38.

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}^n \prod a_{red,i}^{V_{red,i}}}{P_{H_2}^{n/2} + \prod a_{ox,i}^{V_{ox,i}}} \quad I.40$$

Lorsque $a_{H^+} = 1$ et $P_{H_2} = 1 \text{atm}$, le potentiel réversible de la réaction I-38 devient :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox,i}^{V_{ox,i}}}{\prod a_{red,i}^{V_{red,i}}} \quad I.41$$

Ce potentiel est égal au potentiel réversible de la réaction d'électron :

$$\sum v_{ox,i} B_{ox,i} + ne = \sum v_{red,i} B_{red,i} \quad I.35$$

L'équation I.41 est appelée équation de Nernst d'une réaction d'électrode . Cette équation exprime les activités des espèces oxydées et des espèces réduites qui apparaissent dans I.35

Par exemple pour la réaction d'électrode :



L'équation de Nernst devient :

$$E_{rev} = 0.340 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \quad I.43$$

à 25°C et en prenant le logarithme en base dix .On obtient :

$$E_{rev} = 0.340 + \frac{0.059}{2} \text{Log } a_{Cu^{2+}} \quad I.44$$

Comme la concentration en Cu^{2+} est faible et leur activité n'est pas mesurable, on remplace l'activité par la concentration, l'équation devient ainsi :

$$E_{\text{rev}} \approx 0.340 + \frac{0.059}{2} \text{Log } C_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{I.45}$$

I-8-3-Potentiel d'équilibre et comportement à la corrosion:

7

I-8-3-1-Potentiel de protection :

Si la concentration en ions dissous à la surface du métal reste égale ou inférieure à 10^{-6} mol/l, la vitesse de corrosion ne dépasse guère 20 μm par an, une telle vitesse de corrosion est normalement négligeable.

Le potentiel de protection calculé avec l'équation de Nernst pour une concentration d'ions métalliques dissous de 10^{-6} mol/l.

$$E_{\text{prot}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \quad \text{I.46}$$

Le potentiel de protection E_{prot} n'est pas une grandeur thermodynamique, car il ne correspond pas à une situation d'équilibre. Il s'agit plutôt d'une définition arbitraire, fondée en partie sur des considérations non thermodynamiques.

En pratique, si le potentiel réel du métal est égal ou inférieur au potentiel de protection, on considère la vitesse de corrosion comme négligeable.

I-8-3-2-diagramme de Pourbaix

Le professeur POURBAIX a établi pour de nombreux métaux des diagrammes « d'équilibres électrochimiques »

Ces diagrammes indiquent, pour des conditions expérimentales déterminées, les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques, l'affinité de ces réactions et la solubilité des corps solides[10].

Les diagrammes d'équilibre électrochimiques sont à considérer principalement comme des schémas qui indiquent, pour différentes conditions de tension d'électrodes et de pH, les réactions qui sont théoriquement possibles et les réactions qui sont théoriquement impossibles[10,18,19]. Ces diagrammes sont correctement établis, il ne peut être question d'erreurs ou d'exceptions à ce sujet.

Ces diagrammes expriment essentiellement ce qui est énergétiquement possible ou impossible; or de nombreuses réactions électrochimiques sont irréversibles, c'est-à-dire ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont énergétiquement possibles. Ces diagrammes n'indiquent pas obligatoirement ce qui se produit effectivement; une réponse formelle et définitive à ce sujet nécessite souvent des études expérimentales cinétiques, consistant par exemple, en la détermination de courbes de polarisation intensiostatiques[10].

Il y a lieu de noter que ces diagrammes ne concernent que les métaux purs et non les alliages, en présence de solutions exemptes de substances de former des complexes ou des sels solubles(cyanures, phosphates, etc...).

Dans le cas du fer, il apparaît ainsi trois domaines distincts, à savoir :

a) Le domaine de corrosion (partie hachurée de la figure N°1.10).
 En tous points de cette partie du diagramme, le fer se dissout dans la solution, avec formation de sels correspondant aux coordonnées du point considéré reportées sur le graphique d'équilibre.

b) Le domaine de passivation (partie supérieure du graphique).

Dans ce domaine, le fer est protégé par un dépôt d'oxyde qui l'isole mécaniquement de la solution [10,20].

La protection n'étant effective que si le dépôt d'oxyde est parfaitement adhérent, continu et résistant, ce domaine ne présente que peu d'intérêt pratique .Si certaines structures peuvent bénéficier accidentellement de cet état, ce serait une grave erreur (sauf cas exceptionnels) d'y amener volontairement un ouvrage en raison de l'insécurité qui en résulte.

c) Le domaine d'immunité (partie inférieure du diagramme).

Dans cette partie du diagramme, le fer nu reste à l'état métallique, donc ne peut se corroder .C'est le domaine de la Protection Cathodique [10].

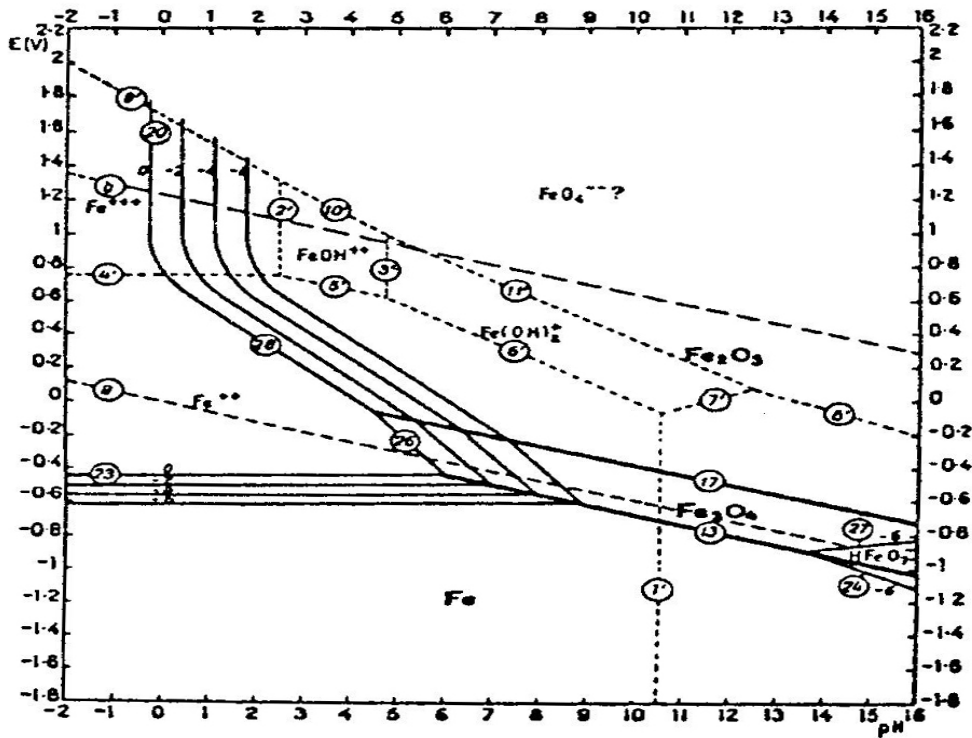


Fig N°1-10 :Diagramme potentiel-pH du fer(T= 25°C).La concentration des espèces ioniques dissoutes. cFe²⁺ et cFe³⁺ vaut 10⁻⁶ mol/l

Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

Il est à utiliser avec précaution, car il a été calculé pour l'association Fe, H₂O.

Ce diagramme, établi d'une manière théorique (possibilités thermodynamiques de passage du fer en solution), indique simplement une possibilité thermodynamique

d'attaque mais ne doit pas être pris comme donnant des renseignements précis dans le cas pratique d'un acier plongé dans une eau salée[14].

I-90-Interface électrode-électrolyte

I-9-1-Double couche électrique

Lorsque un métal quelconque M est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges .La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs :propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions .On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges .Selon le potentiel appliqué , la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte .

La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable.

I-9-1-1-Analogie électrique de la double couche :

Par définition, la double couche correspond à la région inter-faciale où se produit une séparation des charges .Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface q_m équivaut à celle de l'électrolyte adjacent q_s et que leur signe soit opposé .On a alors :

$$q_m + q_s = 0 \quad I-47$$

I-9-1-2 Modèle de Helmholtz :

Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche .Le plus simple, revenant à Helmholtz, suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance L_H d'environ 0.2 à 0.3 nm, qui correspond à la distance minimale séparant les ions hydratés de la surface de l'électrolyte.

Selon le modèle de Helmholtz, la double couche s'apparente à un condensateur plan, dont la capacité peut être calculée par l'équation :

$$C_H = d_q/d\Delta V = \epsilon_0/L_H \quad I-48$$

Où ϵ_0 représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité et $q=q_m$ la densité de charge(C/cm).

La quantité ΔV représente la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte.

$$\Delta V = \phi_m - \phi_{s,b} \quad I-49$$

D'après l'équation I-48, la capacité de la double couche ne dépend ni du potentiel, ni de la concentration de l'électrolyte[2,21].

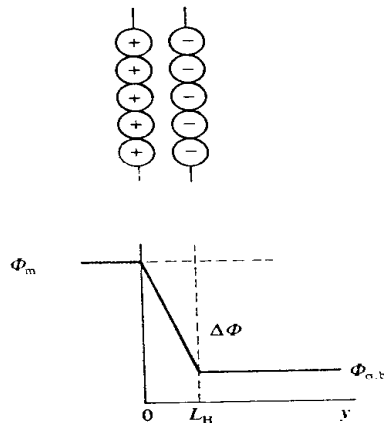


Fig N° I-11:Modèle de Helmholtz de la double couche

I-9-1-3 Modèle de Gouy -Chapman :

Lorsqu'elle est faible, la concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche .Ce comportement, en contradiction avec le modèle de Helmholtz, résulte de l'agitation thermique des ions. L'épaisseur de la double couche diffuse diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants, et aux colloïdes

Où $\phi = f(y)$ représente le potentiel dans la double couche par rapport à l'intérieur de l'électrolyte.

L_{GC} représente l'épaisseur de la double couche[2,22].

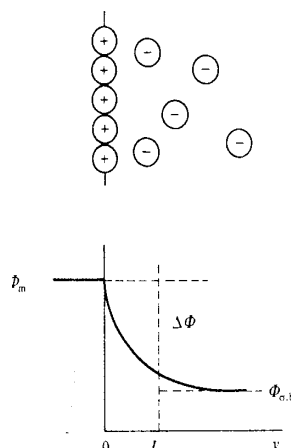


Fig N°I-12 :Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

I-9-1-2 Modèle de Stern:

Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman, elle fourni une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-électrolyte pour certains systèmes, mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux .Entre autres, ne permet pas d'expliquer de manière satisfaisante l'influence de l'orientation cristalline et la nature chimique des anions sur la capacité de la double couche[2,23].

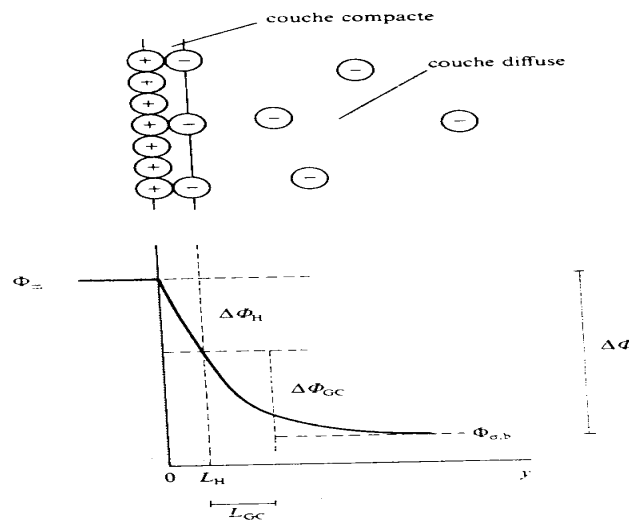


Fig N° I-13 :Modèle de Stern de la double couche

I-10-Vitesse des réactions de corrosion

I-10-1-Définitions électrochimique :

Electrode simple: lorsque une seule réaction d'électrode se produit à la surface dans un système métal-milieu.

Le potentiel au repos : En l'absence d'un courant externe, elle correspond au potentiel que prend spontanément une électrode .Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible, E_{rev} .

La surtension : c'est la différence entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'une réaction d'électrode $\eta = E - E_{rev}$ I-50

Une surtension positive ,indique qu'un courant anodique traverse l'interface ; négative, elle signifie un courant cathodique.

Electrode mixte : dans un système métal-milieu, le plus souvent , plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément.

Potentiel de corrosion : C'est le potentiel au repos d'une électrodes mixte qui subit une corrosion, Le potentiel de corrosion est une quantité cinétique , il dépend des

paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques, contrairement au potentiel réversible qui est une quantité thermodynamique.

La polarisation : La polarisation (ξ) exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion. Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique $\xi > 0$ ou cathodique $\xi < 0$. [3].

$$\xi = E - E_{\text{corr}} \quad \text{I-51}$$

Courbes de polarisation : Les courbes de la polarisation sont des courbes qui représentent la variation de la densité de courant mesurée d'une électrode en fonction de la tension. La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité du courant, selon la loi de Faraday. La densité du courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu. Selon la méthode employée, contrôle du potentiel ou contrôle du courant, on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique, $i=f(E)$, ou de polarisation galvanostatique, $E=f(i)$. [3].

La densité du courant : Elle est égale au courant mesuré i , divisé par la surface A de l'électrode de travail.

I-10-2-Etape limitante d'une réaction :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes. Leur vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente.

I-10-2-1-Réaction partielle cathodique :

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons. Dans certains cas, la réaction de transfert de charges à la interface électrode-électrolyte précède ou suit une réaction chimique, hétérogène à l'interface électrode-électrolyte homogène ou sein de la solution.

Des phénomènes de transport de masse ont donc généralement lieu avant, puis après les réactions de transfert de charges. Ils influencent la concentration des produits et des réactifs à l'interface. La couche de diffusion désigne une zone contiguë à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs, diffère de celle qui est au sein de l'électrolyte [2].

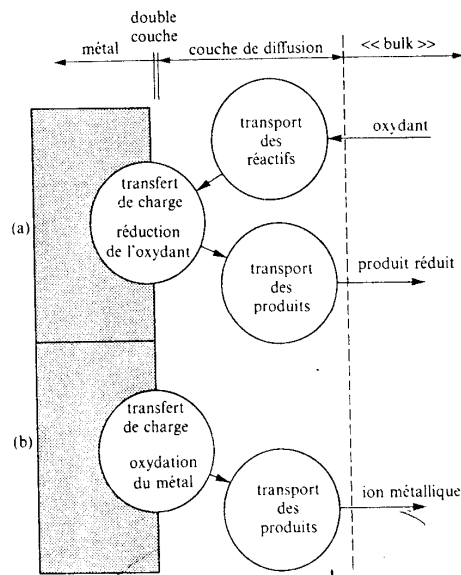
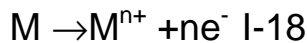


Fig N° I-14: Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.

I-10-2-2-Réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique implique également un transfert de charges à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution, sous forme d'ion hydraté ou complexé .Il diffuse ensuite dans l'électrolyte .Près d'une surface anodique, la concentration d'ions métallique engendrée par la dissolution dépasse normalement celle mesurée au sein de l'électrolyte .Lorsqu'elle franchit le seuil de saturation, des produits de réaction solides précipitent et forment un film poreux .Sous certaines conditions, on forme des films d'oxyde minces et compacts, appelés films passifs .Les propriétés de ceux-ci contrôlent alors la vitesse de corrosion[3].



I-10-2-3-Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode :

Pour qu'un métal se corrode, il est nécessaire qu'il existe en solution un constituant oxydant, dont le potentiel d'équilibre cathodique(E_c) de cette réaction est supérieur à celui de réaction anodique(E_a), donc : $E_c > E_a$,le potentiel d'équilibre de la réaction anodique est celui donné par la relation de Nernst :

$$E_a = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}]. \quad I-52$$

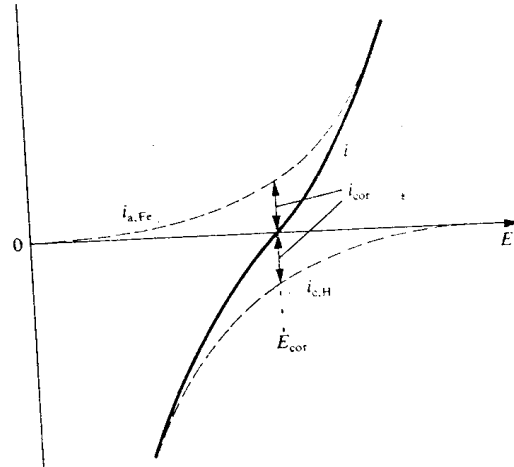


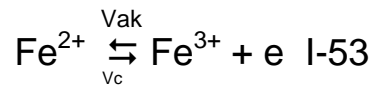
Fig N°I-15 :Représentation graphique des conditions nécessaires à la corrosion

I-10-2-Transfert de charges :

I-10-2-1-Equation de Butler-Volmer d'une électrode simple

Cette équation donne une relation entre le potentiel et la densité de courant, un modèle simple, basé sur la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques .

La réaction I-53 implique le transfert d'un électron entre l'ion Fe^{2+} et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.



D'après la loi de Faraday , la densité de courant à l'électrode ,i, est proportionnelle à la vitesse de réaction v ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$).Comme la réaction peut se dérouler dans les deux sens, la vitesse globale correspond à la différence entre l'ions Fe^{2+} , v_a et du réduction du Fe^{3+} , v_c .Les indices a et c signifient anodique et cathodique .En posant pour le nombre de charges n = 1,on obtient :

$$i = Fv =F (v_a - v_c) \quad I-54$$

Les vitesses v_a et v_c sont respectivement proportionnelles aux concentrations de Fe^{2+} et Fe^{3+} à la surface de l'électrode et elles suivent la loi d'Arrhenius:

$$v_a = K_a' c_{Fe^{2+},s} \exp (-\Delta G_a^*/RT) \quad I-55$$

$$v_c = K_c' c_{Fe^{3+},s} \exp (-\Delta G_c^*/RT) \quad I-56$$

K_a' et K_c' :sont de constantes $c_{Fe^{2+},s}$ et $c_{Fe^{3+},s}$: les concentrations de Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'interface électrode-électrolyte.

ΔG_a^* et ΔG_c^* : représentent les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

Selon la théorie des vitesses absolues :

$$K_a' = K_c' = v \frac{KT}{h} \quad \text{I-57}$$

où v désigne la probabilité d'une transition ($0 < v < 1$). Pour une réaction électrochimique, l'enthalpie libre d'activation dépend de la différence de potentiel à travers la double couche Δ / F . En supposant une variation linéaire de $\Delta G_a'$ et $\Delta G_c'$ avec $\Delta /$, les équations suivantes permettent d'exprimer les enthalpies libres d'activation :

$$\Delta G_a^* - \Delta G_{a,ch}^* - \alpha F \Delta / \quad \text{I-58}$$

$$\Delta G_c^* - \Delta G_{c,ch}^* + (1-\alpha) F \Delta / \quad \text{I-59}$$

α : coefficient de transfert de charges.

Pour obtenir l'équation de Butler-Volmer, on rassemble les termes qui ne dépendent pas du potentiel dans les constantes K_a'' et K_c'' :

$$K_a'' = K_a' \exp(-\Delta G_{a,ch}^* / RT) \quad \text{I-60}$$

$$K_c'' = K_c' \exp(-\Delta G_{c,ch}^* / RT) \quad \text{I-61}$$

Avec I-54 et I-55-56), cela donne;

$$v = K_a'' c_{Fe^{2+},s} \exp(\alpha F \Delta / RT) - K_c'' c_{Fe^{3+},s} \exp(-(1-\alpha) F \Delta / RT) \quad \text{I-62}$$

Or on a $E = \Delta / +$ constante, on la met dans l'expression précédente. On obtient :

$$v = K_a c_{Fe^{2+},s} \exp(\alpha F E / RT) - K_c c_{Fe^{3+},s} \exp(-(1-\alpha) F E / RT) \quad \text{I-63}$$

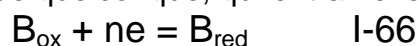
Les valeurs de K_a et K_c varient en fonction de l'électrode de référence choisie. La densité de courant, i , est la somme d'une densité de courant partiel anodique, i_a et d'une densité de courant partiel cathodique, i_c :

$$i = i_a + i_c \quad \text{I-64}$$

par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), la densité de courant cathodique négative ($i_c < 0$). Les relations I-54, I-63 et I-64 donnent I-65, l'équation de Butler-Volmer pour la réaction d'électrode $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$.

$$i = i_a + i_c = F K_a c_{Fe^{2+},s} \exp(\alpha F E / RT) - F K_c c_{Fe^{3+},s} \exp(-(1-\alpha) F E / RT) \quad \text{I-65}$$

Pour une réaction d'électrode quelconque, qui entraîne le transfert de n électrons,



on trouve par un raisonnement analogue :

$$i = i_a + i_c = nFK_a c_{red, s} \exp(\alpha nFE / RT) - nFK_c c_{ox, s} \exp(-(1-\alpha)nFE / RT) \quad I-66$$

Dans cette équation $c_{ox, s}$ et $c_{red, s}$ représentent respectivement la concentration de B_{ox} et B_{red} à la surface de l'électrode, l'expression I-66 correspond à l'équation de Butler-Volmer pour les réactions d'électrode du premier ordre, dont la vitesse est, par définition, proportionnelle à la concentration des réactifs[2].

I-10-2-1-1-Densité du courant d'échange

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles [2]:

$$E = E_{rev} : i = i_a + i_c = 0 \quad I-23$$

Par conséquent : $i_a(E_{rev}) = -i_c(E_{rev}) = i_0 \quad I-67$

à l'équilibre:

$$c_{red, s} = c_{red, b} \quad I-68$$

$$c_{ox, s} = c_{ox, b} \quad I-69$$

Les relations I-66 à I-70 donnent :

$$i_0 = nFK_a c_{red, s} \exp(\alpha nFE_{rev} / RT) - nFK_c c_{ox, s} \exp(-(1-\alpha)nFE_{rev} / RT) \quad I-70$$

i_0 : la densité de courant d'échange d'une réaction d'électrode.

On obtient encore une autre forme de l'équation de Butler-Volmer si on introduit la réaction I-70 dans I-66 :

$$i = i_0 c_{red, s} / c_{ox, s} \exp(\alpha nF(E - E_{rev}) / RT) - i_0 c_{ox, s} / c_{ox, b} \exp(-(1-\alpha)nF(E - E_{rev}) / RT) \quad I-71$$

I-10-2-1-2-Coefficients de Tafel

On peut introduire dans l'équation I-66 la surtension $\eta = E - E_{rev}$ et définir les coefficients de Tafel anodique,

$$\beta_a = RT / \alpha nF \quad I-72$$

et cathodique,

$$\beta_c = RT / (1-\alpha)nF \quad I-73$$

et ce qui donne:

$$i = i_0 c_{red, s} / c_{ox, s} \exp(\eta / \beta_a) - i_0 c_{ox, s} / c_{ox, b} \exp(-\eta / \beta_c) \quad I-74$$

si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte ($C_{red,s} = C_{ox,s} = C_{cos,b}$) la relation s'écrit :

$$i = i_0 \exp(\eta/\beta_a) - i_0 \exp(-\eta/\beta_c) \quad I-75$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer, elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par les transferts des charges à l'interface[2].

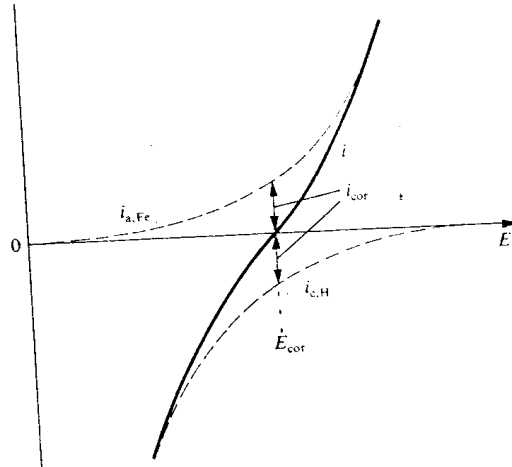


Figure N°I-16 :Densité de courant mesurée et densités de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de la corrosion.

Les coefficients de Tafel anodique et cathodique sont de quantités facilement mesurables :

$$\beta_a = dE/d \ln i_a \quad I-76$$

$$\beta_c = -dE/d \ln |i_c| \quad I-77$$

I-10-2-1-3-Droites de Tafel

On appelle domaine de Tafel anodique, le domaine potentiel qui correspond à $\eta/\beta_a \gg 1$.

L'expression du courant devient :

$$i = i_a = i_0 \exp(\eta/\beta_a) \quad I-78$$

Le logarithme donne:

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad I-79$$

donc:

$$\eta = a_a + b_a \log I \quad \text{I-80}$$

$$a_a = -2.303 \beta_a \ln i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

pour le domaine de Tafel cathodique où $\eta \ll B_c \ll 1$

l'expression de courant devient :

$$i = i_c = -i_0 \exp(-\eta/\beta_c) \quad \text{I-81}$$

Le logarithme donne:

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln |i| \quad \text{I-82}$$

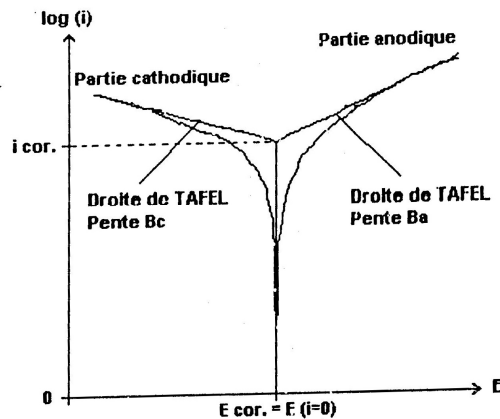
Ceci permet d'exprimer les constants de Tafel cathodiques a_c et b_c de l'équation de Tafel d'une réaction cathodique :

$$\eta = a_c + b_c \log |i| \quad \text{I-83}$$

$$a_c = 2.303 \beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

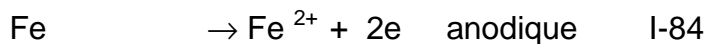
les équations de Tafel I-80 et I-83 décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer[2].

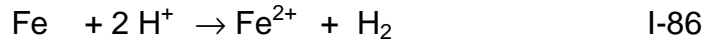


FigN°I-17 : Courbe de Tafel

I-10-2-2-Equation de Butler-Volmer d'une électrode mixte

La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration ($C_{i,s} = C_{i,t}$) .Deux réactions ont simultanément lieu [2]:





Si l'on branche le fer comme électrode de travail dans une cellule électrochimique, puis que l'on applique un potentiel, il résulte une densité de courant mesurable, dont la valeur, supposée uniforme, correspond la somme des densités de courants partiels, selon la formule suivante :

$$i = i_{\text{Fe}} + i_{\text{H}} = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,Fe}} + i_{\text{a,H}} + i_{\text{c,H}} \quad \text{I-87}$$

$i_{\text{c,Fe}}$ et $i_{\text{a,H}}$ s'avèrent généralement négligeables ($i_{\text{c,Fe}} \approx i_{\text{a,H}} \approx 0$)

ce qui permet de simplifier l'équation I-87

$$i = i_{\text{c,Fe}} + i_{\text{c,H}} \quad \text{I-88}$$

Si $E = E_{\text{cor}}$

Donc la densité de courant i est nulle.

$$i = i_{\text{a,Fe}}(E_{\text{cor}}) + i_{\text{c,H}}(E_{\text{cor}}) = 0 \quad \text{I-89}$$

Si le transfert de charges à l'interface métal-solution constitue l'étape limitante et, d'autre part, que la cinétique des deux réactions partielles sont indépendantes, la densité de courant partiel de chaque réaction obéit de Butler-Volmer :

$$i_{\text{Fe}} = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,Fe}} = i_{\text{a,Fe}} \exp(\eta_{\text{Fe}}/\beta_{\text{a,Fe}}) - i_{0,\text{Fe}} \exp(-\eta_{\text{Fe}}/\beta_{\text{c,Fe}}) \quad \text{I-90}$$

$$i_{\text{H}} = i_{\text{a,H}} + i_{\text{c,H}} = i_{\text{a,H}} \exp(\eta_{\text{H}}/\beta_{\text{a,H}}) - i_{0,\text{H}} \exp(-\eta_{\text{H}}/\beta_{\text{c,H}}) \quad \text{I-91}$$

Les surtensions η_{H} et η_{Fe} sont définies par :

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} \quad \text{I-92}$$

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} \quad \text{I-93}$$

Donc, la densité de courant de corrosion i_{cor} est égale:

$$i_{0,\text{Fe}} \exp(E_{\text{cor}} - E_{\text{rev,Fe}})/\beta_{\text{a,Fe}} = i_{0,\text{H}} \exp(E_{\text{cor}} - E_{\text{rev,H}})/\beta_{\text{c,Fe}} = i_{\text{cor}} \quad \text{I-94}$$

$$i_{\text{cor}} = i_{\text{a,Fe}}(E_{\text{cor}}) = i_{\text{c,H}}(E_{\text{cor}}) \quad \text{I-95}$$

Au potentiel de corrosion, la vitesse v_{cor} du fer vaut donc:

$$i_{\text{cor}} = i_{\text{a,Fe}}/2F = i_{\text{c,H}}/2F \quad \text{I-96}$$

afin de développer l'équation de Butler-Volmer de l'électrode mixte, on remplace les surtensions par la polarisation $\xi = E - E_{\text{cor}}$:

$$\eta_{Fe} = E - E_{rev,Fe} = \xi + (E_{cor} - E_{rev,Fe}) \quad I-97$$

$$\eta_H = E - E_{rev,H} = \xi + (E_{cor} - E_{rev,H}) \quad I-98$$

On obtient :

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = i_{cor} \exp(\xi/\beta_{a,Fe}) - i_{cor} \exp(-\xi/\beta_{c,H}) \quad I-99$$

I-10-2-3-Mesure de la vitesse de corrosion

Deux types d'essais servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquides :

- Les essais par immersion
- Les essais par électrochimie

I-10-2-3-1- Essais par immersion

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée : gravimétrie, analyse de la solution, mesure de la résistance ohmique d'un échantillon mince, mesure du volume de gaz consommés (O₂) ou produits (H₂).

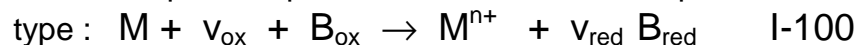
I-10-2-3-2-Essais électrochimiques

Les essais électrochimiques donnent des informations rapides sur les mécanismes réactionnels et la vitesse de la corrosion uniforme même dans des milieux peu corrosifs, les essais par immersion n'ont pas ces avantages. Dans les cas contrôlés par des réactions de transfert de charges, on distingue deux méthodes expérimentales :

- L'extrapolation des droites de Tafel,
- La mesure de la résistance de polarisation,

I-10-2-3-2-a-L'extrapolation des droites de Tafel

Pour un système ne comportant qu'une seule réaction anodique et cathodique, du



Où M désigne un métal et B_{ox} un oxydant, l'équation de Butler-Volmer s'écrit :

$$I = I_{cor} \exp(\xi/\beta_{a,M}) - I_{cor} \exp(-\xi/\beta_{c,B}) \quad I-101$$

Le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique, si la polarisation dépasse, en valeur absolue 50 à 100 mV.

Donc un des deux termes logarithmiques devient négligeable, par exemple la région de Tafel cathodique correspond à l'équation suivante :

$$I = -I_{cor} \exp(-\xi/\beta_{c,B}) \quad I-102$$

Au potentiel de corrosion $\xi = 0$ donc $I = I_{cor}$ la vitesse de corrosion est :

$$v_{\text{cor}} = i_{\text{cor}}/nFA \quad \text{I-103}$$

• **Condition d'application de la méthode :**

Pour appliquer parfaitement cette méthode, dans les corrosives, certaines conditions sont à vérifier.

- Corrosion uniforme du métal,
- Produits de corrosion sous forme d'ions dissous,
- Mécanisme réactionnel indépendant du potentiel,
- Absence d'effets dû au transport de masse,
- Effets ohmiques négligeables,

Les deux premières conditions forment une des hypothèses fondamentales de la théorie exposée .Les trois dernières posent parfois des problèmes pratiques.

On mesure la vitesse de corrosion par une extrapolation des droites de Tafel surtout dans des essais de laboratoire, en milieu acide .Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude d'inhibiteurs.

I-10-2-3-2-b-Mesure de la résistance de polarisation

Cette technique évite certaines difficultés, liées à la méthode précédente, tel que :

- L'influence des chutes ohmiques
- Phénomènes de transport

La résistance de polarisation $r_{(E)}$ d'une électrode, définie par l'équation :

$$r_{(E)} = \frac{dE}{di} \Big|_E \quad (\Omega m^2) \quad \text{I-104}$$

La relation de Bulter-Volmer n'est pas linéaire donc, $r_{(E)}$ dépend du potentiel, la résistance de polarisation au potentiel de corrosion, r_{cor} , vaut:

$$r_{(\text{cor})} = \frac{dE}{di} \Big|_{E_{\text{cor}}} = \frac{d\xi}{di} \Big|_{E_{\text{cor}}} \quad (\Omega m^2) \quad \text{I-105}$$

Pour une réaction de corrosion contrôlée par le transfert de charges, $\xi = 0$, après division par la surface A, en dérivant l'équation de Bulter-Volmer 30 on obtient :

$$\frac{1}{A} \frac{di}{d\xi} = \frac{di}{d\xi} = \frac{i_{\text{cor}}}{\beta_{a,M}} \exp(\xi / \beta_{a,M}) + \frac{i_{\text{cor}}}{\beta_{c,B}} \exp(-\xi / \beta_{a,B}) \quad \text{I-106}$$

$$r_{\text{cor}} = (1/i_{\text{cor}}) \beta_{a,M} \beta_{c,B} / (\beta_{a,M} + \beta_{c,B}) \quad \text{I-107}$$

Si on connaît les coefficients de Tafel , une mesure de la résistance de polarisation au potentiel de corrosion permet de déterminer i_{cor} .

Afin d'obtenir une valeur correcte de i_{cor} à partir de la résistance de polarisation, il faut prendre des mesures en régime stationnaire, non perturbées par des chutes ohmiques ; en présence de cette dernière, on mesure généralement une résistance de polarisation apparente r_{ap} .

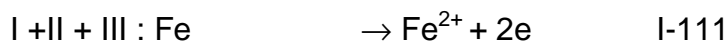
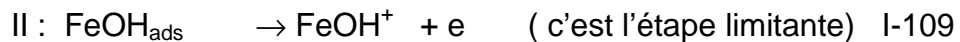
I-11-Etude expérimentale des réaction de corrosion :

I-11-1-Mécanismes de la dissolution du fer :

En milieu faiblement acide, la dissolution du fer dépend du pH. Pour expliquer l'origine de ce phénomène, les modèles de Bockris et Heusler sont les plus connus[3].

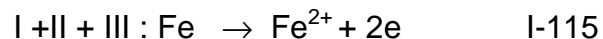
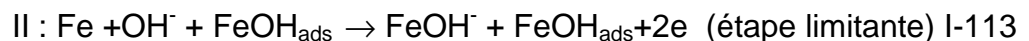
a-Mécanisme de Bockris :

Ce mécanisme précise une dissolution du fer en trois étapes, dont la deuxième est limitante :



b-Mécanisme de Heusler:

Le mécanisme de Heusler est constitué également en trois étapes, dont la deuxième est limitante.



Ce mécanisme admet un transfert simultané de deux électrons dans l'étape limitante, sur des sites catalytiques formés dans la première étape. Ces sites catalytiques formés correspondent à l'espèce $FeOH_{ads}$. Physiquement, il s'agirait de positions de demi-cristal, dont le nombre initial dépend du potentiel de la première étape. Une telle position est régénérée lorsqu'un atome de fer la quitte sous forme d'ion hydraté de $FeOH^+$. De ce fait, la deuxième étape n'affecte pas le nombre de sites catalytiques. La concentration de sites catalytiques restant constante, la première étape ne contribue pas au courant en régime stationnaire. Enfin la troisième étape indique que les ions dissous $FeOH^+$ et Fe^{2+} sont en équilibre.

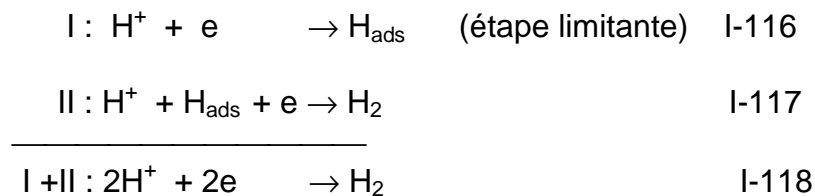
La participation de l'ion OH^- à la réaction de transfert de charges constitue une particularité commune aux deux mécanismes décrits. Il en résulte les produits intermédiaires FeOH^+ et FeOH_{ads} , ainsi qu'une dépendance de la vitesse de dissolution vis-à-vis du pH.

Mécanisme de réduction du proton :

La réaction de transfert de charges à l'interface métal-électrolyte comprend deux étapes. Dans la première, un proton se réduit en un atome d'hydrogène adsorbé (réaction de Volmer). Dans la seconde, une molécule d'hydrogène H_2 se forme ; soit par réaction chimique entre deux atomes adsorbés (réaction de Tafel), soit par réaction électrochimique entre un atome d'hydrogène adsorbé et un proton (réaction de Heyrovsky).

a- Mécanisme de Volmer-Heyrovsky :

D'après ce mécanisme, la formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :

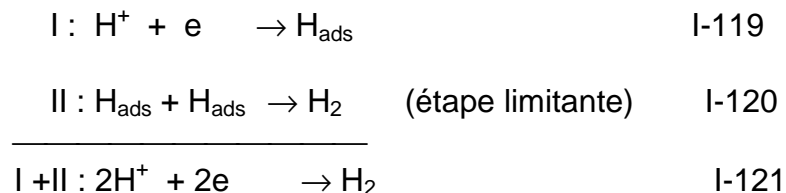


La deuxième étape désigne une réaction de charges, où l'atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un proton et un électron fourni par l'électrode. La vitesse de la réaction partielle anodique est proportionnelle à la quantité d'hydrogène adsorbé, qui représente la fraction des sites occupés par l'hydrogène.

Par contre, la vitesse de la réaction partielle cathodique est proportionnelle à la fraction des sites non occupés.

b-Mécanisme de Volmer –Tafel :

Ce mécanisme diffère du précédent par la deuxième étape, qui est une réaction limitante chimique et non pas électrochimique :



Si la première étape limitait la vitesse de réaction, le coefficient de Tafel cathodique, contrairement au coefficient anodique, serait identique à celui de mécanisme de Volmer-Heyrovsky.

I-11-2-Méthodes électrochimiques transitoires

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux, elle permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. En particulier la méthode d'impédance, permet de déterminer aussi la vitesse de la corrosion. Ces méthodes consistent à imposer une variation de potentiel ou de courant, puis à étudier la réponse du système.

I-11-2-1-Méthode d'impulsion potentiostatique

Cette méthode s'avère particulièrement utile pour identifier les phénomènes de transport dans l'électrolyte, ou pour étudier la croissance d'un film passif, si on applique à l'électrode un saut de potentiel et l'on mesure la variation de courant en fonction du temps $I=f(t)$.

I-11-2-2-Méthode d'impulsion galvanostatique

On applique un saut de courant et l'on mesure la variation du potentiel en fonction du temps $E=f(t)$. La forme de la courbe obtenue dépend essentiellement de trois facteurs :

- Le transport de masse,
- La capacité de la double couche,
- La résistance ohmique dans l'électrolyte,

Cette méthode permet de mesurer la capacité de la double couche et les chutes ohmiques dans l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

I-11-2-3-Voltamétrie

La voltamétrie consiste à balayer une gamme de potentiel avec une vitesse constante.

$$E_{(t)} = E_{(t=0)} + \lambda t \quad \text{I-122}$$

Le courant mesuré dépend de la vitesse de balayage: $I=f(r, \lambda)$. La courbe expérimentale $I=f(E, \lambda)$ s'appelle voltamogramme. En voltamétrie, on distingue deux modes opératoires :

a- la voltamétrie simple

la voltamétrie simple consiste à balayer une plage de potentiel dans un sens unique, il s'agit, de comprendre l'influence du transport de masse sur la fonction $I=f(E, \lambda)$ dans un système à convection forcée.

$$\tau_v^* = DRT/\delta^2 nF\lambda \quad \text{I-123}$$

D : coefficient de diffusion

λ : épaisseur de la couche de diffusion non stationnaire

On distingue deux cas limites, selon la valeur de τ_v^* :

$\tau_v^* \gg 1$, régime de diffusion stationnaire

$\tau_v^* \ll 1$, régime de diffusion non stationnaire

b- la voltamétrie cyclique

Elle consiste à balayer une plage de potentiel dans les deux sens, si on applique des balayages multiples aller-retour répétitifs avec une vitesse relativement élevée, de un à plusieurs volts par seconde. Cette rapidité permet d'améliorer la reproductibilité des résultats en diminuant les floculation dues à des contaminations, car chaque cycle d'oxydation et de réduction nettoie la surface de l'électrode.

La voltamétrie cyclique à balayages multiples permet surtout d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires.

I-11-2-4-Méthode d'impédance

Parmi les différentes méthodes transitoires, la méthodes d'impédance est la plus utilisée en corrosion on l'applique pour :

- l'étude de mécanisme réactionnels,
- la caractérisation de couches superficielles,
- la mesure de la vitesse de corrosion uniforme,

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer le potentiel.

Une modulation sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E = E - E_{st}$ est superposée au potentiel stationnaire E_{st} d'une électrode.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{I-124}$$

$|\Delta E|$: désigne l'amplitude, ne doit pas dépasser environ 10 mv

$\omega = 2\pi f$: la pulsation en rad/s

f : désigne la fréquence

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique. Aujourd'hui, on utilise le plus souvent un analyseur de fonction de transfert (TFA): Les trois éléments figurent normalement dans un circuit électrique :

- la résistance R,
- la capacité C,
- l'inductance L,

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Les équations du modèle permettent de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et expérimentales confirme ou infirme un modèle. Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité C et d'une résistance R_t , branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface

électrode-solution, si un courant passe, il faut ajouter une résistance ohmique R_{Ω} en série, Z_c représente l'impédance de la double couche :

$$Z_c = j/\omega C \quad \text{I-125}$$

$$Z = R_{\Omega} + Z_c R_t / (Z_c + R_t) \quad \text{I-126}$$

Dans un circuit équivalent plus réaliste , il comporte toujours la résistance ohmique R_{Ω} et la capacité de la double couche C , la résistance de transfert remplacée par l'impédance faradique Z_F , composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel, lorsque des phénomènes de transport interviennent , on sépare l'impédance faradique en deux termes :

$$Z_F = Z_t + Z_d \quad \text{I-150}$$

Z_t :représente l'impédance cinétique en l'absence de surtension de concentration,
 Z_d :représente l'impédance de diffusion dépend des phénomènes de transport ,
 S'il n'y a pas de convection, on donne à l'impédance le nom de Warburg Z_w , et dans le contraire , celui d'impédance de Nernst Z_N .

Le diagramme de Nyquist comporte deux domaines distincts : aux fréquences élevées, un demi-cycle démontre que la résistance de transfert dicte l'impédance, alors qu'aux basses fréquences, les phénomènes liés à la diffusion dominant et l'on observe une impédance de Warburg.

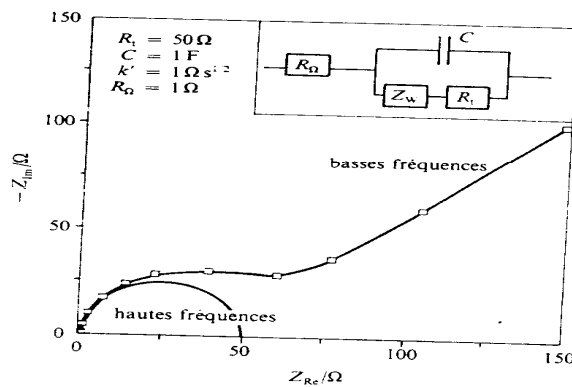


Fig N° I-18 :Diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles, calculée pour les valeurs indiquées des différents éléments passifs.

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification .En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet jusqu'à sa réalisation .Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus , la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation[2].

la lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

II-1-Prévention par forme adaptée des pièces :

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur peut diminuer les risques de corrosion, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante[2,30].

II-2-Protection par un choix judicieux des matériaux :

Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres du choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant .Le constructeur doit également prendre en considération[3], par exemple en présence de H₂S, il est recommandé d'utiliser des aciers ayant une dureté Rockwell C inférieure ou égale à 22, il faut éviter d'associer des métaux ayant un potentiel différent dans le milieu considéré[14].

II-3-Protection par revêtements :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement . les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative .On les utilise aussi comme protection contre l'usure[2].

II-4-Protection par inhibiteur :

II-4-1-Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute à très faible dose au milieu agressif, diminuant ou annulant son agressivité sans modifier de manière notable les autres propriétés de milieu [2][14].

II-4-2-Degré d'inhibition :

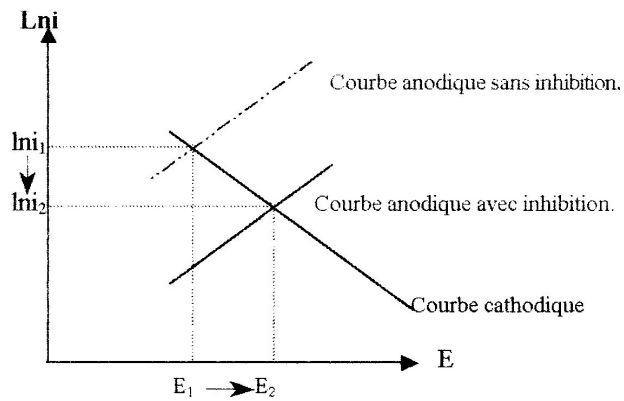
Le degré d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence inhibiteur .Il dépend , entre autres, de la concentration de l'inhibiteur [31]:

$$R_i = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad \text{II-1}$$

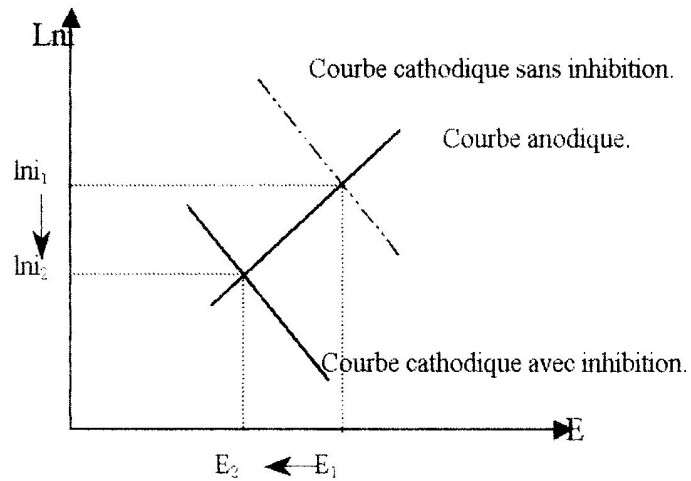
où

v_0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur

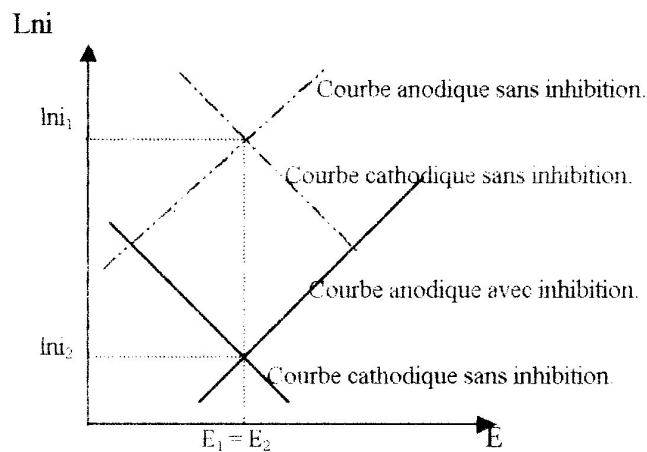
v : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur



a-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur anodique



b-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur cathodique



c-Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur mixte

Fig II.1 : diagramme d'Evans montrant le déplacement de potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique(b) et mixte (c).

II-4-2-Classements des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par domaine d'application,
- réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel,

II-4-2-1-Domainses d'application :

Selon leur domaine d'application, on classe les inhibiteurs de corrosion :

- En milieu aqueux : On distingue les inhibiteurs pour milieux acides qui sont, employés entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on l'ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour un milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

- En milieu organique : Les lubrifiants pour moteurs et l'essence, souvent contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion, généralement les inhibiteurs sont utilisées à de grandes quantités.

- Les inhibiteurs pour phase gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc... Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, par exemple les amines s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique[2].

II-4-2-2-Influence sur les réactions électrochimiques partielles :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon la vitesse des réactions électrochimiques :

- **Les inhibiteurs anodiques :**

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [2].

Ces produits vont filmer les anodes, essentiellement en réagissant avec le fer émis à l'anode, le produit de la réaction inhibiteur/ Fe^{++} sous forme d'un dépôt colmate l'anode. Ces produits ne sont pas utilisés dans le pétrole, puisque il faut que l'ensemble de l'anode soit totalement colmatée. Sinon, les phénomènes de corrosion étant, dans nos milieux sous contrôle cathodique, on aura simplement réduit la surface d'attaque sans diminuer l'intensité de corrosion. Cela veut dire qu'on attaquera une surface moindre mais beaucoup plus vite[3].

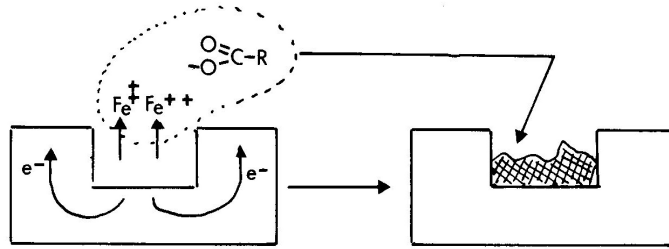


Fig II-2: Inhibiteur anodique

- **Les inhibiteurs cathodiques :**

Un inhibiteur cathodique, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [2].

Ces produits ayant, par leur tendance ionique, une affinité pour les électrons vont filmer les zones cathodiques .Ils sont constituées d'un site actif électrophile qui s'adsorbe et d'un radical généralement hydrocarboné lypophile .La présence de ce radical constitue le film protecteur qui peut être souvent renforcé par de l'huile du fait du caractère lypophile du radical.

Ces produits ne sont jamais dangereux d'où leur utilisation en milieu pétrolier. L'adsorption à la cathode présente l'avantage de réduire l'intensité d'attaque quel que soit le pouvoir couvrant de l'inhibiteur [3].

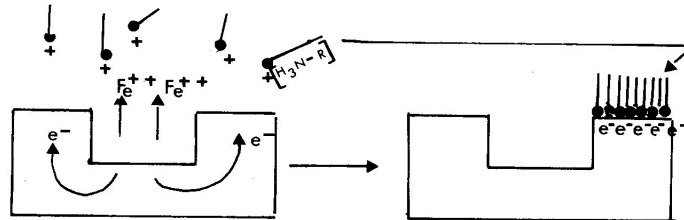


Fig II-3: Inhibiteur cathodique

- **Les inhibiteurs mixte :**

Elle diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

II-4-2-3-Mécanismes d'inhibition :

Selon le mécanisme réactionnel, on distingue différents modes inhibition :

Par adsorption :

La corrosion peut se ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal .Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption .Ces mécanismes sont particulièrement importants en milieu acide[2].

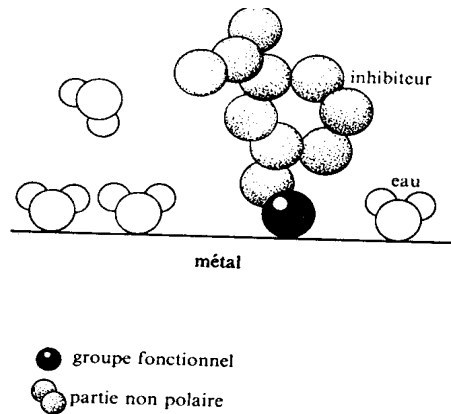


Fig II-4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Par passivation :

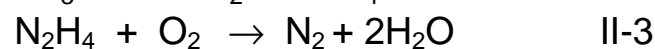
Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion .Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas .Parmi les inhibiteur oxydants, on trouve notamment les chromates CrO_4^{2-} et les nitrites NO_2^- ,les molybdates MoO_4^{2-} et les nitrates NO_3^- ,agissant de la même façon mais sont moins efficaces[2]..

Par précipitation :

Ce sont des inhibiteurs qui provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles .Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. Les polyphosphates $(\text{NaPO}_3)_n$ et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibition[2]..

Par l'élimination de l'agent corrosif :

Cette inhibition n'est applicable que dans des systèmes fermés .Elles se pratique notamment dans les circuits d'eau chaudes fermés 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[2]..



II-4-3-Inhibition en milieu acide:

Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchés .Ils s'adsorbent à la surface du métal en ralentissant ainsi la corrosion . Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration[2]..

Les inhibiteurs organiques utilisés comme inhibiteur 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, tel-NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH(hydroxyle),-COOH (carboxyle),-PO₃ (phosphate) et leurs dérivés.

Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, mais il s'applique à tous les inhibiteurs organiques, par exemple, le triméthylène-diamine est un inhibiteur pour phase gazeuse, alors que le benzoate de sodium et les organophosphates sont destinés aux solutions neutres[2]..

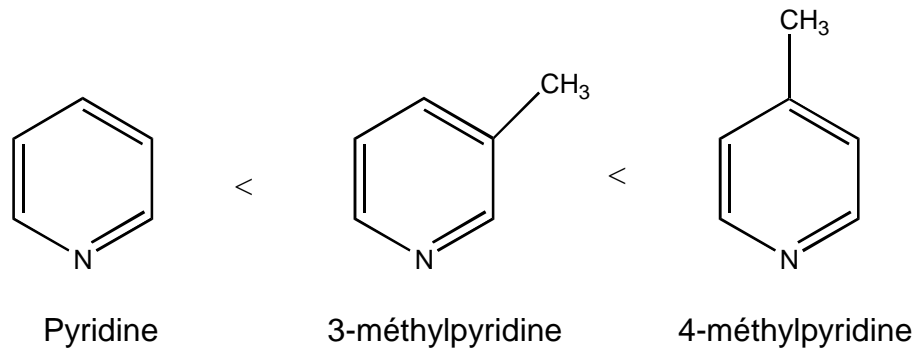
L'inhibition en milieu acide n'est pas toujours due à un blocage partiel de la surface par un inhibiteur adsorbé .Parfois, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution .Les complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles .Dans certains cas, des liaisons carbone-carbone non saturées des complexes subissent des réactions de polymérisation qui rendent les couches plus compactes ,la dissolution du métal est ainsi ralentie[2]..

Influence de la densité d'électrons

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur .Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces fonctionnels .Elle augmente donc dans l'ordre[32]. [33]..



La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons .En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule pyridine, des groupes méthyles, -CH₃, on augmente la densité des électrons sur l'azote, facilitant une liaison avec le métal .En effet, le groupe méthyle repousse les électrons(groupe nucléophile).Le rendement d'inhibition des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant[32]..



Par contre, Si l'on remplace dans les molécules ci-dessus les groupes méthyles par des substituants électrophiles qui attirent les électrons, tel que $-Cl$, les rendement d'inhibition diminue.

De même, les groupes nucléophiles et électrophiles influencent l'efficacité d'inhibition du benzonitrile C_6H_5-CN . La figure II.5 représente la vitesse de corrosion du fer dans une solution $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C , en présence de différents dérivés du benzonitrile. Le paramètre σ (constante de Hammett), représenté sur l'abscisse, exprime la densité d'électrons sur le groupes $-CN$; une valeur positive élevée de σ correspond à une basse densité d'électrons. Celle-ci varie en fonction des groupes substitutionnels attachés. Les résultats indiquent une corrélation de type semi-logarithmique entre la vitesse de corrosion et le paramètre σ .

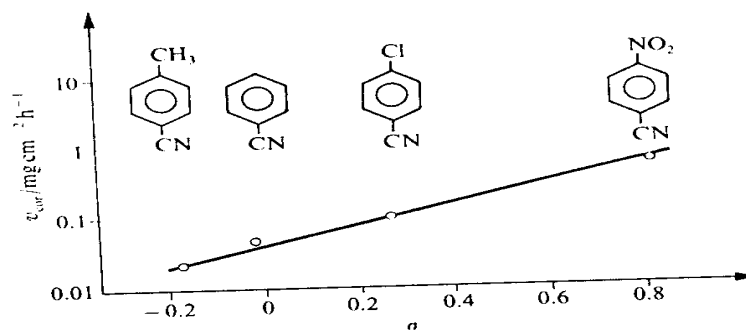


Fig II-5: Variation de la vitesse de corrosion du fer dans $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ en fonction du paramètre σ , qui caractérise la densité d'électrons sur le groupe fonctionnel $-CN$ des inhibiteurs (dérivés du benzonitrile) montrés sur la figure.

II-4-4- 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 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, tels les benzoates, tartarates ou salicylates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction.

II-5-Protection par bactéricides :

Les bactéricides sont des produits chargés de tuer les bactéries .L'adsorption du bactéricide par les bactéries, bloque le processus du métabolisme bactérien à un niveau bien spécifique (une enzyme).après un temps de contact de quelques heures, la bactérie meurt .D'où la nécessité de laisser un temps de contact suffisant pour détecter s'il y a ou non efficacité du produits.

II-6-Protection électrochimiques :

La protection cathodique et anodique essaient toutes deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe [34].

II-5-1- Protection cathodique :

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable[2].

II-5-2- protection anodique :

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{cor} < E_p$.une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif[2].

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU D'ACIDE SULFURIQUE A 10%

Le composé 1A avec une concentration de 10 ppm nous donne une efficacité de 75.03% ; .si la concentration dépasse 20 ppm l'efficacité diminue et l'efficacité sera moindre , l'utilisation est alors incontrôlable .

L'introduction du groupe $-\text{NO}_2$ à la position para au composé 1A nous donnera un composé 2A, qui influe négativement par ordre décroissant sur l'efficacité d'inhibition.

L'introduction du groupe Ph-NH_2 à la position para au composé 1A nous donnera un composé 3A, qui diminue l'efficacité d'inhibition, mais stabilise le taux d'inhibition à un minimum de 22.34%.

En substituant l'atome d'hydrogène du groupe NH_2 du composé 1A par le groupe $-\text{COCH}_3$, nous obtenons le composé 1B ; ainsi ce groupe influe négativement sur les taux d'inhibition de sorte qu'ils n'ont pu dépasser 30.42% et perd de son caractère d'inhibition jusqu'à devenir nul .

L'introduction du groupe $-\text{NO}_2$ à la position para au composé 1B nous donnera un composé 2B dont l'efficacité est plus mauvaise que celle du composé 1B , mais dont les taux d'inhibition sont plus ou moins stables avec une valeur maximale de 22.17%.

En substituant l'atome d'hydrogène du groupe $-\text{NH}_2$ du composé 1A par le groupe $-\text{NH}_2$, nous obtenons le composé 1C ; ainsi ce groupe aura une influence légère et négative sur la valeur optimale d'inhibition , mais dans l'ensemble , ce composé est plus stable que le composé 1A et son efficacité et sa stabilité d'inhibition sont meilleures que le groupe $-\text{COCH}_3$ du composé 1B.

L'introduction de deux groupes de $-\text{NO}_2$ à la position para et méta du composé 1C nous donnera un composé 2C . Ces groupes augmentent le taux d'inhibition de la concentration de 30 ppm en améliorant la stabilité d'inhibition ,mais diminuant légèrement les autres taux.

En substituant l'atome d'hydrogène du groupe NH₂ du composé 1C par le groupe -Ph , nous obtenons le composé 3C ; ainsi ce groupe aura influé positivement sur la valeur optimale d'inhibition qui est devenue 71.30% , mais aura perturbé sérieusement la stabilité d'inhibition.

En substituant l'atome d'hydrogène du groupe NH₂ du composé 1C par le groupe NH-CO-NH-NH-Ph , nous obtenons le composé 4C .Ce groupe influe très positivement sur la valeur optimale d'inhibition qui a atteint un top 94.91% , sans descendre sous les 50,92% pour des concentrations supérieures à 20 ppm.

Les meilleurs résultats nous sont donnés par le composé 4C avec un taux d'inhibition de 94.91%, à une concentration de 20 ppm.

Classement d'après le taux d'inhibition :

4C > 1A > 3C > 1C > 2C > 3A > 2A > 1B > 2B
 94.91>75.03>71.30>61.72>58.55>55.86>52.49>30.42>22.17

Classement d'après la stabilité du taux d'inhibition :

4C > 3A > 1C > 2C > 2B > 2A > 1A > 3C > 1B

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU PEU ACIDE D'UN pH VARIANT ENTRE 5.5 à 6.5

Le composé 1A nous donne de bons résultats d'inhibition sauf à une concentration de 20 ppm où le taux est assez bas : 26.19% . A partir de la concentration de 30 ppm , les taux d'inhibition sont devenus stables sans descendre moins de 66.66%.

Le composé 2A nous donne de bons résultats d'inhibition aux concentrations de 20 ppm à 40 ppm . Le taux optimal a baissé par rapport au composé 1A,.

Comparativement aux deux précédents composés 1A et 2 A, le composé 3A nous donne de mauvais résultats d'inhibition sauf à une concentration de 50 ppm où le taux est de 51.59 %.Cela est du aux difficultés de dissolution de notre composé dans le milieu peu acide.

Le composé 1B donne des résultats d'inhibition assez bons aux concentrations de 10 ppm et 20 ppm .Le taux optimal d'inhibition a diminué par rapport à celui du composé 1A. A la concentration de 50 ppm , il perd tout effet.

Le composé 2B au point de vue stabilité d'inhibition est meilleur que les composés 1A et 1B mais le taux d'inhibition optimal diminue légèrement par rapport à 1A.

Les seules différences notables entre les deux composés 1A et 1C, se situent au niveau du taux maximum qui a diminué légèrement et le taux minimum qui a augmenté quelque peu .

Les deux groupes NO_2 introduits à la position para et méta au phenyl hydrazine ont perturbé totalement la stabilité d'inhibition du composé 2C, avec une diminution remarquable des taux d'inhibition surtout à la concentration de 20 ppm, et ceci par rapport au composé 1C.

Au point de vue stabilité d'inhibition et degré d'inhibition le composé 3C est nettement meilleur que le composé 1C, avec un taux d'inhibition très élevé de 87.30 %.

Le composé 4C nous donne de résultats d'inhibition moyens à faibles mais plus au moins stables , par rapport au composé 1C.

Les meilleurs résultats nous sont donnés par le composé 3C avec un taux d'inhibition de 87.30%, à une concentration de 20 ppm.

Classement d'après le taux d'inhibition :

3C > 1A > 1C > 1B > 2B > 2A > 2C > 4C > 3A

87.30>83.33>81.75>73.80>71.43>67.46>57.14>56.35>51.59

Classement d'après la stabilité du taux d'inhibition :

3C > 2B > 2A > 4C > 1A > 1C > 3A > 2C > 1B

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU INDUSTRIEL

Le composé 1A nous donne d'excellents résultats d'inhibition avec un taux maximum de 98.29% à la concentration de 30 ppm . Quant à la stabilité , elle est remarquable.

Le composé 2A donne des résultats d'inhibition presque similaires mais le taux optimal diminue légèrement par rapport au composé 1A.

Le composé 3A donne des résultats d'inhibition meilleurs que ceux des deux précédents composés à l'exception du taux maximum qui a diminué très faiblement de 98.29% à 97.53%.

Le taux minimum d'inhibition du composé 1B a augmenté jusqu'à 84.06% au lieu de 77.42% dans le composé 1A , par contre l'efficacité diminue légèrement.

Malgré un taux optimal d'inhibition acceptable de 86.53% à une concentration de 30 ppm du composé 2B , tous les autres taux ont chuté par rapport à ceux du composé 1B. notre composé est turbide.

Les seules différences notables entre les deux composés 1C et 1A, se situent au niveau des taux maximum et minimum qui ont diminué légèrement en gardant une parfaite stabilité des taux d'inhibition.

La stabilité des taux d'inhibition du composé 2C devient plus stable entre 10 ppm et 40 ppm de concentration , les taux maximum et minimum qui ont encore légèrement diminué par rapport aux composés 1A et 1C.

Le composé 3C nous donne taux d'inhibition très élevés et une stabilité parfaite ;avec un taux maximum de 97.91% au lieu de 97.72% et un taux minimum de 89.18% au lieu de 76.66% dans le composé 1C.

Le taux d'inhibition du composé 4C est bon malgré sa faible dissolution dans le milieu industriel qui influe négativement sur le degré d'inhibition, comparativement avec le composé 1C.

Les meilleurs résultats nous sont donnés par le composé 1A avec un taux d'inhibition de 98.29%, à une concentration de 30 ppm.

Classement d'après le taux d'inhibition :

1A > 3C > 1C > 3A > 2A > 2C > 4C > 1B > 2B

98.29>97.91>97.72>97.53>97.31>93.95>92.98>92.41>86.51

Classement d'après la stabilité du taux d'inhibition :

3C > 3A > 4C > 1B > 1A > 2A > 2C > 1C > 2B

III-I -INTRODUCTION

Notre étude est basée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L Grade B par des anilines substituées dans trois milieux différents.

1-Milieu 10% Acide sulfurique

2-Milieu peu acide pH 5.5 à 6.5

3-Milieu Industriel

Ce travail à été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental de type potentiostat -Galvanostat modèle PGP 201, marque Volta Lab , par la méthode de l'électrochimie analytique des solutions , qui consiste au balayage du potentiel imposé à une électrode de travail par rapport à une électrode de référence et à la mesure du courant échangé entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (contre électrode) par la réduction ou l'oxydation à la surface de l' électrode de travail .

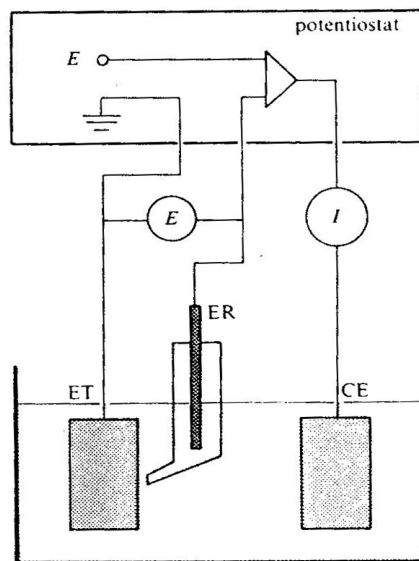


Fig N°III-1 :Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique
 ET :électrode de travail, ER :électrode de référence, CE :contre -électrode.

III-2- CARACTERISTIQUES TECHNIQUE

III-2-1-Electrode de travail :

C'est une électrode en acier de type API 5L ayant une teneur en carbone de 0.20% de la masse totale .Cette électrode à été choisie parmi les nuances les plus employées dans la fabrication des pièces mécaniques et des pipe-lines .Notre échantillon de forme cylindrique de 1 cm² de section dont la composition en éléments figure dans le tableau III-1.

Elément	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Fe
% masse	0.20	0.69	0.25	0.016	0.013	0.02	0.02	0.02	0.09	0.01	98.08

Tableau III-1 :Composition chimique de l'acier API 5L Grade B

III-2-2 -Electrode de référence (ECS) :

C'est une électrode au calomel saturée en KCl, constituée par le système Hg/Hg₂ Cl₂/KCl. Cette électrode dite (ECS) est impolarisable, ayant un potentiel constant, elle est située à + 241 mV par rapport à de l'électrode normale de l'hydrogène (ENH).

$$E_{(ECS)} = E_{(ENH)} + 241 \text{ mV}$$

III-2-3 :Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE) :

C'est une électrode en platine de 1 cm² de section.

III-2-3- Cellule de mesure :

C'est une cellule thermostatique en verre pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 500 ml , munie d'un robinet de vidange et de six trous rodés permettant de disposer les électrodes et d'introduire la solution corrosive ou toute autre objet plus facilement .

III.3- CONDITIONS EXPERIMENTALES

III-3-1- Préparation de l'électrode de travail

La préparation de l'électrode se fait en trois étapes :

-Le découpage doit se faire à froid afin d'éviter toute altération de la structure de l'acier et de forme cylindrique de 1 cm² de section , à une hauteur égale à l'épaisseur de l'acier.

Le polissage de l'électrode à l'aide de papier abrasif à finesse de 100,200,400, 600,800,1000 et en fin de 4000 sous un jet d'eau jusqu'à obtenir une surface polie et miroitante afin de nous donner des résultats reproductibles.

- L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé à l'aide de l'acétone ,en fin rincé à l'eau distillée, puis séché à l'air pulsé avant de l'introduire directement dans la cellule de mesure.

III-3-2-Solution corrosive

La solution corrosive choisie est :

1-Milieu 10% Acide sulfurique

2-Milieu peu acide pH5.5 à 6.5

3-Milieu Industriel

III-3-3 -Choix de la vitesse de balayage

Après plusieurs essais et d'après les études différentes, nous avons choisis une vitesse de 30 mV/min , ce qui permet de donner de bons résultats reproductibles.

III-3-4 -Vitesse d'agitation

Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution et éviter les réactions secondaires .

III-3-5 Durée de l'expérience

Le choix de cette durée se fait en fonction du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel libre plus le temps qu'il faut pour obtenir $i = f(E)$

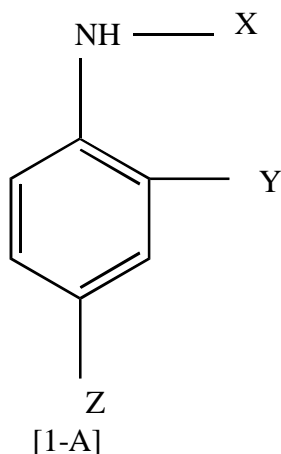
III-3-6- Courbes de polarisation

- 1- Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à (-800 mV jusqu'à -100 mV).
- 2- Courbes de Tafel

Pour le tracé des courbes de Tafel, on ne prend en considération que le domaine de linéarité des branches cathodiques et anodiques des courbes $E=\log(I)$.

III-3-7- Inhibiteurs

Les inhibiteurs utilisées sont des dérivées d'anilines dont la formule générale est représentée par [1-A] .



Les anilines substituées sont sous les formes suivantes :

1) Aniline (1A)	X = H ,	Y = H ,	Z = H
2) Para nitroaniline (2A)	X = H ,	Y = H ,	Z = NO ₂
3) 4,4' Diphenyl diamine (3A)	X = H ,	Y = H ,	Z = NH ₂ -Ph
4) Acétanilide (1B)	X = COCH ₃ ,	Y = H ,	Z = H
5) Para nitroacétanilide (2B)	X = COCH ₃ ,	Y = H ,	Z = NO ₂
6) Phenyl Hydrazine (1C)	X = NH ₂ ,	Y = H ,	Z = H
7) 2,4 Di-Nitrophenyl hydrazine (2C)	X = NH ₂ ,	Y = NO ₂ ,	Z = NO ₂
8) Diphenyl amine (3C)	X = Ph ,	Y = H ,	Z = H
9) 1,5 Diphenylcarbazine (4C)	X= NH-CO-NH-NH-Ph ,	Y = H ,	Z = H

III-3-8-Synthèse des composés:**III-3-8-1-Synthèse de l'acétanilide (1B):**

Dissoudre (5g,0.054 mole) d'aniline dans un erlenmeyer contenant 140 cm³ d'eau distillée et 4.5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Agiter jusqu'à dissolution. Ajouter à cette solution lentement 6.3 ml d'anhydride acétique sous une bonne agitation (baguette de verre), puis verser d'un seul coup une solution d'acétate de sodium (5.3 g ,0.069 mole) dans 30 ml d'eau distillée. Agiter encore quelques minutes, puis refroidir l'erlenmeyer dans la glace. Attendre la cristallisation de l'acétanilide qui se sépare en paillettes cristallines parfaitement blanches. Filtrer, laver avec un peu d'eau distillée, recristalliser dans un mélange eau-alcool(1 :1) [35]. On obtient un rendement de (7.11 g, 98 %) et point de fusion = 115 °C. Point de fusion [36] mp=113 - 115°C

III-3-8-2-Synthèse de paranitroacétanilide (2B):

Dans un becher de 100 ml qui contient 5 ml d'acide acétique glacial. Ajouter 5g d'acétanilide en poudre et sec, puis ajouter directement (18.4g, 10 ml) d'acide sulfurique concentré (d=1.82), et on mis le becher dans un cristalliseur qui contient de la glace, agiter le mélange avec une barre à verre, en maintiennent la température vers 0°C.

Puis on fait l'addition d'un mélange d'acide sulfurique (2.5g, 1.4ml) et d'acide nitrique (3.1g, 2.2ml) toujours en contrôlant la température (< 0°C), après l'addition, on laisse le becher une demi-heure au froid et pendant le même temps à une température ambiante. Puis on verse le mélange réactionnel sur 50 g d'H₂O distillée glacée.

On laisse reposer pendant 15 min., on filtre sous vide, on obtient un produit jaune pâle, on le cristallise dans l'éthanol, on filtre sous vide, on lave avec un peu d'alcool froid[35]. On obtient des cristaux incolores d'un point de fusion = 214°C avec un rendement de (20 g, 60%).

Point de fusion [36] mp =213 - 214 °C

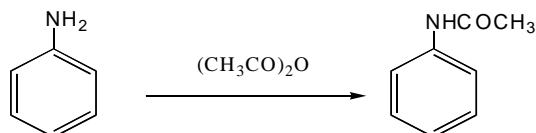
III-3-8-3-Synthèse de paranitroaniline (2A):

On fait bouillir (15 g, 0.083 ml) de paranitroacétanilide dans 75 ml d'acide sulfurique (70 %) pendant 20 à 30 minute, puis on met le becher qui contient ce mélange dans l'eau froide, puis on ajoute un excès d'une solution de NaOH (10 %) on filtre sous vide on a un précipité jaune, on le recristallise dans l'eau distillée chaude.[35] .On le filtre et on a un rendement de paranitroaniline (11 g, 96 %) avec point de fusion 148 ° C

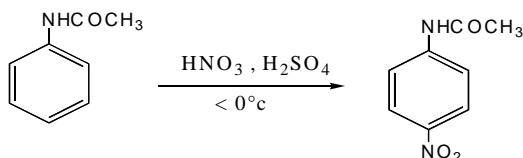
Point de fusion [36] mp= 146 - 148°C

III-3-9-DISCUSSION :

Le paranitroaniline a été préparé par l'acétylation d'aniline par l'anydracétique .Nous avons atteint l'acétanilide par la réaction suivante :

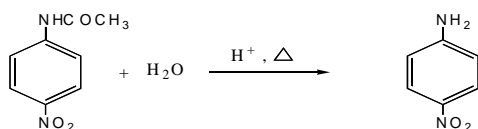


Le spectre infrarouge permet d'observer les bandes caractéristiques tels que CO, CN, NH. conformément aux bandes de l'acétanilide. La nitration d'acétanilide à permis d'obtenir le paranitroaniline comme l'indique la réaction suivante :



Après avoir pu séparer le paranitroacétanilide, leur structure a été confirmée par l'IR qui indique la présence des bandes caractéristiques suivantes p-NO₂, CO, NH, CN, NO₂...

Nous faisons l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique sous chauffage comme l'indique la réaction suivante :



A l'aide de l'IR et en comparaison avec leurs spectres respectifs, nous avons pu confirmer que les bandes caractéristiques sont celles du Paranitroaniline.

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU D'ACIDE SULFURIQUE A 10%

E _{corr.} mV/ECS	R _p Ohm/cm ²	i _{corr} mA/cm ²	B _a mV	B _c mV	v' _{corr} mm/an
-472.0	43.25	0.3420	73.12	-76.3	4.010

Tableau N°III-2 : Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur

La valeur du courant de corrosion 0.3420 mA/cm² a été obtenue après plusieurs expériences reproductibles, cette valeur est calculée par la méthode de Tafel à partir de la courbe de la fig.III-3 .

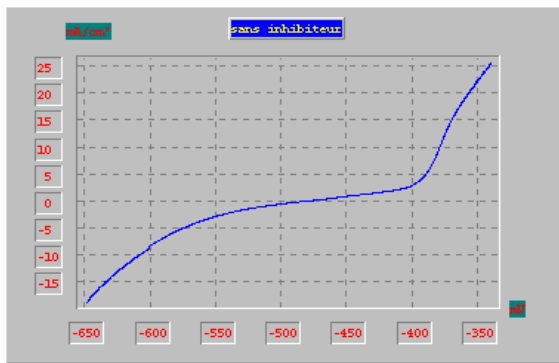


Figure III-2 : Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur

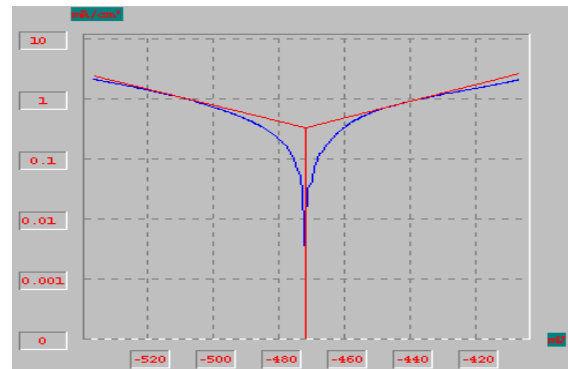


Figure III-3 : Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-465.8	103.79	0.0856	34.3	-54.8	1.001	75.03
20	-472.6	68.7	0.1420	47.91	-73.3	1.661	58.58
30	-484.0	47.85	0.3412	70.0	-85.2	3.991	0.005
40	-476.3	56.86	0.2663	77.8	-78.7	3.115	22.32
50	-478.1	39.77	0.3189	76.2	-76.0	3.731	06.96

Tableau : N°III-3 : Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1A, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.0856 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 75.03%. En augmentant la concentration à 20 ppm, le taux d'inhibition diminue et devient presque nul à une concentration de 30 ppm ; ce taux sera de 22.32% à une concentration de 40 ppm et de 06.96 % à 50 ppm

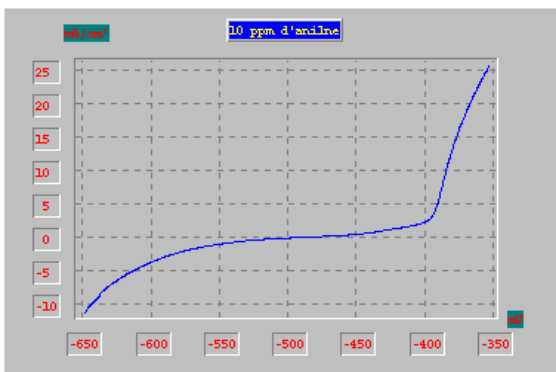


Figure III-4 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm d'aniline

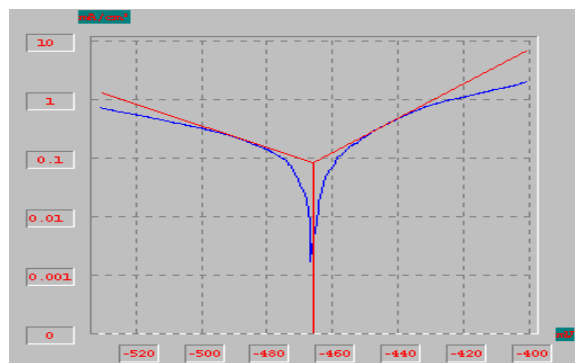


Figure III-5 : Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm d'aniline

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-463.5	52.61	0.1628	45.3	-54.2	1.905	52.49
20	-464.2	51.14	0.2047	52.40	-70.3	2.394	40.30
30	-465.9	52.20	0.2674	61.70	-70.0	3.128	21.99
40	-451.6	48.50	0.2944	60.80	-99.70	3.444	14.11
50	-459.8	48.36	0.3361	83.50	-115.1	3.931	01.97

Tableau N°III-4:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para Nitroaniline.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2A, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.1628 mA/cm²; d'où un degré d'inhibition de 52.49%. En augmentant les concentrations à 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, les taux d'inhibition chutent progressivement jusqu'à 14.11 %, et à une concentration de 50 ppm , ce taux est de 1.97% .

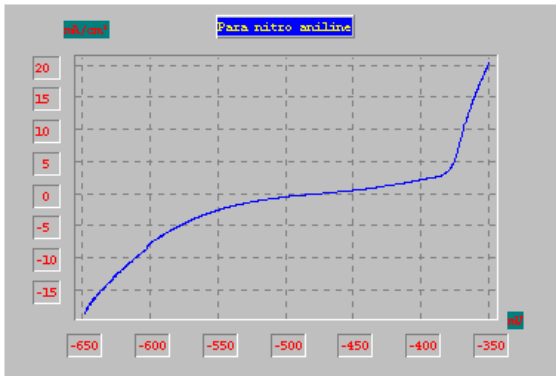


Figure III-6:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm de ParaNitroaniline

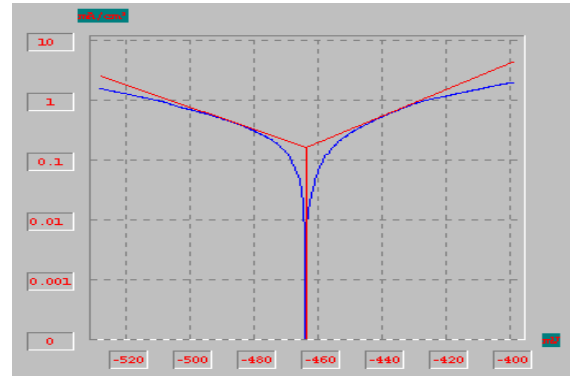


Figure III-7 : Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm de ParaNitroaniline

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-494.4	56.18	0.2484	67.1	-87.0	2.905	27.56
20	-475.5	62.4	0.1513	46.3	-65.0	1.770	55.86
30	-483.3	52.57	0.2564	62.5	-80.0	2.999	25.12
40	-480.4	34.93	0.2662	65.6	-80.4	3.114	22.34
50	-483.3	52.57	0.2564	62.5	-80.0	1.773	55.79

Tableau N°III-5:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4,4'-diphényl diamine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 3A, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.2484 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 27.56%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 55.86% ; à des concentrations de 30 et de 40 ppm , ce taux diminue respectivement à 25.12% et 22.34% ; à une concentration de 50 ppm , le taux d'inhibition remonte à 55.79% et ressemble ainsi à celui de la concentration de 20 ppm (55.86%)

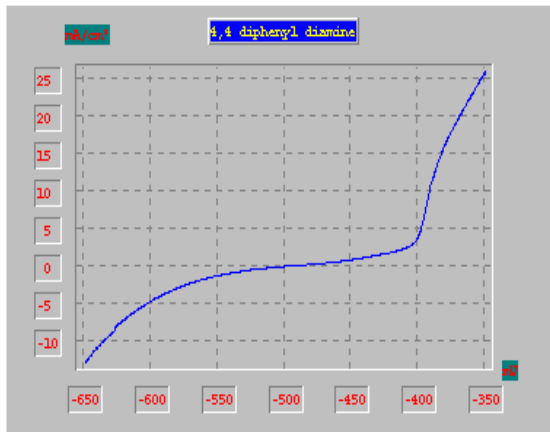


Figure III-8 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de 4 ,4'-diphényl diamine

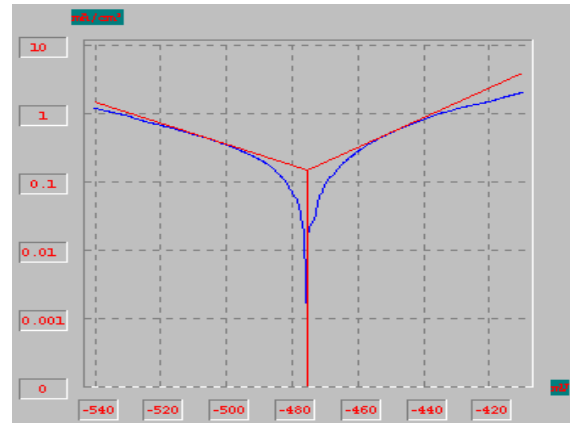


Figure III-9 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de 4 ,4'-diphényl diamine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-476.3	32.15	0.3157	58.7	-73.0	3.694	7.88
20	-476.8	47.59	0.2385	50.6	-62.4	2.790	30.42
30	-476.3	27.58	0.3334	54.3	-70.0	3.900	2.74
40	-475.6	52.05	0.2688	65.8	-72.1	3.145	21.57
50	-475.4	38.67	0.3396	63.4	-76.2	3.973	0.01

Tableau N°III-6 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d' Acétanilide

A des concentrations 20 et 40 ppm , l'inhibiteur 1B donne des taux d'inhibition médiocres ne dépassant pas 30.40 %. Concernant les autres concentrations, celui-ci perd son caractère d'inhibition .

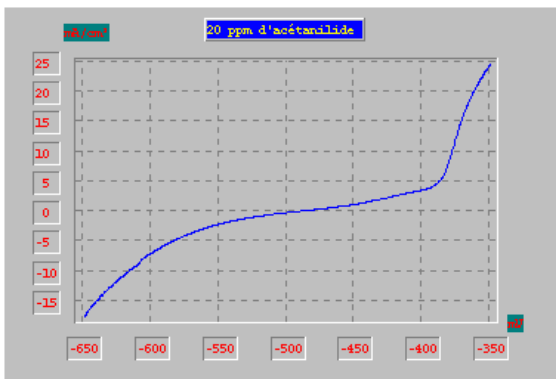


Figure III-10:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide

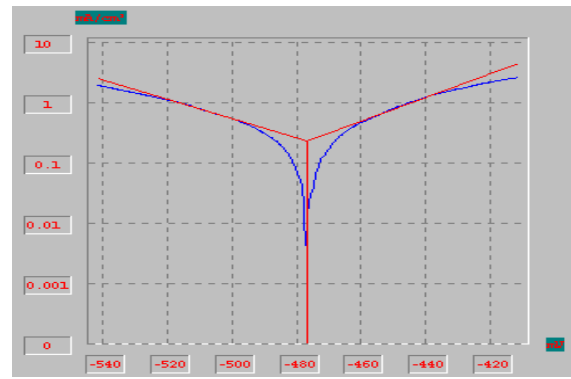


Figure III-11 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.010	/
10	-466.4	38.58	0.2668	60.5	-71.6	3.121	22.17
20	-469.3	34.51	0.2943	57.9	-57.3	3.443	14.14
30	-467.0	38.48	0.3036	66.9	-67.5	3.552	11.42
40	-466.9	37.41	0.2935	55.4	-62.6	3.434	14.36
50	-462.7	34.83	0.2692	52.4	-61.9	3..149	21.47

Tableau N°III-7:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para Nitroacétanilide.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2B,le courant de la corrosion baisse, il devient 0.2668 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 22.17%. En augmentant les concentrations à 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, les taux d'inhibition diminuent presque de moitié , à une concentration de 50 ppm , ce taux reviendra à 21.47% qui est sensiblement égal à celui de la concentration initiale de 10 ppm.

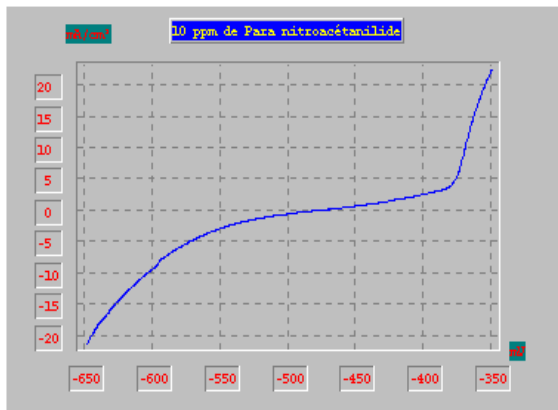


Figure III-12:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 10 ppm de Paranitroacétanilide

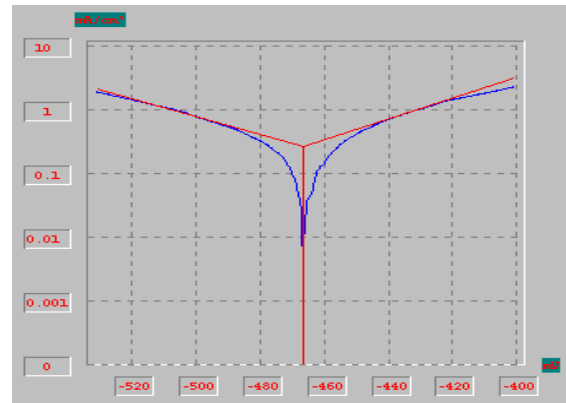


Figure III-13 : Courbe Tafel obtenue en présence de 10 ppm de Para nitroacétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-471.5	52.77	0.1896	45.2	-59.4	2.217	44.71
20	-471.2	46.77	0.2585	56.3	-69.1	3.024	24.58
30	-476.7	33.11	0.2759	57.3	-74.4	3.228	19.50
40	-477.0	63.27	0.1428	44.7	-58.0	1.670	58.35
50	-469.7	53.61	0.1312	47.4	-67.3	1.535	61.72

Tableau N°III-8:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenyl Hydrazine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1C, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.1896 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 44.71%. En augmentant la concentration à 20 ppm, le taux d'inhibition diminue jusqu'à 24.58% , à une concentration de 30 ppm , ce taux sera de 19.50%, mais à des concentrations de 40 ppm et de 50 ppm , le taux augmente à 58.35 % et à 61.72%

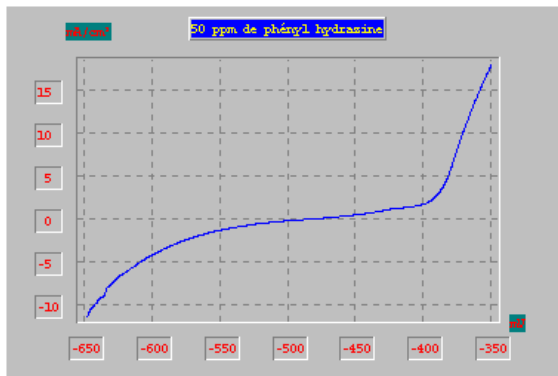


Figure III-14:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de Phenylhydrazine

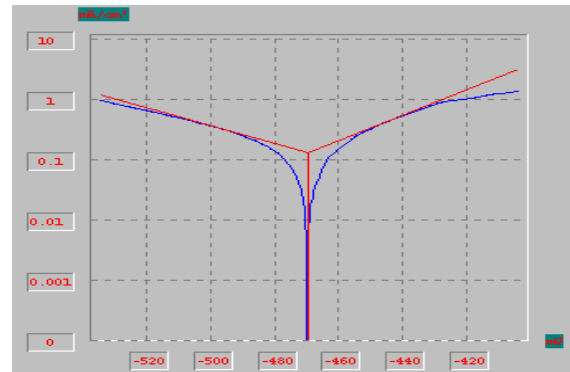


Figure III-15 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-474.0	69.26	0.1919	78.3	-80.6	2.245	44.01
20	-469.3	39.95	0.2902	59.6	-72.7	3.395	15.33
30	-475.1	50.99	0.1802	43.2	-69.7	2.108	47.43
40	-466.8	69.6	0.1658	46.1	-79.7	1.940	51.62
50	-469.7	63.33	0.1421	40.4	-66.2	1.662	58.55

Tableau N°III-9 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4-diNitro phenyl hydrazine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2C,le courant de la corrosion baisse, il devient 0.1919 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 44.01%. En augmentant la concentration à 20 ppm, le taux d'inhibition diminue jusqu'à 15.33% .à des concentrations de 30 ,40 et 50 ppm les taux augmentent progressivement de 47.43% à 58.55%.

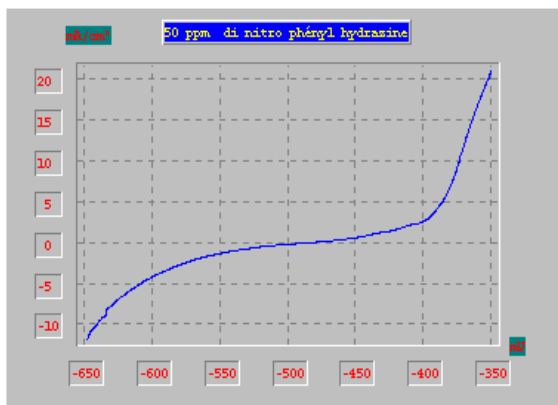


Figure III-16:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de 2,4-diNitro Phenyl hydrazine

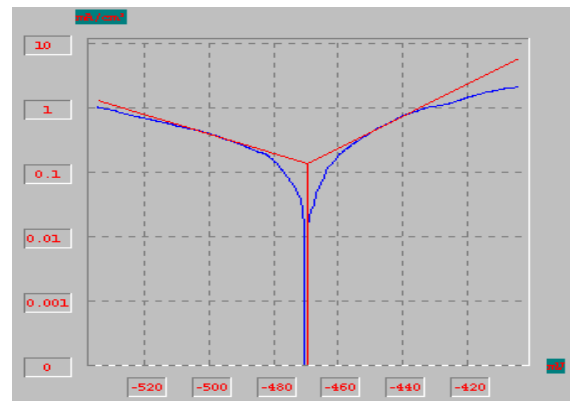


Figure III-17 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de 2,4-diNitro Phenyl hydrazine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	I_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-494.4	69.89	0.1232	57.0	-35.0	1.424	64.48
20	-470.0	46.35	0.2241	50.3	-54.7	2.622	34.61
30	-496.7	36.03	0.3287	59.8	-75.2	3.846	4.09
40	-481.0	141.79	0.0984	92.5	-89.8	1.151	71.30
50	-476.8	36.37	0.3391	55.1	-74.4	3.967	0.01

Tableau N°III-10 : Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Diphenyl amine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 3C, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.1232 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 64.48%. En augmentant la concentration à 20 ppm, le taux d'inhibition diminue jusqu'à 34.61% pour chuter à 4.09% lorsque la concentration est de 30 ppm. En revanche, à la concentration de 40 ppm, on a un taux optimal de 71.30% pour devenir nul et sans effet à une concentration de 50 ppm .

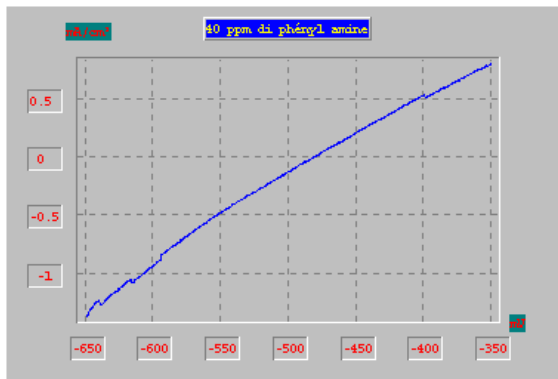


Figure III-18: Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de diPhenyl amine

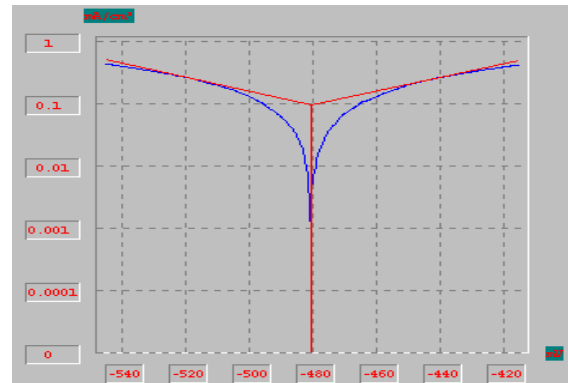


Figure III-19 : Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de diPhenyl amine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-472.0	43.25	0.3420	73.2	-76.3	4.01	/
10	-470.5	56.94	0.2455	57.0	-95.5	2.872	28.37
20	-467.1	843.88	0.0188	100.2	-95.6	0.220	94.91
30	-425.9	110.94	0.1327	55.1	-95.2	1.553	61.27
40	-471.4	77.80	0.1490	59.3	-65.6	1.743	56.53
50	-463.3	52.70	0.1682	47.2	-54.2	1.968	50.92

Tableau N°III-11:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 1,5-diphenyl carbazide.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 4C, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.2455 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 28.37%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition atteindra 94.86% qui est un taux préférentiel ; à des concentrations de 30, 40 , et 50 ppm , ce taux décroît respectivement à 61.27 % , 56.53% et 50.92 %.

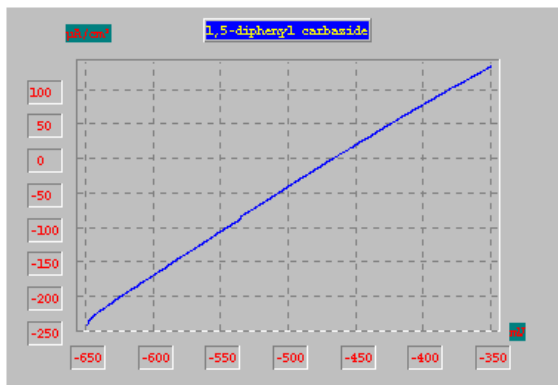


Figure III-20:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 1,5 -diphenyl carbazide à ppm 20

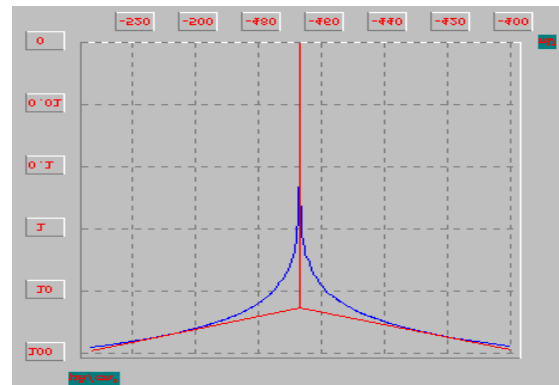


Figure III-21 :Courbe Tafel en obtenue en présence de de 1,5-diphenyl carbazide à 20 ppm

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU PEU ACIDE D'UN pH VARIANT ENTRE 5.5 à 6.5

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v'_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/

Tableau N°III-12 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur

La valeur du courant de corrosion $0,01073 \text{ mA/cm}^2$ a été obtenue après plusieurs expériences reproductibles, cette valeur est calculée par la méthode de Tafel à partir de la courbe de la fig.III-12 .

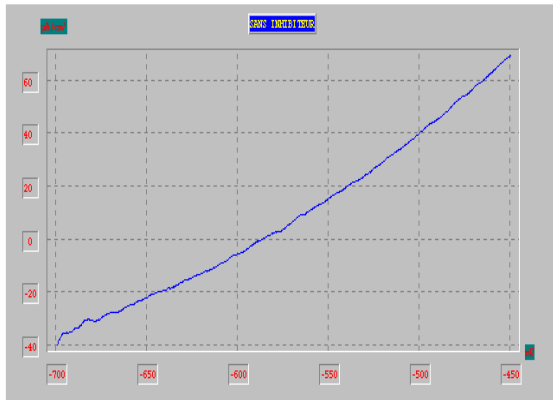


Figure III-22 : Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur

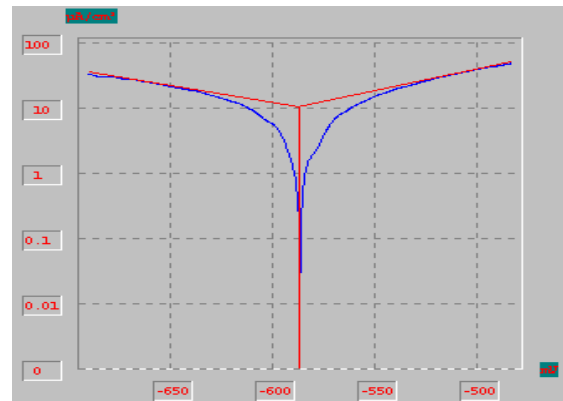


Figure III-23 : Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-284.4	5270	0.00285	125.2	-113.5	0.033	73.81
20	-559.5	945.73	0.00795	41.3	-62.8	0.093	26.19
30	-274.2	7860	0.00179	68.5	-71.6	0.021	83.33
40	-576.9	2390	0.00246	45.8	-41.8	0.029	76.98
50	-555.9	3630	0.00362	58.9	-62.4	0.042	66.66

Tableau N°III-13 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1A,le courant de la corrosion a chuté, il est devenu 0.00285 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 73.81%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition diminue et sera de 26.19% ; à une concentrations de 30 ppm , ce taux monte à 83.33% (supérieur à celui de la concentration initiale) ; à une concentration de 40 et 50 ppm , le taux d'inhibition diminue sensiblement à 76.98% et 66.66%.

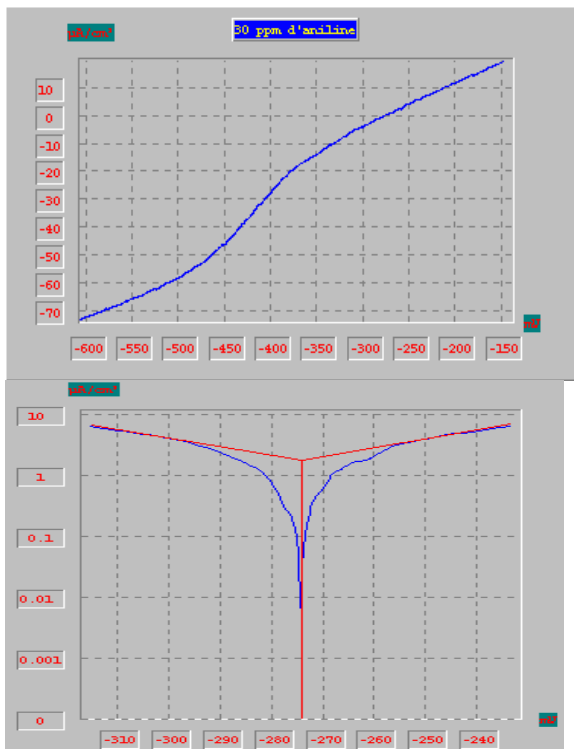


Figure III-24 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'aniline

Figure III-25 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d'aniline

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-533.8	11660	0.00204	50.9	-59.3	0.088	30.16
20	-514.3	4350	0.00390	85.0	-91.0	0.046	63.49
30	-493.8	3010	0.00347	56.0	-66.3	0.041	67.46
40	-475.6	18930	0.00399	654.7	-299.3	0.047	62.69
50	-493.7	35280	0.00590	144.8	-193.6	0.069	45.23

Tableau N°III-14 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para Nitroaniline .

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2A, le taux d'inhibition est 30.16%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 63.49% ; on obtient un taux optimal à la concentration de 30 ppm , ce taux diminue respectivement à 62.69% et 45.23% aux concentrations de 40 et 50 ppm .

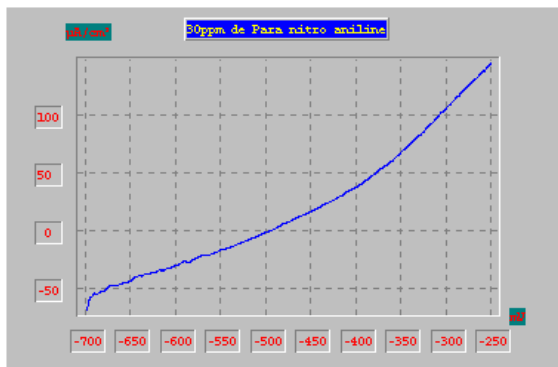


Figure III-26 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 30 ppm de paranitroaniline.

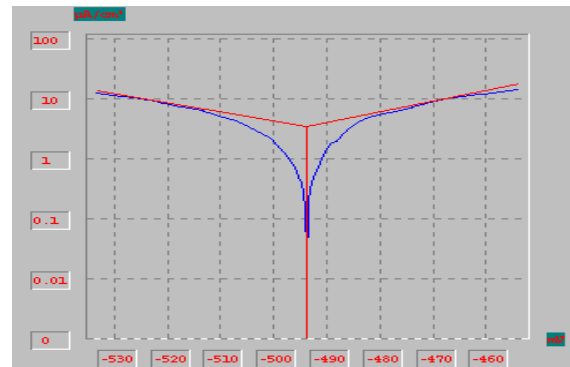


Figure III-27 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm de Para nitroaniline

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-591.5	1230	0.00886	70.32	-75.6	0.104	17.46
20	-589.0	1510	0.00887	61.6	-67.5	0.104	17.46
30	-587.6	1480	0.00716	60.5	-68.0	0.084	33.33
40	-578.5	1461	0.00518	41.4	-41.1	0.061	51.59
50	-572.7	988.4	0.00689	41.8	-51.7	0.081	35.71

Tableau N°III-15:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4,4'-diphenyl diamine.

Après l'addition de 10 et 20 ppm de l'inhibiteur 3A, on obtient un taux d'inhibition complètement identique de 17.46%. Avec une concentration de 30 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 33.33% ; à 40 ppm , ce taux augmente encore à une valeur optimale 51.59% ; à une concentration de 50 ppm , le taux d'inhibition redescend à 35.71% .

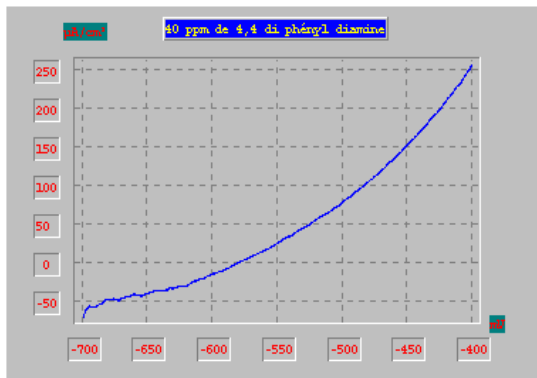


Figure III-28 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 40 ppm 4,4'-diphenyl diamine

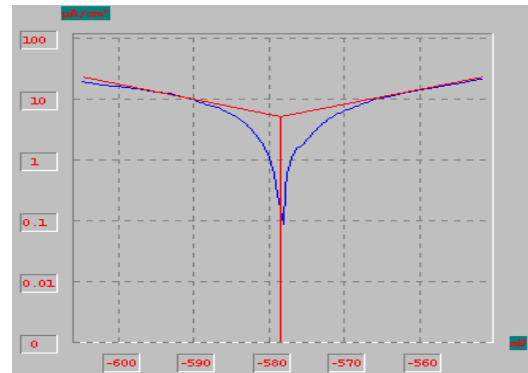


Figure III-29 : Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm 4,4'-diphenyl diamine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-541.1	3180	0.00340	70.5	-66.1	0.041	67.46
20	-542.0	3620	0.00279	61.0	-63.4	0.033	73.80
30	-515.8	2010	0.00589	79.4	-86.4	0.069	45.23
40	-513.5	1180	0.00809	65.5	-82.5	0.094	25.40
50	-548.1	1430	0.01085	43.3	-44.1	0.126	0.00

Tableau N°III-16:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d'Acétanilide

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1B, le courant de la corrosion a baissé, il est de l'ordre de 0.0340 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 67.46%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 73.80 % ; à des concentrations de 30 et de 40 ppm , ce taux diminue respectivement à 45.23 % et 25.40 % ; à une concentration de 50 ppm , le taux d'inhibition diminue et devient nul.

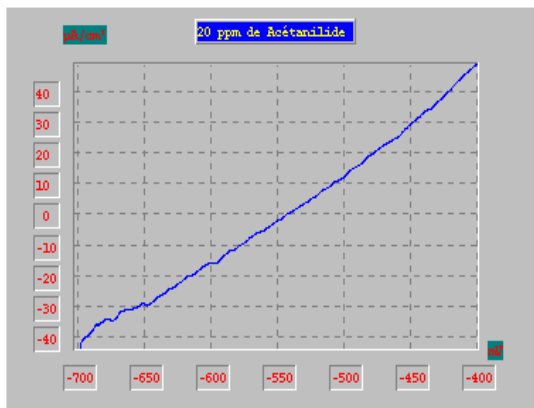


Figure III-30: Courbe courant-tension obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide

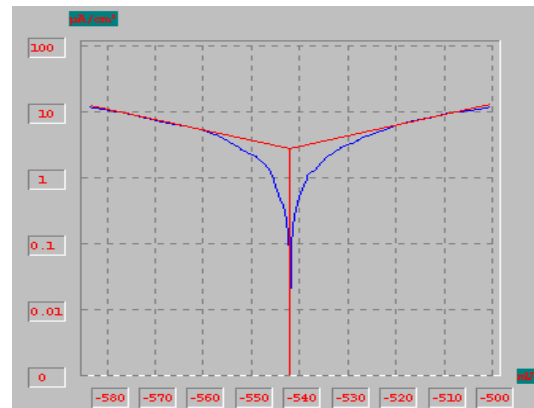


Figure III-31: Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm d'Acétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-525.7	3440	0.05200	94.7	-107.5	0.052	58.73
20	-289.6	7010	0.00305	170.4	-154.6	0.036	71.43
30	-546.0	2630	0.00429	71.1	-66.6	0.050	60.32
40	-549.5	4030	0.00446	84.8	-97.5	0.052	58.73
50	-542.6	4870	0.00451	107.1	-131.1	0.053	57.94

Tableau N°III-17:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para-Nitro Acetanilide.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2B,le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.01073 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 58.73 %. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 71.43 % ; à des concentrations de 30 ppm , 40 ppm et de 50 ppm , ce taux diminue légèrement à des taux respectifs de 60.32 % , 58.73% et 57.94 %.

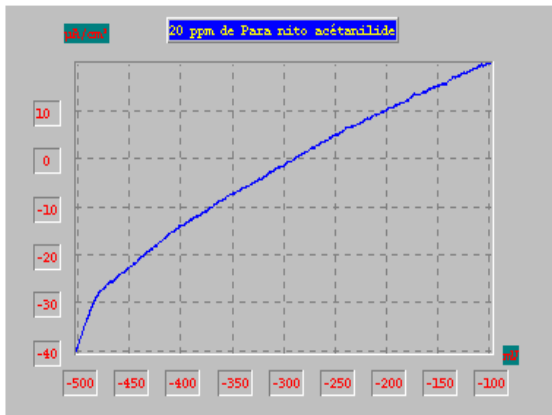


Figure III-32 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de para-nitroacétanilide

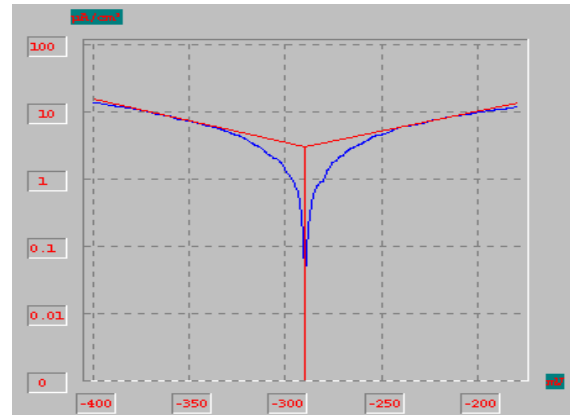


Figure III-33 : Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de Para-nitroacétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-560.5	1370	0.00734	72.6	-83.7	0.086	31.75
20	563.4	834.85	0.007084	33.5	-49.2	0.083	34.12
30	-536.0	1860	0.00544	28.6	-86.0	0.064	49.21
40	-537.4	4490	0.00197	47.8	-56.6	0.023	81.75
50	-542.5	3220	0.00255	39.9	-50.2	0.030	76.19

Tableau N°III-18:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenyl Hydrazine.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1C, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.00734 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 31.75 %. A des concentrations de 20 ppm et 30 ppm , ce taux remonte respectivement à 34.12% et 49.21 % ; Avec une concentration de 40 ppm, le taux d'inhibition augmente jusqu'à 81.75% (taux optimal), à 50 ppm , le taux d'inhibition diminue légèrement à 76.19% et reste appréciable .

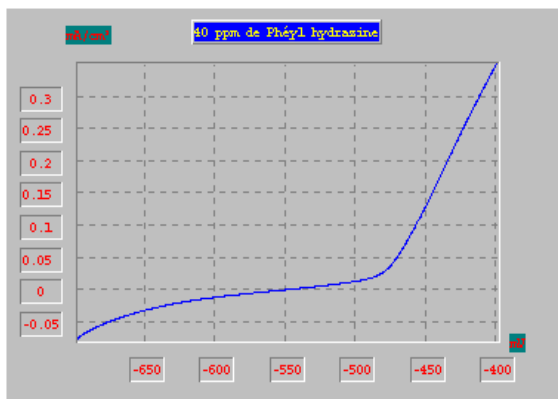


Figure III-34 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de Phenyl hydrazine

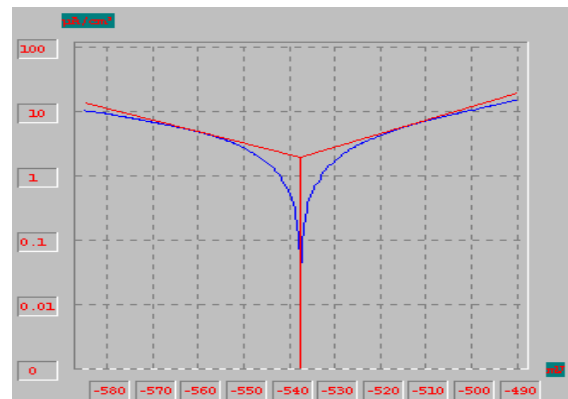


Figure III-35 : Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de Phenyl hydrazine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-561.4	1720	0.00464	59.3	-68.1	0.054	57.14
20	-555.5	1900	0.01016	94.4	-122.1	0.119	5.55
30	-544.0	1630	0.00774	67.1	-77.4	0.064	49.20
40	-544.1	2350	0.00562	65.2	-76.7	0.066	47.62
50	-562.8	1990	0.06539	66.0	-76.6	0.077	38.88

Tableau N°III-19:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4 diNitro phenyl hydrazine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2C, on obtient un taux optimal de 57.14%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition a chuté et sera de 5.55% ; Avec une concentration de 30 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 49.20 % ; En augmentant les concentrations à 40 ppm et 50 ppm, ce taux diminue respectivement à 47.622 % et 38,88 %

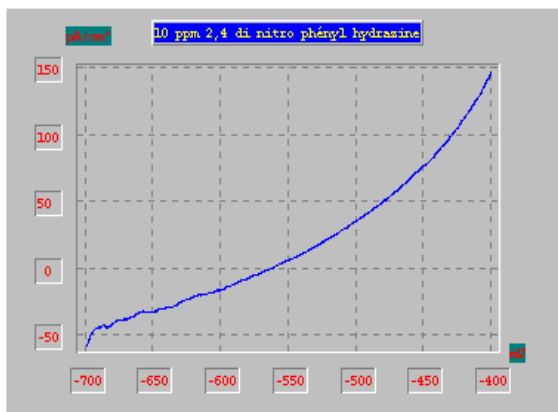


Figure III-36 : Courbe courant-tension obtenue en présence de 2,4 dinitroPhenyl hydrazine à 10 ppm

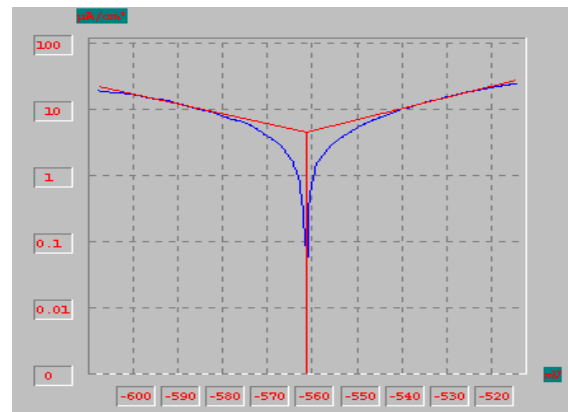


Figure III-37 : Courbe Tafel obtenue en présence 2,4 dinitroPhenyl hydrazine à 10 ppm

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{Corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-498.7	5450	0.00154	65.6	-64.3	0.018	85.71
20	-508.1	7200	0.01354	68.2	-73.4	0.016	87.30
30	-505.2	6510	0.00226	78.4	-91.4	0.026	79.36
40	-550.0	2870	0.00324	61.0	-63.2	0.038	69.84
50	-557.6	3370	0.00414	97.1	-100.6	0.048	61.90

Tableau N°III-20 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Diphényl amine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 3C,le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.00154 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 85.71%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 87.30% ; à des concentrations de 30 ppm ,40 ppm et de 50 ppm , ce taux diminue respectivement à 79.36% ,69.84% et 61.90%.

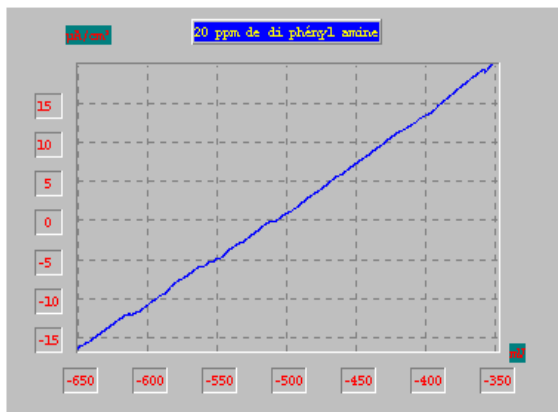


Figure III-38: Courbe courant-tension obtenue en présence de diPhenyl amine à 20 ppm

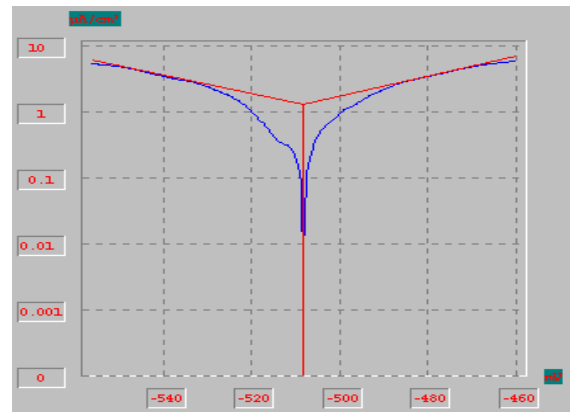


Figure III-39 : Courbe Tafel obtenue en présence diPhenyl amine à 20 ppm

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	C_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.4	2550	0.01073	150.8	-192.1	0.126	/
10	-579.7	912.13	0.00572	45.9	-59.4	0.067	46.83
20	-565.5	4170	0.00474	57.9	-64.3	0.055	56.35
30	-571.9	1890	0.00548	65.4	-76.4	0.064	49.50
40	-564.5	1800	0.00619	78.4	-86.7	0.072	42.85
50	-562.6	2080	0.00654	65.7	-76.6	0.076	39.68

Tableau N°III-21:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de dipenyl-1,5 carbazide

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 4C,le courant de la corrosion a diminué, il est devenu 0.00572 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 46.83%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition remonte et sera de 56.35% ; à des concentrations de 30 ppm ,40 ppm et de 50 ppm , ce taux diminue respectivement à 49.50% , 42.85% ,39.68%.

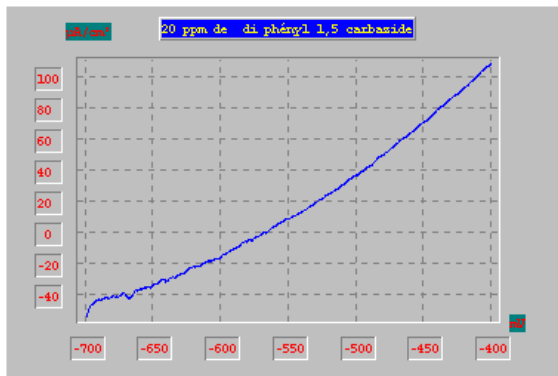


Figure III-40 : Courbe courant-tension obtenue en présence de diPhényl 1,5 carbazide à 20 ppm

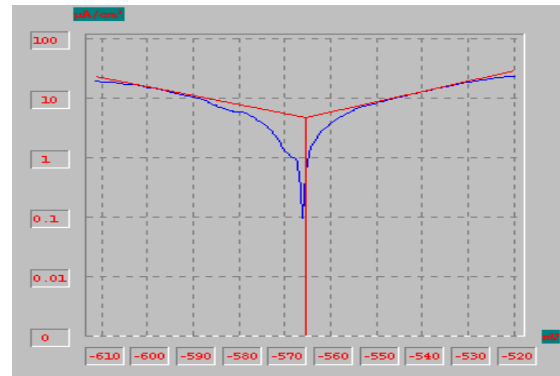


Figure III-41 : Courbe Tafel obtenue en présence de diPhényl-1,5 carbazide à 20 ppm

L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES DERIVEES D'ANILINES DANS UN MILIEU INDUSTRIEL

E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v'_{corr} mm/an
-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527

Tableau N°III-22: Paramètres relatifs à l'acier au carbone sans l'ajout d'un inhibiteur

La valeur du courant de corrosion 0.04510 mA/cm² a été obtenue après plusieurs expériences reproductibles, cette valeur est calculée par la méthode de Tafel à partir de la courbe de la fig.III-22 .

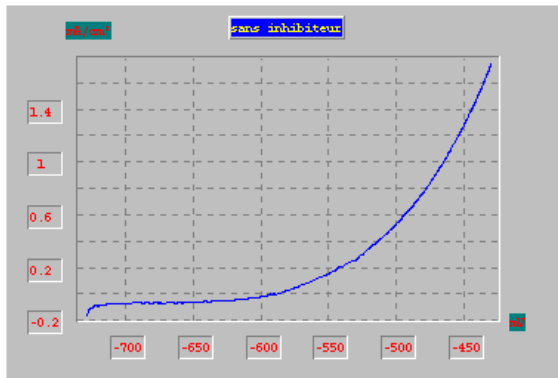


Figure III-42: Courbe courant-tension obtenue sans inhibiteur

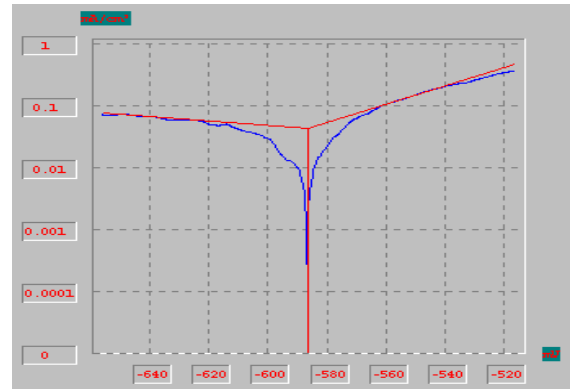


Figure III-43: Courbe Tafel obtenue sans Inhibiteur

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-614.7	928.35	0.01014	49.7	-62.8	0.119	77.42
20	-595.9	1910	0.00441	45.8	-46.6	0.052	90.13
30	-531.8	14990	0.00078	42.3	-39.1	0.009	98.29
30	-531.9	11160	0.00198	116.5	-94.5	0.023	91.27
40	-525.7	7340	0.00641	473.4	-271.7	0.075	85.87

Tableau : N°III-23 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de l'aniline

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1A, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.01014 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 77.42 %. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente et sera de 90.13 % ; à une concentration de 30 ppm , on obtient un taux optimum de 98.29 % , mais à des concentrations de 40 ppm et de 50 ppm , les taux diminuent légèrement à des taux respectifs de 91.27 % et à 85.87 .

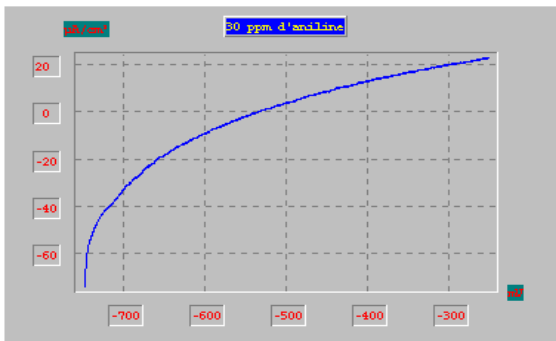


Figure III-44 :Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'aniline

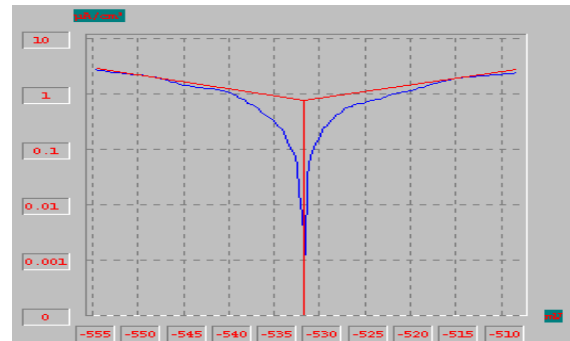


Figure III-45 :Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d'aniline

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-561.8	2260	0.00316	50.1	-48.1	0.038	92.79
20	-582.6	714.84	0.01289	46.9	-75.1	0.151	71.35
30	-601.6	671.64	0.01430	61.4	-62.8	0.167	68.31
40	-545.4	2350	0.00404	48.6	-52.8	0.047	91.08
50	-338.1	6170	0.00257	563.6	-309.9	0.030	94.31

Tableau N°III-24 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para Nitroaniline

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2A, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.00316 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 92.79%. En augmentant les concentrations à 20 ppm et, 30 ppm, les taux d'inhibition diminuent respectivement à 68.31 % et 91.08 % , à une concentration de 40 ppm , le taux d'inhibition augmente encore jusqu'à 91.08, à une concentration de 50 ppm , on obtient un taux d'inhibition optimale de 94.31%.

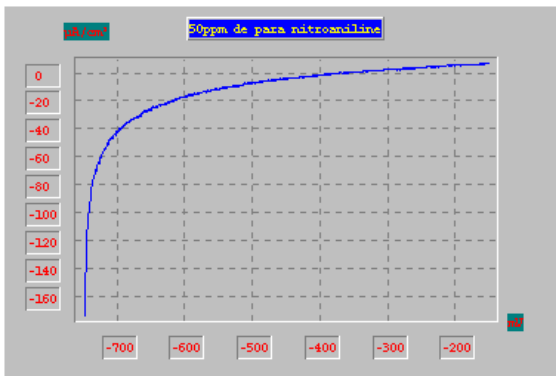


Figure III-46: Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de ParaNitroaniline

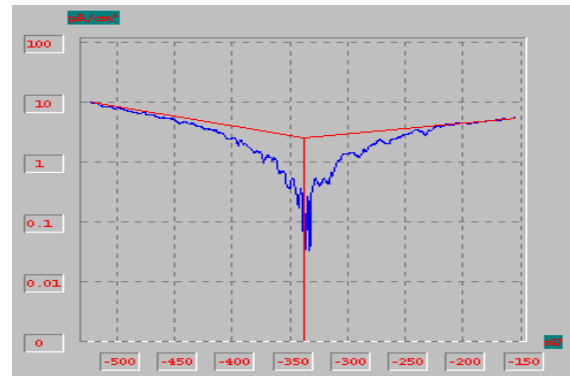


Figure III-47: Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Para Nitroaniline

Concentration mg/l	E_{corr} - mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-598.0	2010	0.00647	81.1	-81.7	0.076	85.58
20	-628.4	2440	0.00413	82.5	-78.7	0.048	90.89
30	-449.6	11690	0.00353	312.3	-202.0	0.041	92.22
40	-631.2	1210	0.00471	36.4	-37.9	0.055	89.56
50	-505.7	19010	0.00110	87.2	-72.3	0.013	97.53

Tableau N°III-25 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 4 ,4-
diphenyl diamine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 3A, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.00647 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 85.58%. En augmentant les concentrations à 20 ppm et, 30 ppm, les taux d'inhibition augmentent respectivement à 90.89 % et 92.22 % , à une concentration de 40 ppm , le taux d'inhibition diminue à peine jusqu'à 89.56, à une concentration de 50 ppm , on obtient un taux d'inhibition optimale de 97.53%.

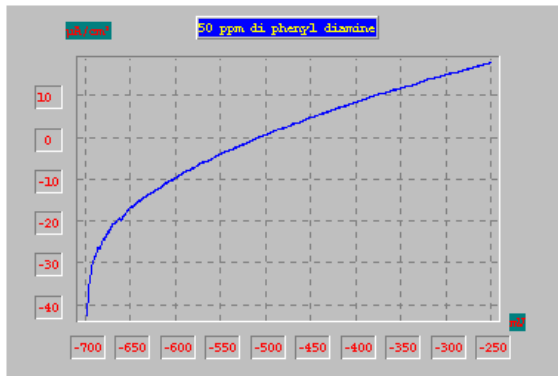


Figure III-48 :Courbe Courant-tension
obtenue en présence de 50 ppm de
4 ,4'-diphenyl diamine

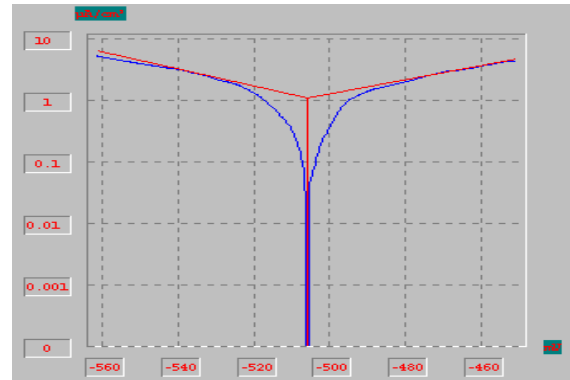


Figure III-49: Courbe Tafel obtenue en
présence de 50 ppm de 4 ,4'-diphenyl
diamine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-643.4	987.92	0.00515	37.4	-36.8	0.065	87.66
20	-570.4	11730	0.00450	87.3	-72.1	0.053	89.94
30	-607.5	2250	0.00349	70.3	-58.7	0.040	92.41
40	-590.8	2940	0.00667	46.4	-48.8	0.078	85.20
50	-483.1	12178.74	0.00714	1038.0	-282.7	0.084	84.06

Tableau N°III-26:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence d'Acétanilide

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1B, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.00515 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 87.66%. En augmentant les concentrations à 20 ppm et, 30 ppm, les taux d'inhibition augmentent respectivement à 89.94 % et 92.41 % , à une concentration de 40 ppm , le taux d'inhibition diminue jusqu'à 85.20%, à une concentration de 50 ppm , le taux d'inhibition diminue à peine et sera de 84.06%.

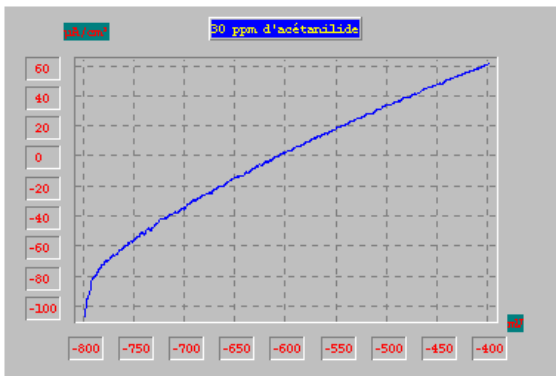


Figure III-50:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm d'Acétanilide

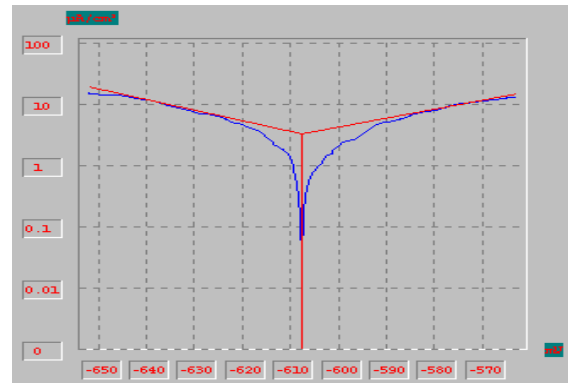


Figure III-51 : Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm d' Acétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-580.2	312.81	0.02850	48.1	-64.6	0.334	36.62
20	-571.1	277.32	0.01900	30.6	-42.1	0.223	57.69
30	-528.2	2310	0.00611	84.4	-95.7	0.071	86.53
40	-554.9	234.23	0.02950	44.7	-57.9	0.345	34.54
50	-554.5	446.95	0.03700	56.5	-79.8	0.433	17.84

Tableau N°III-27 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Para Nitroacétanilide

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2B, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.02850 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 36.62%. En augmentant les concentrations à 20 ppm et, 30 ppm, les taux d'inhibition augmentent respectivement à 57.69 % et 86.53 % , mais à des concentrations de 40 ppm et de 50 ppm , ils diminuent considérablement à 34.54 % et à 17.84 .

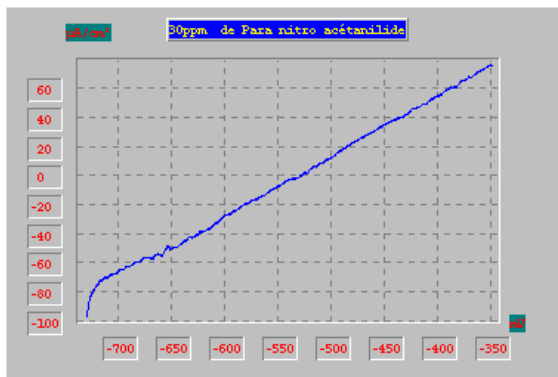


Figure III-52: Courbe Courant-tension obtenue en présence de 30 ppm de Para-nitroacétanilide

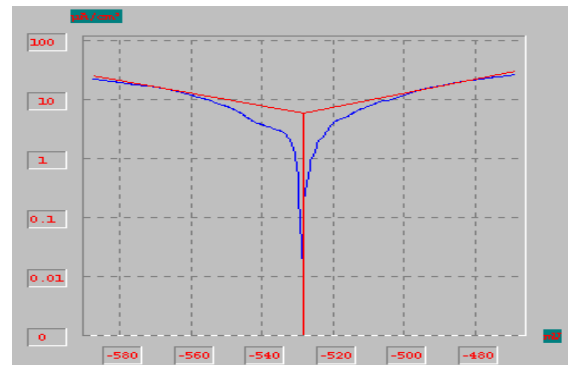


Figure III-53: Courbe Tafel obtenue en présence de 30 ppm de Para nitroacétanilide

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-598.7	1300	0.00663	60.1	-58.2	0.078	85.20
20	-635.2	754.48	0.0105	44.9	-56.3	0.123	76.66
30	-662.3	1190	0.00988	74.9	-115.0	0.116	77.99
40	-537.4	4440	0.00195	47.6	-56.2	0.023	95.64
50	-423.5	-2502.46	0.00103	157.1	-136.2	0.012	97.72

Tableau N°III-28 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de phenyl Hydrazine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 1C, le courant de la corrosion baisse, il devient 0.00663 mA/cm²; d'où un degré d'inhibition de 85.20%. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition diminue et sera de 76.66 % ; En augmentant les concentrations à 30 ppm ,40 ppm et 50 ppm, les taux d'inhibition augmentent respectivement à 77.99 % , 95.64 % et 97.72%.

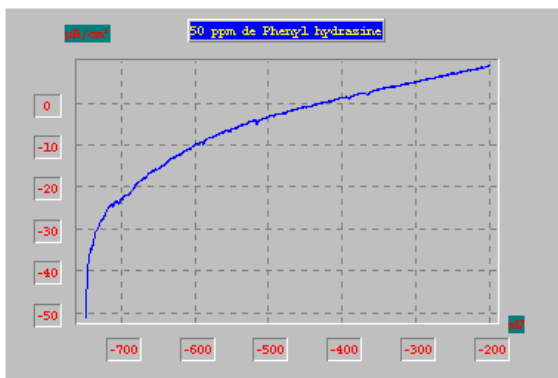


Figure III-54: Courbe Courant-tension obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine

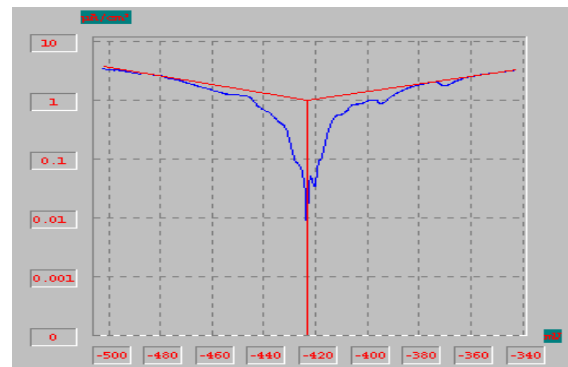


Figure III-55 : Courbe Tafel obtenue en présence de 50 ppm de Phenyl hydrazine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-512.1	28302.4	0.00546	360.4	-225.5	0.064	87.86
20	505.5	12960	0.00450	679.3	-250.7	0.053	79.89
30	543.7	2750	0.00308	56.3	-53.6	0.036	93.17
40	-95.5	11320	0.00289	445.4	-311.5	0.034	93.95
50	-539.4	1840	0.00119	171.3	-149.0	0.139	73.62

Tableau N°III-29:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 2,4-diNitro phenyl hydrazine.

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 2C, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.00546 mA/cm²; d'où un degré d'inhibition de 87.86 %. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition diminue et devient 79.89 % ; En augmentant les concentrations à 20 ppm et 30 ppm ces taux d'inhibition augmentent respectivement à des valeurs presque identiques : 93.95 % et 93.95% .Avec une concentration de 50 ppm, le taux d'inhibition diminue et sera de 73.62 % .

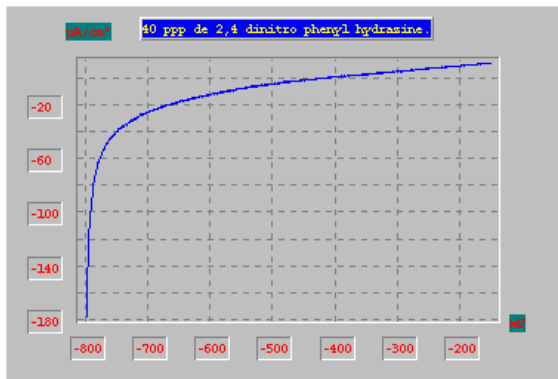


Figure III-56:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de 2,4-diNitro Phenyl hydrazine

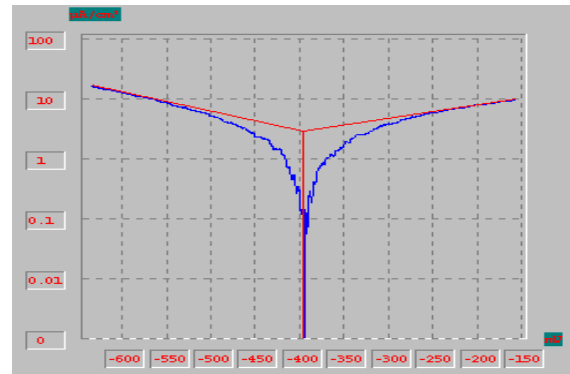


Figure III-57: Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de 2,4-diNitro Phenyl hydrazine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	V_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-601.2	1910	0.00280	48.5	-41.0	0.033	93.74
20	-523.0	3020	0.00391	75.0	-53.9	0.046	91.27
30	-553.4	14940	0.00101	103.2	-87.5	0.012	97.72
40	-548.3	19490	0.00943	151.0	-97.3	0.011	97.91
50	-467.1	6790	0.00488	546.0	-245.7	0.057	89.18

Tableau N°III-30:Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de Di-phenyl amine

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 3C, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.00280 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition de 93.74 %. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition diminue et devient 91.27 % ; En augmentant les concentrations à 20 ppm et 30 ppm ces taux d'inhibition augmentent respectivement à des valeurs presque identiques : 97.91 % et 97.91% .Avec une concentration de 50 ppm, le taux d'inhibition à baissé et devient 89.18 % .

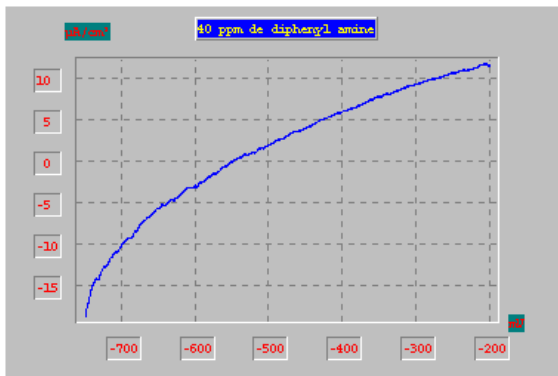


Figure III-58:Courbe Courant-tension obtenue en présence de 40 ppm de diphenyl amine

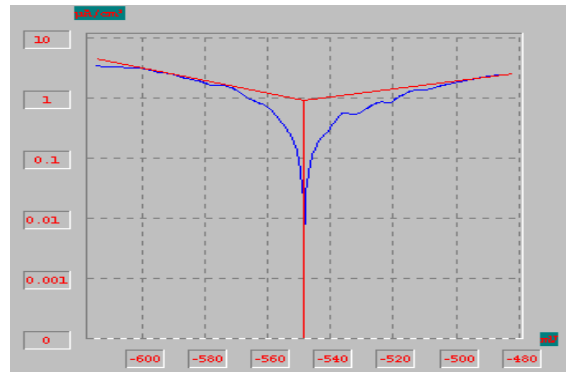


Figure III-59: Courbe Tafel obtenue en présence de 40 ppm de diphenyl amine

Concentration mg/l	E_{corr} mV/ECS	R_p Ohm/cm ²	i_{corr} mA/cm ²	B_a mV	B_c mV	v_{corr} mm/an	Taux d'inhibition
0	-586.2	378.36	0.04510	68.60	-296.6	0.527	/
10	-554.8	4220	0.00343	109.8	-105.3	0.040	92.41
20	-528.2	3690	0.00314	138.8	-122.3	0.037	92.98
30	-546.5	1800	0.00791	86.7	-85.8	0.093	82.35
40	-521.5	18560	0.00473	255.9	-191.5	0.055	89.56
50	-571.4	3040	0.00672	132.8	127.6	0.079	85.01

Tableau N°III-31 :Paramètres relatifs à l'acier au carbone en présence de 1,5-diphenyl Carbazide

Après l'addition de 10 ppm de l'inhibiteur 4C, le courant de la corrosion a baissé, il est devenu 0.00343 mA/cm² ; d'où un degré d'inhibition assez élevé de 92.41 %. Avec une concentration de 20 ppm, le taux d'inhibition augmente très légèrement à 92.98 %, Avec une concentration de 30 ppm, il diminue et sera de 82.35 % ; à une concentration de 40 ppm , celui-ci augmente à 89.56 %, mais à une concentration de 40 ppm , ce taux diminue encore à 85.01 % .

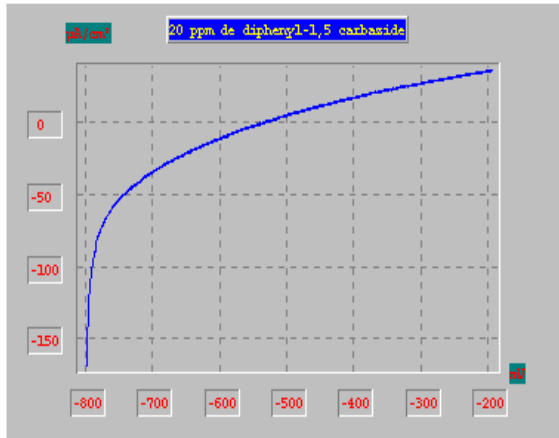


Figure III-60 : Courbe Courant-tension obtenue en présence de 20 ppm de 1,5-diPhenyl hydrazine carbazide

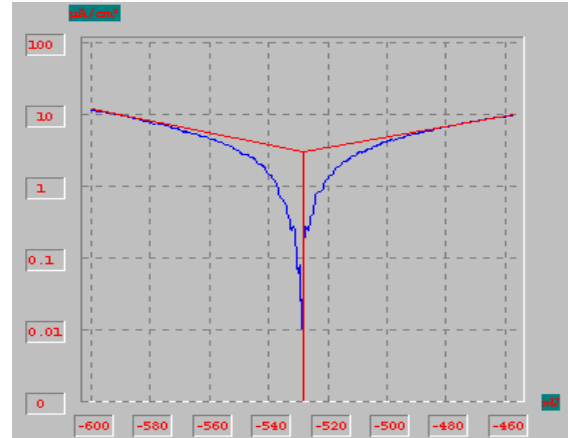


Figure III-61: Courbe Tafel obtenue en présence de 20 ppm de 1,5-diphényl carbazide

Tableau N° 1.B :Série galvanique dans l'eau de mer agitée aérée

Métal	E_{cor}/V
Magnésium	-1,4
Zinc	-0,8
Aluminium et alliages aluminium	-0,8 à - 0,5
Acier courant, fonte	-0,5 à - 0,4
Laiton	-0,2 à - 0,05
Acier inoxydables type 304, actif	-0,3
Acier inoxydable type 316, actif	-0,2
Plomb	-0,3
Laiton 60-40	-0,26
Cuivre	-0,07
Nickel passif	-0,1
Aciers inoxydables types 304 et 316, passifs	-0,2
Graphite	-0,5

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux , consiste à synthétiser plusieurs composés dérivés d'aniline, ayant des taux d'inhibition élevés, à des concentrations variant entre 10 et 50 ppm .Le choix à été porté sur de l'acier au carbone API 5 L grade B expérimenté dans trois milieux différents.

A partir de ces données, nous avons pu classer nos composés selon leur degré d'efficacité ainsi que de leur stabilité d'inhibition.

A travers les résultats obtenus, nous pouvons déduire que :

En milieu acide, malgré les taux d'inhibition élevés des composés 1A , 3C, ils perdront de leurs efficacités si on change un des paramètres (concentration ou volume).Donc seul le composé 4C peut donner des résultats acceptables à des concentrations à partir de 20 ppm.

En milieu peu acide, les taux d'inhibition restent appréciables même en changeant les concentrations des trois composés :3C , 1A et 1C .

En milieu industriel, à l'exception du composé 2B, tous les autres composés donnent de très bons résultats. C'est la raison du choix ,depuis le début, des dérivés azotés.

Si l'utilisateur arrive à injecter des doses précises de nos composés sélectionnés, dans des milieux agressifs, quelque soit les changements de volumes, il n'y a pas meilleur façon que le choix des classements par taux optimaux d'inhibition.

En revanche s'il craint des impondérables tels que arrêt de pompes ou fuites etc..., il n'a qu'à choisir les classements par stabilité des taux d'inhibition.

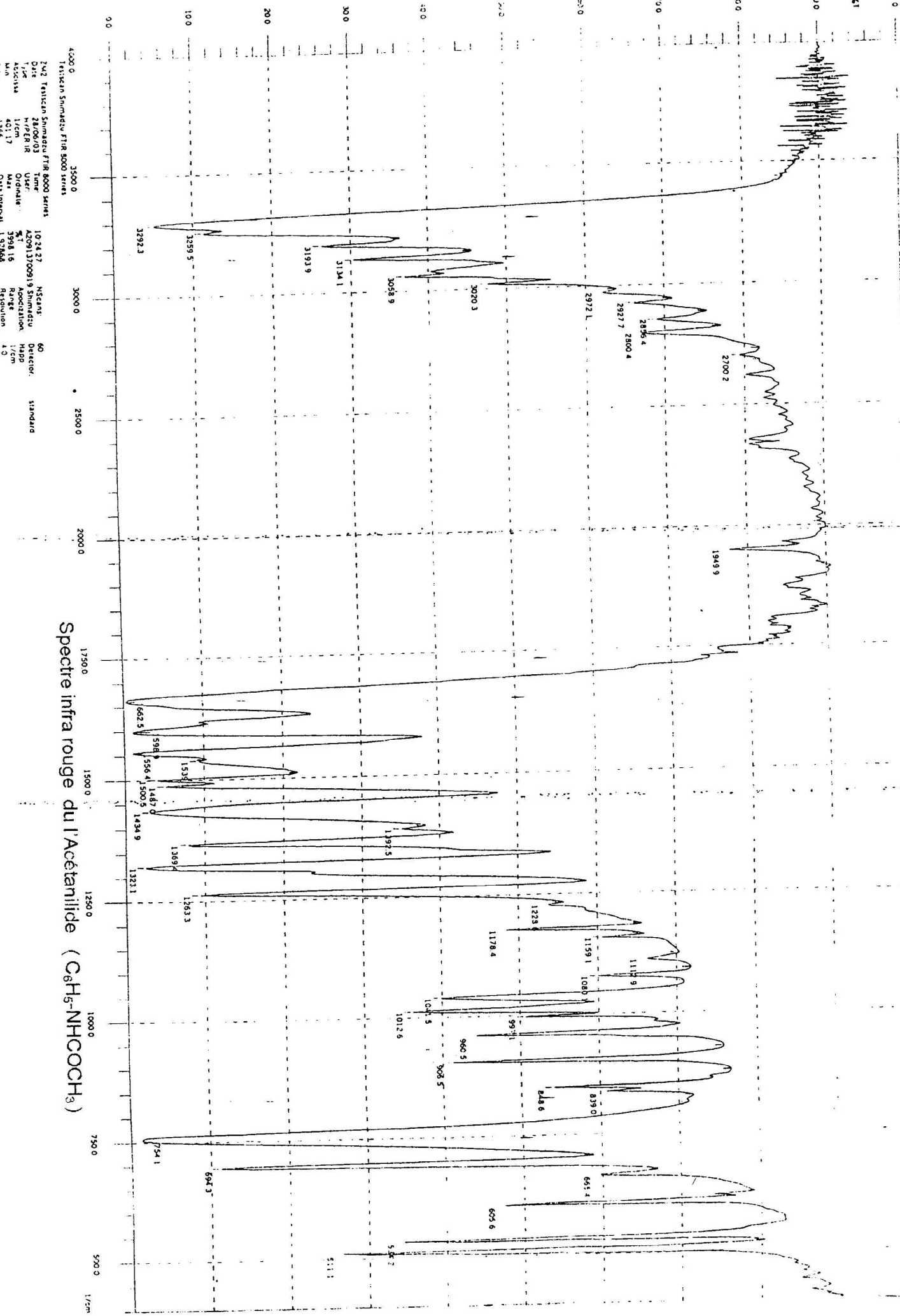
Nous avons remarqué que les taux d'inhibition des Nitroaniline et Nitroacétanilide diminuent par rapport à l'aniline et l'Acétanilide et ceci est dû à l'effet négatif du groupe NO₂ à la position para.

Comparativement avec l'étude de la figure II-5 et le classement des taux d'inhibition croissant : Pyridine , 3- Méthylpyridine , 4- Méthylpyridine ; il n'y a pas mieux que la substitution des groupes d'alkyle à la position para afin d'augmenter les taux d'inhibition à des concentrations minimales .Ce qui était notre objectif initial.

Références bibliographiques

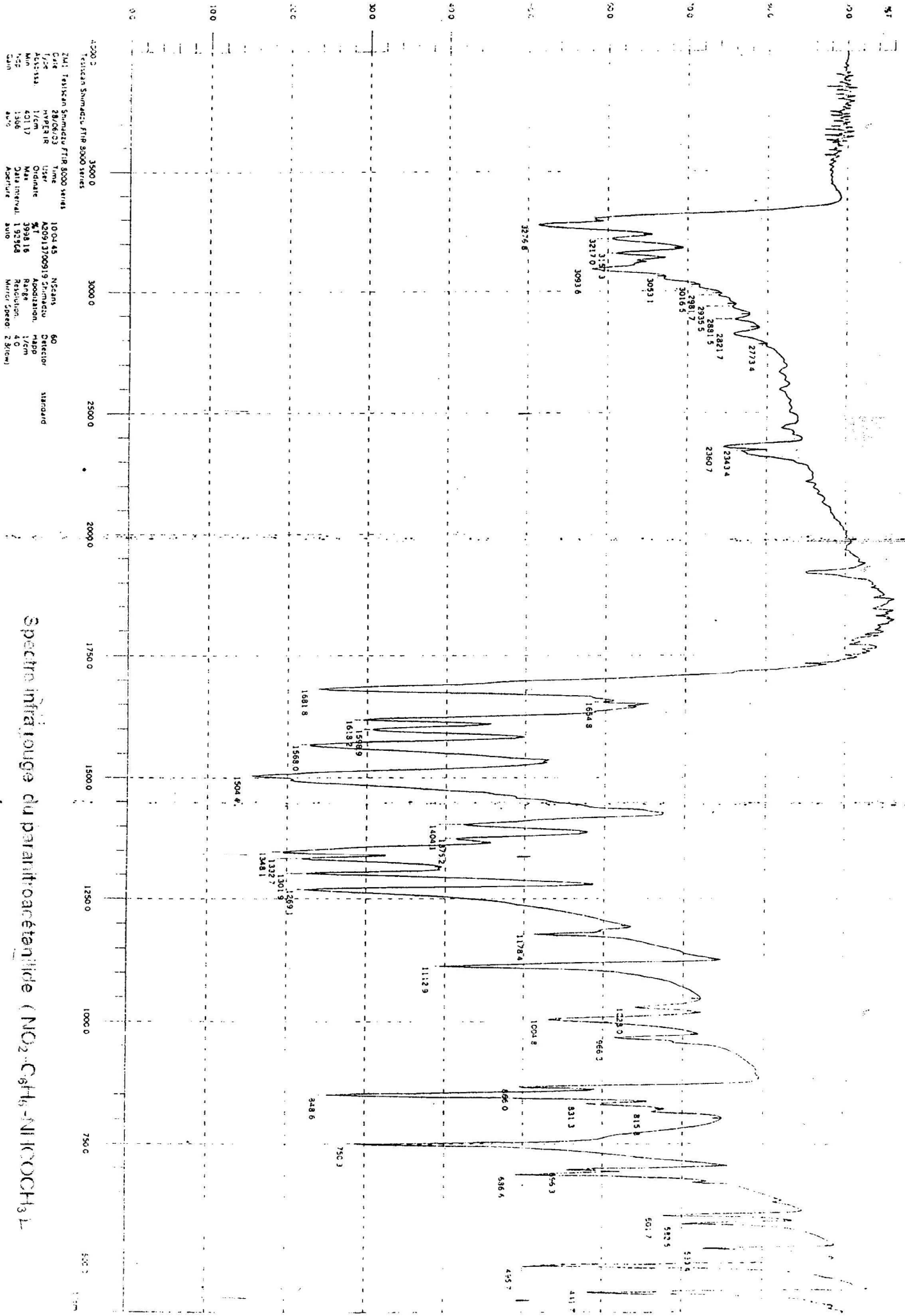
- [1] : Comité des techniciens , chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, La protection cathodique ,éditions technip 1986.
- [2] : DIETER Landolt ,corrosion et chimie de surfaces des métaux , presses polytechniques et universitaires romandes 1993
- [3] : Comité des techniciens , chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Corrosion et inhibition des puits et collectes , éditions technip 1981.
- [4] : K.E.Heusler, D.LANDOLT,S.TRASATTI, Pure and Appl.Chem.61,19(1989).
- [5] : F.MOHELLEBI ,Corrosion et techniques de protection 2000 ENP
- [6] : H.H.UHLIG,RW.REVIE, Corrosion and corrosion Control, 3rd edition , John Wiley , New yourk 441.1985.
- [7] : BRALIS G .MEADER, Précis de Métallurgie Nathar, 1990
- [8] : [M.G FONTANA, Corrosion Engineering .MC Gaw-HillBook Company,N.Y.1986.
- [9] : Eric VRIGNAUD,Eau et Environnement, Univ.Picardie, amiens 1998.
- [10] : L.LEGRAND. et G.POIRIER ,Théorie des eaux naturelles, Paris 1972.
- [11] : M , NEVEUX,La corrosion des conduites d'eau et de gaz, Paris 1968
- [12] : L.MEHIAOUI , corrosion au milieu aqueux CPE 1989.
- [13] : CLAUDE BASALO Les canalisation d'eau et de gaz,Technique et Documentation Lavoisier 1987
- [14] : Comité des techniciens , chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Manuel de traitement des eaux d'injection , éditions technip 1973.
- [15] : Handbook of chemistry and physics 73 rd Edition London 1992
- [16] : John CHRISTOPHER SCULLY ,Corrosion protection , Masson 1995
- [17] : J.PHILIPBERT, les mécanismes de la corrosion sèche,EDB 2000 France.
- [18] : M. BOURBAIX, leçons en corrosion électrochimique, Edit Cebelcor Bruxelles 1975
- [19] : I.BARIN ,Thermochemical Data of pure substances, Volmer, WEINHEIM,1989
- [20] : H.E.Mc.GANNON,The Making, Shaping and Treating of teel, 9th edition, US Steel Company, Pittsburth Pa 1971, pp.197-298.
- [21] : J.M WEST, Eelctroposition and corrosion process P.Z ,Vom 1982
- [22] : G.MILAZZO<électrochimie> Tome 1; 1996
- [23] : H.FUCHES.Phys.BL.45.105,1989
- [24] : C.ROCHAIX Electrochimie Thermodynamique-cinétique 1995.
- [25] : J.J.LAMOUREUX, précis de corrosion, BEAU-chemin 1984
- [26] : Jean CLAUDE CHARPPENTIERS, Techniques de l'ingenieur 4-1987
- [27] : Norme ISO 8407,1991
- [28] : W,H,AILOR,Hand Book of corrosion Testing and Evaluation,The Electrochemical Society , 1971
- [29] : K. HEUSLER , Encyclopedia of Electrochimistry of the Elements, vol , Merceel Dekker lin, New york 1982.

- [30] : T.SWAUER, A.BRAND, Electrochemicle ACTA, vol 26, N° 9 ,1981
- [31] : U.R.EVANS,An introduction to metallic corrosion,Edition ARNOLD, LONDON,1981
- [32] : E, McCAFFERTY,Corrosion Control by Coatings, H.Leidheiser editor,Science Press, Princeton, N.J ,1979, p279
- [33] : G.TRABANELL, Corrosion Mechanisms, F.Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York,1987.
- [34] : Techniques de la protection cathodique M.HADDADI 2000 ENP
- [35] : B. SFURNISS, A.J.HANNAFORD,V.ROGERS,P.W.G.SMITH and .R.TATCHELL, Vogel's Text of pratical organic chemistry, 1981
- [36] : Ridel-de Haën , laboratory Cmchemicals , Germany, 1981.



Spectre infra rouge du l'Acetanilide ($C_6H_5-NHCOCH_3$)

4000.0 3500.0 3000.0 2500.0 2000.0 1750.0 1500.0 1250.0 1000.0 750.0 500.0 1/cm
 Testican Shimadzu FTIR 8000 series
 Date: 28/08/03 Time: 10:24:27 NScant: 60 Detector: Standard
 Type: N/P/IR IR User: AZ0913700919 Shimadzu Resolution: 4cm⁻¹
 Access: 401.17 Wavenumber: 3998.15 Retention: 1.0
 Min: 1.966 Max: 1.966 Data Interval: 1.92668



Spectra infrarouge du parantioacétanilide (NO₂-C₆H₄-NHCOOCH₃)₂

4200.2
 Testscan Shimadzu FTIR 8000 series
 3500.0
 3000.0
 2500.0
 2000.0
 1750.0
 1500.0
 1250.0
 1000.0
 750.0
 500.0

2M1 Testscan Shimadzu FTIR 8000 series
 Date 28/06/03
 Time 10:04:45
 User N52ans
 Operator A2091370919
 Detector MTEC
 Magn 4.017
 Path 18
 Retention 1.9356
 MS 1586
 Acq 475
 Acquire and
 NS2ans
 Association: MTEC
 Path: 18cm
 Retention: 1.9356
 MTEC Speed: 2.81cm/s
 Standard

1000

%T

1100

1000

900

800

700

600

500

400

300

200

100

00

4000 0
3500 0
3000 0
2500 0
2000 0
1750 0
1500 0
1250 0
1000 0
750 0

Shimadzu FTIR 8000 series
 Date: 2008/08/08
 Time: 11:08:18
 User: M. J. ...
 Origin: ...
 Max.: 401.17
 Min.: ...
 Data Interval: 3.56
 Resolution: 4.0
 NScans: 103728
 A20913700919 Shimadzu
 Application: Hpp
 Range: 3998.16
 Detector: 29
 standard

Spectre infra rouge du parafrotrosiline (NH₂-C₆H₄-NO₂)

