

République Algérienne Démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
L'école normale supérieure d'Enseignement technologique
المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي سكيكدة

Département physique et chimie

قسم الفيزياء و الكيمياء



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme : Professeur d'Enseignement Moyenne
لنيل شهادة: أستاذ التعليم المتوسط

Spécialité: Physique

التخصص: فيزياء

Présenté par :

- RAIS Hana
- LAMRI Roumaissa

Encadré par :

Pr. BABOURI Laidi

Thème :

Etude de l'efficacité des déchets de cire gaufrée comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu HCl 0,1 M

Jury de soutenance :

Nom et prénom	Grade	Université	Qualité
Bounakdja Bilel	Maitre assistant classe A	ENSET Skikda	Président
CHEBBAH Kaouter	Maitre de conférences classe B	ENSET Skikda	Examinatrice
YAHIAOUI Ahmed Abderrahim	Maitre de conférences classe A	ENSET Skikda	Examineur

Promotion : Juin 2024

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de notre travail à l'École Normale Supérieure d'Enseignement Technologique de Skikda.

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude à Allah le Tout-Puissant, qui nous a guidés sur le bon chemin et nous a donné la force, le courage, la santé et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance à notre directeur de recherche, le professeur **Laidi BABOURI**, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour son suivi continu, ses remarques constructives et ses précieux conseils. Son encadrement a été la clé de la réussite de ce mémoire, en dépit de ses lourdes charges administratives.*

Nous tenons à remercier chaleureusement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail de recherche :

- *Monsieur le docteur **Ahmed Abderrahim YAHIAOUI**, président du jury.*
- *Madame le docteur **Kaouter CHEBBAH**, membre examinatrice.*
- *Madame le docteur **Wahida BOUFAS**, membre examinatrice.*

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à :

- ***Dr Sihem OUCHENANE**, maître de conférences classe A à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour son aide précieuse dans le traitement des résultats de notre travail. Ses conseils avisés et son expertise ont été d'une grande importance pour la qualité de notre recherche.*
- *L'équipe du laboratoire de chimie et thermodynamique d'ENSET Azzaba : **Mrs. Mohamed MESSIKH** et **Fares DJEBIHA**, ainsi que **Mme Sihem LAMARI**, ingénieur au laboratoire de métallurgie physique et propriétés des matériaux de l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour leur aide technique indispensable à la réalisation des essais expérimentaux de ce mémoire.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent tout particulièrement au **Dr Hani BOUBEKRI**, chef de département, et au **Dr Salih RAHMOUNI**, chef de département de Technologie, pour leur aide précieuse.*

En conclusion, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à toutes les personnes qui nous ont soutenus et accompagnés tout au long de notre parcours d'études.

Roumaissa LAMARI et Hana RAIS

*****إهداء*****

الحمد لله الذي بنعمته تنال الغايات وتُصوب الأمنيات، ميسر البدايات ومثمر النهايات،
الحمد لله الذي وفقني لهذا وما توفيقى إلا به، الحمد لله الذي جعلني أهلاً "للعلم
والتعليم".

أهدي ثمرة جهدي وفرحة تخرجي:

■ إلى ملاكي في الحياة، قرة عيني وجنة قلبي، من سهرت معي في كل ظروف
وحالاتي، أعز ما أملك:

أمي الحبيبة

■ إلى من منحنا عمراً من عمره، وتعب وشقى لنسعد ونرقى:

أبي الغالي

■ إلى من آمن بي ودعمني في كل خطوة، سندي في الحياة وأخي الوحيد:

سامي

■ إلى من قاسمني مشقتي وسعادتي، ومن أنس قلبي وخفف خطواتي، إلى أخواتي:

لبني وأية

■ إلى كل العائلة الكريمة، كبيراً وصغيراً، وخاصةً منهم الأقرب إلى قلبي:

أميرة ودعاء

■ إلى أجمل صدفة وأفضل شخص تعرفت عليه في مسيرتي الجامعية، إلى اختي

من ام ثانية :حياة

■ إلى صديقة العمر ورفيقة الدرب:

رباب

■ إلى من تقاسمت معهم البسمة والدمعة، إلى من عرفت معنى الحياة بوجودهم، إلى

صديقاتي:

أحلام، إيمان، إكرام، شيماء، يسرى، شروق

■ إلى من ساندتني وقاسمتني رحلتي الجامعية طوال اربع سنوات الى حبيبة قلبي

رفيقتي في العمل :

رميسة

■ إلى كل من وسعهم قلبي ولم يذكرهم قلبي

هنا

*****إهداء*****

الحمد لربي على كثير فضله وجمال عطائه.

لم تكن الرحلة قصيرة، ولا ينبغي لها أن تكون كذلك. لم يكن الحلم قريباً، ولم يكن الطريق محفوفاً بالتسهيلات، لكنني فعلتها وختمتها بين دفعتي هذا العمل المتواضع. أهدي ثمرة جهدي وفرحة تخرجي:

- ❖ إلى من هي في الحياة حياة، إليها ينحني الحرف حباً وامتناناً، إلى أعلى الأحباب، إلى أمي، وعليك السلام.
- ❖ إلى من كلله الله بالهبة والوقار، ودعمني وأعطاني بلا حدود، إلى أبي الغالي.
- ❖ إلى من قيل فيهم "سنشدّ عضدك بأخيك"، إلى اخوتي : الأمين، جواد، سفيان، شكري، وليد، محمد، فارس.
- ❖ إلى أمي الثانية اختي الكبرى: نصيحة الى من أمنت بقدراتي أختي: وسام الى من تذكروني بقوتي وتقف خلفي: أختي سمية .
- ❖ إلى أميرات وصغار العائلة وقررة عين خالتهم : امجد، عمران، رتال، عبيدة، سلسبيل.
- ❖ إلى رفقاء خطوتي الأولى وما قبل الأخيرة، إلى من كانت خلال السنين العجاف سحاباً ممطراً:
هند.
- ❖ إلى من زادني شرف صحبتهن، إلى جميلات دفعتي وأخواتي اللواتي لم تلدهم أمي، رفقاء الإقامة:
ياسمين ، حنين، نادين ، كهينة ، شيماء ، دارين ، جواهر
- ❖ إلى رفيقتي وحببتي من تقاسمت معها هذا العمل وعشنا معا جميع اللحظات شكراً على اللحظات التي صنعناها:
هناء
- ❖ إلى كل من علمني حرفاً وساهم في تطويري، إلى من زادني فوق الحبّ حباً.
- ❖ إلى كل من نساهم قلبي ولم ينساهم قلبي، كل بقدره ومقامه.

Résumé :

La corrosion de l'acier pose un défi important pour de nombreuses industries, causant des dommages économiques et des risques pour la sécurité. La recherche d'inhibiteurs de corrosion efficaces est donc essentielle. Parmi ces inhibiteurs, certains composés organiques, comme la cire gaufrée, ont le potentiel de réduire ou d'arrêter la corrosion des métaux exposés aux acides.

Ce travail a étudié l'effet de la cire gaufrée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans un milieu HCl 0,1 mol/L.

L'étude s'est déroulée en deux étapes :

1. Etude théorique : Une revue bibliographique approfondie a été réalisée pour comprendre l'acier, la cire gaufrée, la corrosion, le milieu HCl et les méthodes de protection contre la corrosion.

2. Etude appliquée : L'efficacité de la cire gaufrée a été évaluée par différentes expériences et techniques :

- **Etude statique (méthode de perte de poids) :** Cette méthode a permis de quantifier la perte de masse de l'acier avec la cire gaufrée, donnant une indication préliminaire de son efficacité.
- **Etudes par méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires (E=f(t), i-E et SIE) :**
 - **Sans prise en compte du facteur temps :** Ces analyses ont fourni des informations sur le comportement à la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0.1M en absence et en présence de la cire gaufrée.
 - **Avec prise en compte du facteur temps :** Ces analyses ont permis d'évaluer l'effet de la cire gaufrée comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0.1M pour des durées de :1H, 4H et 24 H.

Avant d'étudier son effet inhibiteur, les propriétés physiques et chimiques de la cire gaufrée ont été caractérisées pour mieux comprendre son mode d'action.

Les résultats ont montré que la cire gaufrée est un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier dans un milieu HCl 0,1 mol/L. Son efficacité a été confirmée par toutes les expériences et techniques réalisées.

Mots clés : acier - inhibiteur – cire -corrosion - protection - milieu HCl 0,1 M - perte de poids - méthodes électrochimiques

ملخص

تُشكل ظاهرة تآكل الفولاذ تحديًا هائلًا للعديد من الصناعات، مما يُسبب خسائر اقتصادية ومخاطر على السلامة. لذلك، تُعدّ أبحاث مُثبّطات التآكل الفعّالة ضرورية للغاية. من بين هذه المُثبّطات، تتمتع بعض المركبات العضوية، مثل الشمع المنقوش، بإمكانية تقليل أو وقف تآكل المعادن المُعرّضة للأحماض.

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية الشمع المنقوش كمُثبّط لتآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك 0.1M

تألّفت الدراسة من مرحلتين:

1. الدراسة النظرية:

أُجريت مراجعة شاملة لمختلف المفاهيم التي تخص الفولاذ ومادة الشمع المنقوش والتآكل ووسط حمض الهيدروكلوريك وطرق حماية الفولاذ من التآكل.

2. الدراسة التطبيقية:

تم تقييم فعالية الشمع المنقوش باستخدام تجارب وتقنيات مختلفة:

- **الدراسة الثابتة (طريقة فقدان الوزن):** قاست هذه الطريقة فقدان كتلة الفولاذ مع الشمع المنقوش، مما يُعطي مؤشرًا أوليًا لفعاليتيه.
- **الدراسات الكهروكيميائية:** وفّرت هذه التحليلات معلومات حول سلوك تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك 0.1 مول/لتر في غياب وجود الشمع المنقوش.

قبل دراسة تأثيره المُثبّط، تمّت ملاحظة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة الشمع المنقوش لفهم آلية عمله بشكل أفضل.

أظهرت النتائج أن الشمع المنقوش مُثبّط تآكل فعّال للفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك 0.1 مول/لتر. وقد أكّدت جميع التجارب والتقنيات المُستخدمة فعاليته.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ - المُثبّط - الشمع - التآكل - الحماية - وسط حمض الهيدروكلوريك 0.1 مول/لتر - فقدان الوزن - الطرق الكهروكيميائية.

Abstract

This study aims to investigate the effectiveness of wax as a corrosion inhibitor for steel in a 0.1 M HCl medium.

The study was conducted in two phases :

1. Theoretical Study:

A comprehensive literature review was carried out to understand the properties of steel, wax, corrosion, HCl medium, and steel corrosion protection methods.

2. Applied Study:

The efficacy of wax was evaluated using various experiments and techniques :

- **Static Study (Weight Loss Method):** This method measured the weight loss of steel with wax, providing a preliminary indication of its effectiveness.
- **Electrochemical Studies:**
 - **Non-Time-Dependent:** These analyses provided insights into the corrosion behavior of steel in 0.1 M HCl medium in the absence and presence of wax.
 - **Time-Dependent:** These analyses assessed the effect of wax as a corrosion inhibitor for steel in 0.1 M HCl medium for durations of 1 hour, 4 hours, and 24 hours.

Before investigating its inhibitory effect, the physicochemical properties of wax were characterized to better understand its mechanism of action.

The results revealed that wax is an effective corrosion inhibitor for steel in a 0.1 M HCl medium. Its effectiveness was confirmed by all the experiments and techniques employed.

Keywords: Steel - Inhibitor –wax- Corrosion - Protection - 0.1 M HCl Medium - Weight Loss - Electrochemical Methods

Table de matières

Dédicaces

Remerciements

Résumé

ملخص

Abstract

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique.

1.1.L'acier 2

1.1.1. Généralités 2

1.1.1.1.Définition 2

1.1.1.2. Caractéristiques 3

A- Caractéristiques physiques 3

B- Caractéristiques mécaniques 3

C- Caractéristiques chimiques 4

D- Caractéristiques magnétiques 4

1.1.2. Processus de fabrication 5

1.1.2.1.Etapes de fabrication 5

1.1.2.2. Formes de produits 8

1.1.3. Types 9

1.1.4. Utilisation 10

1.2.La Corrosion 11

Table de matières

1.2.1. Définition de la corrosion	11
1.2.2. Mécanismes de la corrosion	11
A- Corrosion par cellule électrochimique	11
B- Mécanisme de la corrosion par dissolution directe	12
1.2.3. Facteurs influençant la corrosion	14
1.2.3.1. Nature du métal	14
1.2.3.1.1. Composition chimique	14
1.2.3.1.2. Microstructure	14
1.2.3.2. Environnement	14
1.2.3.2.1. Type d'électrolyte	14
1.2.3.2.2. Concentration des ions agressifs	14
1.2.3.2.3. Présence d'agents oxydants	15
1.2.3.2.4. Température	15
1.2.3.3. Contraintes mécaniques	15
1.2.3.3.1. Contraintes de traction	15
1.2.3.3.2. Contraintes résiduelles	16
1.2.3.4. Facteurs biologiques	16
1.2.3.4.1. Micro-organismes	16
1.2.4. Types de corrosion	16
1.2.4.1. Corrosion uniforme	16
1.2.4.2. Corrosion par piqûres	17
1.2.4.3. Corrosion cavernueuse	17
1.2.4.4. Corrosion par fatigue	18
1.2.4.5. Corrosion frottement (tribocorrosion)	18
1.2.4.6. Corrosion inter granulaire (IGC)	18
1.2.5. Méthodes de protection contre la corrosion	19
1.2.5.1. Barrières physiques	19
A- Revêtements protecteurs	19
B- Protection cathodique	20
1.2.5.2. Protection par inhibiteurs	23
1.2.5.2.1. Conditions d'utilisation	23
1.2.5.2.2. Les classes d'inhibiteurs	24
1.2.5.2.3. Classement selon la nature de l'inhibiteur	24
A- Les inhibiteurs organiques	24

Table de matières

B- Les inhibiteurs minéraux	25
1.2.5.2.4. Classement selon le mécanisme d'action	25
A. Mécanisme d'action électrochimique	26
B. Mécanismes d'action interrassiale	27
C. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	27
D. Inhibition par passivation	29
E. La formation de films superficiels par précipitation	29
F. Elimination de l'agent corrosif	30
1.2.5.2.5. Domaine d'application	30
1.2.5.3. Modification de l'environnement	30
1.2.5.3.1. Contrôle de pH Modification de l'environnement	31
1.2.5.3.2. Dégazage	31
1.2.5.3.3. Désaération	32
1.2.5.3.4. Conception et choix des matériaux	32
A. Sélection d'aciers résistants à la corrosion	32
B. Conception pour minimiser les zones de stagnation et les contraintes mécaniques	32
1.2.5.3.5. Maintenance et surveillance	33
A. Inspections régulières	33
B. Nettoyage et entretien des surfaces	33
C. Renouvellement des protections si nécessaire	33
1.3. Cire	33
1.3.1. Définition	33
1.3.2. Types	33
1.3.2.1. Cires naturelles	34
1.3.2.1.1. Cires d'abeille	34
1.3.2.1.2. Cires végétales	34
1.3.2.2. Cires synthétiques	36
1.3.2.2.1. Cires polyéthyléniques	36
1.3.2.2.2. Cires à base de polymères fluorés	37
1.3.3. Utilisation	37
1.3.4. Cire gaufrée	40
1.3.4.1. Définition	40
1.3.4.2. Caractéristiques	41
1.3.4.3. Fabrication de la cire gaufrée	41

Table de matières

Conclusion	43
Chapitre 2 : Techniques, protocoles et conditions expérimentales	
2.1. Techniques d'analyse de la corrosion	44
2.1.1. Mesure de la perte de masse	44
2.1.2. Mesures électrochimique	44
A. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	44
B. Courbes de polarisation	45
C. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	46
2.2. Techniques d'analyse physique	49
2.2.1. Observation par microscopie optique	49
2.2.2. Technique de spectroscopie Infrarouge (FTIR/ATR)	50
2.2.3. Diffraction aux rayons X (DRX)	51
2.3. Protocoles expérimentaux	52
2.3.1. Densité	52
2.3.2. point de fusion	53
2.3.3. Solubilité	54
2.3.4. Viscosité	54
2.3.5. Indice de refraction	56
2.3.6. Point de congélation	57
2.3.7. Indice d'acide	57
2.3.8. Indice de saponification	58
2.3.9. Indice d'ester	59
2.3.10. Mesure de la perte de masse	59
A. Matériels	59
B. Protocole experimental	60
C. Conditions expérimentales	62
2.3.11. Mesures électrochimiques	62
A. Préparation de l'électrode de travail	62
B. Application du revêtement à base de cire gaufrée sur l'électrode de travail	63
C. Réalisation des essais électrochimiques	65
Conclusion	67

Table de matières

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Introduction	68
3.1 Caractérisation des matériaux utilisés	68
3.1.1 Acier	68
3.1.2 Cire	69
3.2. Analyse des propriétés physico-chimiques de la cire gaufrée	71
3.2.1. Propriétés physiques de la cire gaufrée	71
3.2.2. Analyse du comportement thermique de la cire gaufrée : Étude du point de fusion et de la cinétique de fusion	72
3.2.3. Evaluation de la solubilité de la cire gaufrée	74
3.3. Etude de protection contre la corrosion de l'acier avec la cire gaufrée	76
3.3.1. Essais de perte de masse	76
3.3.2. Essais électrochimiques	78
A. Étude du comportement à la corrosion de l'acier en milieu acide en absence et en présence	78
Conclusion	80
Conclusion générale	82

Liste de figures

Désignation	page
Chapitre 01 : Revue bibliographique	
Figure 1.1 : Cellule électrochimique.	13
Figure 1.2 : Corrosion uniforme.	16
Figure 1.3 : Propagation de la piqûre dans l'aluminium.	17
Figure 1.4 : Corrosion par caverneuse.	17
Figure 1.5 : Corrosion frottement (tribocorrosion).	18
Figure 1.6 : Corrosion inters granulaire.	19
Figure 1.7 : Corrosion en présence de revêtements métalliques (a) plus nobles et (b) moins nobles que le substrat.	20
Figure 1.8 : Protection cathodique par courant imposé.	22
Figure 1.9 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques.	27
Figure 1.10 : Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	29
Figure 1.11 : La cire d'abeille.	34
Figure 1.12 : La cire de Carnauba.	35
Figure 1.13 : La cire de Candellila.	36
Figure 1.14 : Cires polyéthyléniques.	36
Figure 1.15 : Cire à base de polymères fluorés.	37
Figure 1.16 : Feuilles de la cire gaufrée.	40
Figure 1.17 : Gaufreuse à cylindres.	42
Chapitre 02 : Techniques, protocoles et conditions expérimentales	
Figure 2.1 : Evaluation du potentiel en fonction du temps d'immersion.	45
Figure 2.2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	46
Figure 2.3 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	48
Figure 2.4 : Photographie du microscope optique utilisé pour l'observation métallographique.	50
Figure 2.5 : Photographie du spectrophotomètre.	51
Figure 2.6 : Photographie du diffractomètre utilisé	52
Figure 2.7 : Etapes de détermination de la densité.	53

Liste de figures

Figure 2.8 : Banc de klofer.	53
Figure 2.9 : Etapes de détermination de la solubilité	54
Figure 2.10 : Etapes de détermination de la viscosité.	55
Figure 2.11 : Le Refractomètre.	56
Figure 2.12 : Photographie du dispositif expérimental de la perte de masse.	60
Figure 2.13 : Une photographie d'une machine de découpe au plasma.	60
Figure 2.14 : Étapes de préparation de l'électrode de travail.	62
Figure 2.15 : Photographie de la polisseuse utilisée.	63
Figure 2.16 : Photographie du dispositif expérimental des essais électrochimiques.	65
Chapitre 03 : Résultats et discussions	
Figure 3.1 : Spectre DRX du métal utilisé	69
Figure 3.2 : Photographie de la cire gaufrée	69
Figure 3.3 : Dispositif de chauffage pour le suivi la température de la fusion de la cire gaufrée en fonction du temps.	72
Figure 3.4 : Suivi de l'évolution du point de fusion de la cire en fonction du temps	73
Figure 3.5 : Valeurs du taux de corrosion de l'acier en milieu HCl0.1M en absence et en présence de la cire gaufrée.	77
Figure 3.6 : Courbe de polarisation à 25°C de l'acier en milieu acide (HCl, 0.1M) (a) sans cire gaufrée (b) avec cire gaufrée	79

Liste des tableaux

Désignation	page
Chapitre 01 : Revue bibliographique	
Tableau 1.1 : Types d'aciers	09
Chapitre 2 : Techniques, protocoles et conditions expérimentales	
Tableau 2.1 : Essais de la perte de masse.	61
Tableau 2.2 : Les conditions expérimentales de la perte de masse.	62
Tableau 2.3 : Conditions expérimentales des essais électrochimiques (Tracé des courbes de polarisation $I=f(E)$).	66
Chapitre 03 : Résultats et discussions	
Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier.	69
Tableau 3.2 : Propriétés physiques de la cire gaufrée.	71
Tableau 3.3 : Résultats du suivi du point de fusion de la cire gaufrée	73
Tableau 3.4 : Résultats de tests de solubilité de la cire gaufrée dans divers solvants et solutions	75
Tableau 3.5 : Résultats de perte de masse	76
Tableau 3.6 : Valeurs électrochimiques et l'efficacité de protection de l'acier en milieu acide (HCl, 0.1M) sans et avec cire	80

Liste des symboles et abréviations

Symboles etabrévréations	Nom complet
Re	Limité d'élasticité.
RM	Résistance à la traction.
A	Allongement à rupture.
E	Module d'élasticité.
KCV	Résilience.
ρ	Masse volumique de la substance (cire).
m	Masse de la substance (cire).
v	Volume de la substance (cire).
ρ_b	Densité de la bille.
ρ_f	Densité du liquide.
g	Constante gravitationnelle (9.81m/s ²).
v_t	Vitesse de la bille dans le liquide.
r	Rayon de la bille.
I_A	Indiced'acide.
V	Volume en ml d'hydroxyde de potassium.
N	Normalité de la solution de potassium.
M	Masse molaire de KOH (56.1 g/mol).
IS	Indice de saponification.
V₀	Volume en ml de HCl utilisé pour l'essai à blanc.
V	Volume en ml de HCl utilisé pour l'échantillon à analyser.
P	Prised'essai en gramme.
N	Normalité de la solution.
IE	Indiced'ester.
E	Potentiel de corrosion.
i_{corr}	Densité de courant de corrosion, en A.m-2.
t	Temps d'immersion en sec.
n	Nombred'électrons.
F	Constante de Faraday = 96485 C/mol.
EI (%)	L'efficacitéinhibitrice des inhibiteurs.

Liste des symboles et abréviations

ω	La pulsation.
f	La fréquence de la perturbation en Hertz.
E_0	Potential initial.
ΔE	L'amplitude.
Z_{Re}	Impédance réelle.
$-Z_{Im}$	Impédance imaginaire.
φ	La phase.
I_a	Courant faradique.
I_b	Le courant de charge de la double couche.
R_s	La résistance du circuit de Randles.
C_d	La capacité.
R_{ts}	La résistance de Transfert de charge.
Δm	Perte de masse de l'échantillon.
m_0	Masse de l'échantillon avant l'essai.
m_1	Masse de l'échantillon après l'essai.
V_{corr}	Vitesse de corrosion.
A	Surface de l'échantillon.
T	Temps d'exposition.
D	Densité du métal.
IE	L'efficacité inhibitrice.

Introduction générale

La corrosion, phénomène omniprésent dans notre environnement, représente une menace majeure pour les infrastructures et les équipements en acier. En effet, elle entraîne une dégradation progressive des propriétés mécaniques et fonctionnelles de ces matériaux, conduisant à des défaillances structurelles, des pertes économiques importantes et des risques pour la sécurité.

Parmi les milieux corrosifs les plus agressifs, l'acide chlorhydrique (HCl) est couramment utilisé dans divers domaines industriels, tels que le traitement des métaux, la production chimique et le nettoyage. La corrosion de l'acier dans les solutions d'HCl est particulièrement préoccupante en raison de sa rapidité et de sa gravité.

Face à ce défi, la recherche de solutions efficaces pour protéger l'acier contre la corrosion dans des environnements agressifs est cruciale. Les inhibiteurs de corrosion constituent une approche prometteuse pour ralentir ou même empêcher ce phénomène. Parmi les inhibiteurs potentiels, la cire gaufrée a suscité un intérêt particulier en raison de ses propriétés uniques et de sa nature biodégradable.

La cire gaufrée est un composé organique utilisé dans l'apiculture. Sa structure complexe et ses propriétés hydrophobes lui confèrent la capacité de former une barrière protectrice sur la surface de l'acier, empêchant ainsi l'attaque des ions chlorure agressifs. De plus, la cire gaufrée est biodégradable et respectueuse de l'environnement, ce qui en fait une alternative intéressante aux inhibiteurs de corrosion traditionnels souvent toxiques et polluants.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité de la cire gaufrée comme inhibiteur de corrosion pour protéger l'acier dans un milieu HCl 0,1 M.

Les résultats de cette étude apporteront des connaissances précieuses sur le potentiel de la cire gaufrée comme inhibiteur de corrosion pour l'acier dans des environnements HCl agressifs. Ces connaissances pourraient conduire au développement de nouvelles stratégies de protection contre la corrosion plus efficaces, durables et respectueuses de l'environnement.

De plus, cette étude pourrait contribuer à la promotion de l'utilisation de produits naturels dérivés, tels que la cire gaufrée, comme alternatives aux inhibiteurs de corrosion traditionnels souvent toxiques et polluants.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- **Chapitre 1 : Revue bibliographique** Ce chapitre présente une synthèse des connaissances scientifiques sur la corrosion de l'acier dans les solutions d'HCl, les moyens de protection contre la corrosion en générale et la cire gaufrée en particulier.
- **Chapitre 2 : Techniques, protocoles et conditions expérimentales** Ce chapitre décrit en détail les techniques expérimentales employées, les protocoles et dispositifs expérimentaux et les conditions expérimentales mises en œuvre.
- **Chapitre 3 : Résultats et Discussion** Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de l'étude et les analyse en détail. Il propose également une discussion approfondie des résultats et les met en perspective avec les connaissances scientifiques actuelles.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Ce chapitre comprend un traitement bibliographique abordant chacun des aspects suivants : les propriétés, les types et les utilisations des mots-clés de l'étude, à savoir : l'acier, la corrosion, les moyens de protection, la cire....

1.1. L'acier

1.1.1. Généralités

1.1.1.1. Définition

L'acier est un matériau à composition ajustable :

Suivant la qualité d'acier que l'on veut obtenir, il est possible d'abaisser le pourcentage de ces impuretés au cours de l'élaboration, ou au contraire de l'augmenter pour obtenir des propriétés particulières. L'acier peut également contenir d'autres éléments issus de son élaboration ou ajoutés volontairement, en vue d'ajuster sa composition chimique, et par conséquent, ses caractéristiques mécaniques. Les aciers ont une teneur en carbone qui peut varier de 0.005 % à 1,5 % en masse, voir exceptionnellement 2 %. Un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2%, mais cette valeur de 2% est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte.

L'acier est constitué majoritairement le fer additionné d'un faible pourcentage de carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. L'augmentation de la teneur en carbone améliore la dureté de l'alliage et la résistance mécanique à la rupture moins il y a de carbone, plus l'acier est déformable, plus il y a de carbone, plus l'acier est dur et résistant. Un acier ordinaire contient principalement du silicium, du manganèse, du soufre et du phosphore [1].

L'acier est le matériau de prédilection de l'architecture durable, créative et technique. Il cumule de multiples avantages pour la construction neuve, la rénovation ou l'évolution des bâtiments.

Avec l'acier, toutes les formes, toutes les dimensions sont permises. Les constructions acier sont modulables, libèrent de vastes espaces sans poteaux intermédiaires, sont faciles à entretenir et à réhabiliter et sont évolutives [2].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.1.1.2. Caractéristiques

Pour permettre la caractérisation des aciers, les quatre critères principaux sont les caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques et magnétiques [3].

A- Caractéristiques physiques :

Les propriétés physiques de l'acier en font un matériau particulièrement apte à la construction métallique. Par la grande diversité de ses caractéristiques, à chaque emploi peut correspondre un acier (masse volumique, module d'élasticité longitudinal, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation, conductivité thermique et résistivité électrique...) [3].

B- Caractéristiques mécaniques :

Les propriétés mécaniques d'un acier varient énormément en fonction de sa composition chimique et du traitement thermomécanique appliqué pendant le processus de fabrication.

Elles concernent la déformation d'un matériau (acier) soumis à une force. Les principales propriétés mécaniques d'un acier sont :

- **Limité d'élasticité : (Re) en N/mm^2 ou MPa**

C'est la limite de la charge au-delà de laquelle le métal se déforme de façon irréversible est-à-dire qu'il ne retrouve plus sa géométrie initiale ; la déformation n'est plus élastique et subsiste, elle devient plastique. Elle sert au calcul à la contrainte des éléments travaillant à la flexion, au cisaillement, au flambement [3].

- **Résistance à la traction (rupture) : (RM) en N/mm^2 ou MPa**

C'est la plus grande force que le métal peut supporter en traction avant rupture. Elle sert au calcul de fatigue [3].

- **Allongement à rupture : (A) en %**

C'est l'allongement maximal tolérable avant la rupture [3].

- **Module d'élasticité : (E) en N/mm^2**

Exprimant la rigidité du métal, c'est le facteur de proportion entre une contrainte appliquée à une barre et l'allongement relatif de cette barre dans le domaine plastique [3].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- **Résilience : (KCV) en J/cm²**

C'est une caractéristique qui permet d'apprécier la résistance d'un métal à une rupture brutale. L'essai consiste à rompre à l'occasion d'un choc unique une section métallique entaillée en son milieu, reposant sur 2 appuis et sollicitée en flexion. Il s'agit d'un des principaux critères de choix de qualité d'acier pour les constructions soudées [3].

- **Dureté**

C'est la résistance à la déformation, Cette caractéristique permet d'estimer les propriétés mécaniques d'un métal. En effet, des correspondances entre les résultats de mesure de dureté et le niveau de résistance (essentiellement à la traction) ont été établies, elles dépendent de la nature du métal de base [3].

C- Caractéristiques chimiques :

Les métaux sont susceptibles de réagir chimiquement une fois en contact avec d'autres éléments. Lorsqu'il y a altération, on parle de corrosion.

La réactivité des aciers avec leur environnement est importante. La corrosion atmosphérique dépend de l'humidité relative et de la pollution de l'air. Elle engendre une dégradation du matériau en termes d'épaisseur, de poids et par conséquent de performances.

Ténacité C'est la capacité d'un métal à résister à la propagation brutale d'une fissure. Comme il est pratiquement impossible de garantir qu'une construction ne comporte aucun défaut, il est indispensable de prendre en compte ces défauts pour estimer la taille critique de ces défauts au-delà de laquelle ils seront responsables de la rupture et en deçà de laquelle la rupture serait évitée [3].

D- Caractéristiques magnétiques :

Les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques sont ferromagnétiques « prennent à l'aimant » suite à la présence de la ferrite et de la martensite. En revanche, les aciers inoxydables austénitiques présentent, à température ambiante, une structure austénitique qui leur permet d'être paramagnétiques (amagnétiques). Certains aciers inoxydables austénitiques peuvent devenir légèrement ferromagnétiques après une déformation importante (frappe à froid, emboutissage). En effet, la déformation provoque une modification partielle de la structure austénitique en structure martensitique (formation de martensite d'écrouissage) et devenir ainsi un peu magnétique [4].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.1.1. Processus de fabrication

La production industrielle de l'acier est relativement récente puisqu'elle remonte à une centaine d'années environ.

Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. Pour résister à ces sollicitations et/ou agressions, des éléments chimiques peuvent être ajoutés en plus du carbone.

Ces éléments sont appelés éléments d'additions, les principaux sont le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le molybdène (Mo). La fabrication des aciers se décompose schématiquement en 6 étapes regroupées en trois parties :

A. Des matières premières à l'acier liquide : Ajuster la composition chimique de l'acier deux procédés : filière « fonte » et filière « ferrailles ».

Cette première étape vise à combiner, selon des dosages précis, les composants chimiques de l'acier : fer et carbone (composants de base) et éventuels additifs qui vont différencier les qualités de l'acier en fonction de son utilisation future [5].

B. De l'acier liquide aux demi-produits : solidification de l'acier et ébauches de formes deux procédés, coulée continue principalement, mais aussi coulée en lingots.

C. Des demi-produits aux produits finis : mise en forme et mise à dimensions par laminage, finitions diverses avant la livraison deux familles de produits :

- Les produits plats : tôles fortes, tôles minces laminées à chaud, tôles laminées à froid.
- Les produits longs : barres, fils machine, ronds à tubes, profilés moyens et lourds, rails [5].

1.1.1.1. Etapes de fabrication

La préparation des matières premières : Le travail dans l'aciérie et la transformation au laminoir. On distingue deux filières d'approvisionnement de l'aciérie : l'une dite filière fonte, alimentant les hauts fourneaux, et l'autre dite filière électrique, alimentant les fours électriques. Les différences fondamentales entre les aciers de la filière fonte et ceux de la filière électrique sont qu'ils sont créés à partir de deux matières premières principales, le minerai de fer et le charbon. La production d'acier liquide, avant coulée, va se faire à partir des hauts fourneaux et de la fonte liquide à 1400°C.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Pour réaliser cette fonte, il est nécessaire de préparer les matières premières dans une usine constituée d'une cokerie et d'une usine d'agglomération. La filière fonte est essentiellement mise en œuvre dans ce qu'on appelle les usines intégrées [6].

A. L'usine d'agglomération

Les aciers de la filière fonte sont élaborés à partir de deux matières premières principales, le minerai de fer et le charbon. Le minerai de fer est un produit naturel très présent sur la Terre. Le fer représente à peu près 5% de l'écorce terrestre et la sidérurgie utilise surtout les minerais à base d'hématite (Fe_2O_3).

C'est un agrégat de matières minérales (oxydes, carbonates et sulfures de fer) susceptibles d'être transformées en fer de manière économique. A l'état brut, le minerai de fer possède des propriétés chimiques et physiques qui le rendent inexploitable par le haut fourneau. Il faut donc le préparer pour le rendre compatible avec le processus industriel de fabrication de la fonte [6].

B. Le minerai de fer, de l'état brut à l'aggloméré

L'usine d'agglomération reçoit le minerai de fer en provenance d'un quai minéralier ou d'un parc à minerais. Ce minerai est tout d'abord séparé par tri puis broyé et calibré en grains qui s'agglomèrent entre eux. Le mélange obtenu est ensuite cuit sous une hotte d'allumage à 1 300 °C. Le minerai aggloméré obtenu et appelé le gâteau et est concassé avant d'être transféré vers le haut fourneau. L'aggloméré se caractérise par des propriétés physico-chimiques précises : une granulométrie resserrée (5-50 mm) une résistance mécanique contrôlée une analyse chimique précise et régulière, surtout en ce qui concerne la gangue qui détermine la composition du laitier de haut fourneau et permet d'ajuster la qualité de la fonte [6].

C. La cokerie :

Le coke est utilisé dans le haut fourneau pour apporter la chaleur nécessaire à la fusion du minerai et le carbone nécessaire à sa réduction. Le coke est du carbone presque pur doté d'une structure résistante à l'écrasement. Il s'obtient avec du charbon. La cokerie va permettre la transformation du charbon en coke en supprimant des substances inutiles pour le processus de fusion réductrice. Pour cela on le fait cuire, à l'abri de l'air, dans les fours de la cokerie à 1 100 °C durant plusieurs heures. Du charbon devenu coke Comme il n'y a pas d'oxygène dans ces fours, le charbon ne brûle pas.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Une fois le charbon transformé en coke, il est retiré du four et refroidit par aspersion. Il est ensuite concassé et criblé jusqu'à ce qu'il ait la granulométrie optimale pour être utilisé dans le haut fourneau [6].

D. Le haut fourneau :

Le haut fourneau va transformer les matières premières en fonte liquide. Le minerai aggloméré et le coke solide sont enfournés par le haut.

L'air chaud (1250°C) insufflé à la base du haut fourneau provoque la combustion du coke réduisant les « oxydes de fer », dont le minerai est essentiellement composé, c'est à dire captant leur oxygène et isolant le fer.

La chaleur dégagée par la combustion fait fondre fer et résidus en une masse liquide appelée fonte.

La fonte liquide est transportée à l'aciérie par wagons spéciaux dits « poche-torpille » [6].

E. La désulfuration :

Avant de livrer la fonte liquide à l'aciérie par wagons spéciaux dits « poche-torpille », elle est d'abord désulfurée à l'aide de carbures de calcium injectés dans la fonte au moyen d'une lance immergée. Le sulfure de calcium obtenu par désulfuration vient flotter comme un laitier sur la fonte. La poche-torpille est ensuite vidée dans la poche à fonte, qui est alors amenée au dégraisseur, où le laitier provenant du haut fourneau et du processus de désulfuration est éliminé.

Une fois le dégrassage terminé, la fonte est déversée dans le convertisseur, dans lequel on a déversé des ferrailles. Au moyen d'une lance, de l'oxygène pur est soufflé sur le bain métallique pour brûler l'excédent de carbone et les impuretés. Entre temps, le processus a également brûlé le silicium, le manganèse et les résidus de soufre présents dans la fonte. Pour que le processus se déroule de manière aussi efficace que possible, on ajoute une certaine quantité de chaux au bain et on souffle un gaz inerte dans le fond du convertisseur. Les substances indésirables présentes dans la fonte disparaissent alors, soit dans le laitier qui va flotter à la surface du bain, soit sous forme de gaz [6].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

F. Le convertisseur rend l'acier « sauvage » :

Dans le convertisseur, on obtient presque toujours la même composition à la fin du processus de soufflage. L'acier obtenu est dit « sauvage ». Pour réaliser les diverses qualités d'acier, il est nécessaire d'adapter la composition ou l'analyse de l'acier. Pour ce faire, on ajoute des additifs et des éléments d'alliage dans la poche de l'acier afin d'obtenir la qualité d'acier requise. Le déversement de l'acier dans la « poche » se déroule de telle sorte que le laitier du convertisseur est évacué séparément [6].

1.1.1.2. Formes de produits

Pour obtenir leur forme de finition et leurs caractéristiques mécaniques les aciers courants dans la construction sont :

A. Laminés : ce sont les produits les plus couramment utilisés dans la construction métallique. Les demi-produits sont déformés successivement au travers des laminoirs constitués par des cylindres qui compriment et étirent la masse relativement malléable en raison de sa température encore élevée. L'étape ultérieure possible est le laminage à froid. Ce procédé est principalement utilisé pour façonner des tôles minces qui sont ensuite galvanisées et/ou pré-laquées.

B. Etirés ou tréfilés : par étirage ou tréfilage (à chaud ou à froid) on amène un produit déjà laminé à une section plus réduite et à une plus grande longueur pour former des barres ou des fils. On distingue dès lors :

☞ Les produits longs (poutrelles, palplanches, câbles, fils, ronds à béton...), obtenus par laminage à chaud, étirage ou tréfilage.

☞ Les produits plats (tôles, bardages, profils minces, profils creux...) qui subissent en général un laminage à froid supplémentaire, à l'exception des tôles de forte épaisseur [7].

Il existe aussi d'autres procédés moins courants de fabrication de pièces telles que le forgeage, le moulage.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.1.2. Types

Les alliages d'acier (durs) sont les matériaux métalliques les plus répandus et les plus utilisés en raison de leur faible coût de production, en plus de la possibilité de les produire selon différentes spécifications, ainsi que de la grande capacité à contrôler leurs compositions chimiques. Les aciers sont généralement divisés en plusieurs catégories qui diffèrent par leurs propriétés mécaniques et fonctionnelles, leur capacité à fabriquer, souder, traité thermiquement et leur résistance à la corrosion varient considérablement, répondant à un large éventail d'exigences et d'utilisations qui ne sont pas disponibles pour d'autres matériaux d'ingénierie [7].

Tableau 1.1 : Types d'aciers

Type	Définition
Aciers au Carbone	Ce type d'acier est plus de 90% des types d'acier. Et l'acier au carbone est un type qui contient différents pourcentages de carbone et le minimum requis est ajouté au poids de l'alliage d'acier à partir de l'un des éléments chrome, cobalt, niobium, molybdène, nickel, titane, tungstène, vanadium, zirconium ou tout autre élément. Autre élément pour obtenir une propriété requise en ce que L'alliage ne contient pas plus de 6,0 % de manganèse, pas plus de 6,0 % de cuivre et pas plus de 6,0 % de silicium. Ce type d'acier est utilisé dans la fabrication de machines, de carrosseries et d'aciers industriels [7].
Aciers alliés	Ce type d'acier se caractérise par une composition particulière, car il contient des proportions de vanadium, de molybdène ou d'autres éléments, et des proportions de manganèse, de silicium et de cuivre supérieures à celles que l'on trouve dans les aciers au carbone. Les aciers alliés sont divisés en deux groupes principaux : les aciers faiblement alliés et de nombreux aciers alliés. Il y a une différence sur le pourcentage qui sépare les deux classifications entre 4% ou 8%. Cependant, le nom "acier allié" désigne souvent des alliages d'acier faiblement alliés. Ce type d'acier est utilisé dans la fabrication d'engrenages, d'accessoires automobiles et de certains équipements nécessitant des spécifications particulières [7].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Aciers à outils	<p>Ce sont les aciers qui sont utilisés pour fabriquer des outils de découpe, de formage et d'usinage. Ces aciers contiennent des quantités relativement importantes de tungstène, de molybdène, de vanadium, de manganèse et de chrome, ce qui leur confère une résistance et une dureté élevées, et leur donne également la capacité de ne pas se corroder, ce qui les rend capables de répondre à des conditions de fonctionnement et de coupe sévères.</p> <p>Sont exposés en cours d'utilisation soudains et répétés à des charges très importantes, et dans de nombreux procédés de fabrication, les conditions de recuit en cours d'utilisation s'accompagnent brutalement de températures élevées, de sorte que ces aciers doivent supporter toutes ces conditions sans se casser, se former, ni se bomber, et même en maintenant leur dureté et leur durabilité afin de ne pas perdre leur efficacité en tant qu'outils de coupe et de façonnage [7].</p>
Aciers inoxydables	<p>En plus du fer, ce type d'acier contient 18% de chrome, 80% de nickel, 1% de carbone et quelques autres éléments qui lui confèrent un lustre particulier et le rendent résistant à la corrosion, ainsi qu'aux acides et aux gaz. Ce type est utilisé à de nombreuses fins, telles que les oléoducs et les réservoirs (conteneurs), également dans la fabrication d'unités de production chimique, de véhicules spatiaux, d'appareils et d'outils ménagers, et d'autres utilisations [7].</p>

1.1.3. Utilisation

Le fer est désormais entré dans tous les domaines industriels en tant que base, il est plutôt devenu la pierre angulaire de toutes les utilisations humaines, car il est utilisé comme le métal le plus approprié dans la fabrication d'armes et principalement dans toutes les industries lourdes et légères. Le fer et l'acier à un rôle influent dans le développement en raison de son association étroite avec de nombreuses autres industries, qui sont de deux types :

☞ Industries d'alimentation pour l'industrie sidérurgique, telles que l'exploitation minière, les Réfractaires et les ferroalliages.

☞ Industries initiales pour ses produits dont les plus importantes sont :

- Locomotives, rails et voies ferrées.
- Voitures, avions et bateaux.
- Ponts et tunnels.
- Machinerie lourde et équipement.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- Barres d'acier utilisées avec du ciment pour construire des bâtiments et des installations.
- Pylônes de lignes électriques à haute tension.
- Réacteurs nucléaires.
- Réservoirs, tuyaux et vis.
- Matériel militaire et outillage métallique.
- Générateurs.
- Fabrication de divers alliages.
- La fabrication d'aimants [7].

1.2. La Corrosion

1.2.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [8].

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement [9].

1.2.2. Mécanismes de la corrosion

A- Corrosion par cellule électrochimique :

Pour que la corrosion ait lieu, la formation d'une cellule de corrosion est indispensable. Une corrosion par cellule électrochimique est essentiellement composée des trois éléments suivants composants.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- Anodes
- Cathode
- Électrolyte

Anode : une des deux électrodes métalliques différentes dans une cellule électrolytique, représentée par borne négative de la cellule. Les électrons sont libérés à l'anode, ce qui est le plus métal réactif. Les électrons sont insolubles dans solutions aqueuses et elles ne font que bouger, à travers la connexion filaire dans la cathode. Par exemple, dans une batterie, le boîtier en zinc fait office d'anode. Également dans une cellule Daniel, le zinc est l'anode car l'oxydation s'y produit et des électrons sont libérés [10].

Cathode : une des deux électrodes d'une cellule électrolytique représentée par une borne positive d'une cellule. La réduction a lieu à la cathode et les électrons sont consommés. Exemple, électrode de carbone dans une batterie, électrode de cuivre dans une cellule Daniel [10].

Électrolyte : C'est la solution électriquement conductrice (par exemple une solution saline) qui doit être présente pour que la corrosion se produise. Notez que l'eau pure est un mauvais conducteur d'électricité. L'électricité positive passe de l'anode à la cathode l'électrolyte sous forme de cations, par exemple les ions Zn^{2+} se dissolvent d'une anode de zinc et portent ainsi du positif courant loin de lui, à travers l'eau électrolyte [10].

1- Réaction anodique :

L'anode est la zone où le métal se perd à l'anode, les réactions qui ont lieu sont des réactions d'oxydation. Il représente l'entrée d'un ion métallique dans la solution, par dissolution, hydratation ou par formation complexe. Cela inclut également les précipitations d'ions métalliques à la surface du métal. Réaction anodique en termes de transfert d'électrons s'écrit comme :

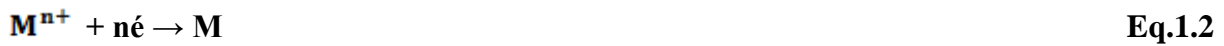


Chapitre 1: Etude Bibliographique

2- Réaction cathodique :

Les réactions cathodiques sont des réactions de réduction qui se produisent à la cathode. Les électrons libérés par les réactions anodiques sont consommés à la cathode surface.

Contrairement à une réaction anodique, il y a une diminution de l'état de valence. Réaction cathodique en termes de transfert d'électrons s'écrit comme :



3- Electrolyte et pile de corrosion :

Corrosion d'un métal ou d'un alliage métallique dans un milieu corrosif s'effectue suivant un processus assimilable au fonctionnement d'une pile électrochimique composée de deux électrodes et d'une solution d'électrolytes dans laquelle elles plongent. Cette pile, lorsque les électrodes sont en court-circuit ou reliées électriquement par un circuit de faible résistance, est le siège d'une réaction électrochimique [10].

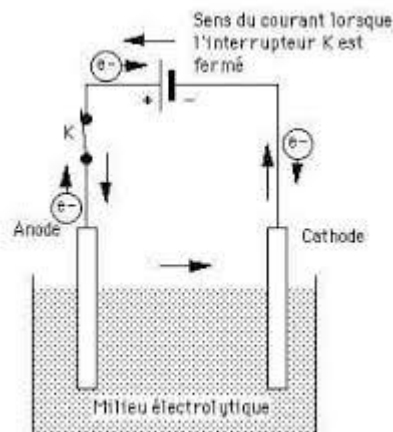


Figure 1.1 : Cellule électrochimique.

B - Mécanisme de la corrosion par dissolution directe :

1- ionisation du métal :

Le métal se dissout en formant des ions métalliques par exemple pour un métal M le processus pourrait être décrit par l'équation 1.1.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

2- Diffusion des ions métalliques :

Les ions métalliques dissous diffusent dans le milieu environnant entraînant la perte progressive du métal de base [10].

1.2.3. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion de l'acier peut être influencée par plusieurs facteurs, notamment :

1.2.3.1. Nature du métal :

Les métaux plus réactifs tels que le zinc ou le fer sont plus susceptibles de subir une corrosion par dissolution directe que des métaux plus réactifs.

1.2.3.1.1. Composition chimique :

Les impuretés du métal constituent des centres d'attaque privilégiés. La vitesse d'attaque dépend de leur état. Dans un métal contenant des atomes étrangers s'attaquent plus rapidement dans un réactif chimique donné que le même métal pris à un degré de pureté [11].

1.2.3.1.2. Microstructure :

La structure cristalline et les phases présentes dans l'acier peuvent influencer sa susceptibilité à la corrosion. Les aciers ayant une microstructure homogène sont généralement plus résistants à la corrosion [11].

1.2.3.2. Environnement

1.2.3.1.3. Type d'électrolyte :

La corrosion de l'acier est un processus électrochimique influencé par plusieurs facteurs, dont le type d'électrolyte joue un rôle crucial [11].

1.2.3.1.4. Concentration des ions agressifs :

La concentration des ions agressifs dans l'environnement peut également avoir un impact sur la corrosion de l'acier. Certains ions, tels que les ions chlorure, les ions sulfates et les ions nitrate, peuvent être particulièrement corrosifs pour l'acier. Une concentration élevée de ces ions dans l'environnement peut accélérer le processus de corrosion en favorisant la pénétration de ces ions à travers la couche d'oxyde protectrice de l'acier. Cela crée des sites de corrosion et augmente la vitesse à laquelle l'acier se corrode.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Il convient de noter que la concentration des ions agressifs peut varier en fonction de l'environnement spécifique. Par exemple, dans les environnements marins la concentration de chlorure peut être plus élevée en raison de la présence de sel dans l'eau de mer. Il est important de surveiller et de contrôler la concentration des ions agressifs dans l'environnement afin de minimiser les risques de corrosion de l'acier [12].

1.2.3.1.5. Présence d'agents oxydants :

La présence d'agents oxydants peut également avoir un impact sur la corrosion de l'acier. Les agents oxydants sont des substances qui ont la capacité de capter des électrons et de provoquer des réactions d'oxydation. Lorsqu'il y a des agents oxydants présents dans l'environnement, ils peuvent réagir avec l'acier en captant des électrons de sa surface. Cela peut entraîner la formation de produits d'oxydation qui affaiblissent la structure de l'acier et favorisent la corrosion.

Certains exemples d'agents oxydants courants sont l'oxygène de l'air, le dioxyde de soufre, les acides forts tels que l'acide sulfurique, et certains produits chimiques utilisés dans l'industrie ou l'agriculture [12].

1.2.3.1.6. Température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [11].

1.2.3.2. Contraintes mécaniques :

Lorsque l'acier est soumis à des contraintes mécaniques, telles que la tension ou la compression, sa susceptibilité à la corrosion peut augmenter. Les contraintes mécaniques peuvent endommager la couche d'oxyde protectrice et créer des sites propices à la corrosion [13].

1.2.3.1.7. Contraintes de traction :

Les contraintes mécaniques telles que la traction ou la compression peuvent modifier la structure de l'acier, créant des microfissures ou des zones de contrainte susceptibles de favoriser la corrosion [13].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.2.3.1.8. Contraintes résiduelles :

Sont des contraintes internes qui demeurent dans un matériau même après la cessation de la cause initiale de ces contraintes, comme le refroidissement d'une pièce métallique après sa fabrication ou l'application de contraintes mécaniques [13].

1.2.3.2. Facteurs biologiques :

Les facteurs biologiques peuvent jouer un rôle significatif dans la corrosion des matériaux métalliques, notamment de l'acier, dans certains environnements :

1.2.3.1.9. Micro-organismes :

Les bactéries, les algues et les champignons peuvent coloniser la surface des métaux et créer des bio films. Ces bio films peuvent modifier le milieu environnant, générer des produits métaboliques corrosifs et créer des conditions locales favorables à la corrosion [14-15].

1.2.4. Types de corrosion

1.2.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion généralisée ou uniforme est la forme la plus classique de corrosion, mais n'est pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur (par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas [16].



Figure 1.2 : Corrosion uniforme.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.2.4.2. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûre, en anglais pitting (piqûration), se traduit, comme son nom l'indique, par la formation de petits « trous » (pits) à la surface du matériau. Le diamètre de ces trous est de l'ordre du μm et ils peuvent se développer dans le matériau jusqu'à des profondeurs de l'ordre du mm [17].

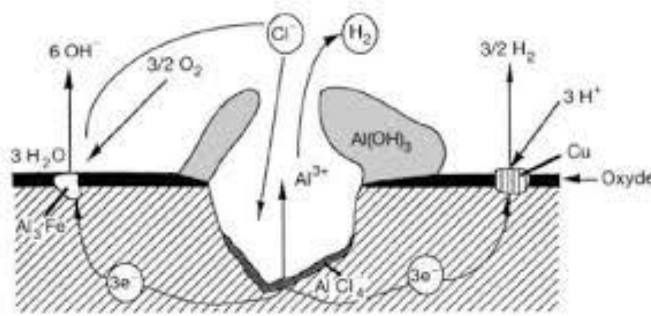


Figure 1.3 : Propagation de la piqûre dans l'aluminium [17].

1.2.4.3. Corrosion caverneuse :

Le phénomène de corrosion caverneuse est presque identique à celui par piqûre. En général, il est associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints et des fissures. Cette solution appauvrie en oxygène est acidifiée [18].



Figure 1.4 : Corrosion par caverneuse [19].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.2.4.4. Corrosion par fatigue :

La fatigue-corrosion peut être définie comme l'action combinée d'un environnement agressif et d'une contrainte cyclique entraînant une rupture prématurée du métal par fissuration.

Le mécanisme de rupture par fatigue comporte habituellement trois étapes :

- L'amorçage d'une fissure de fatigue à partir d'un défaut géométrique ou métallurgique entraînant une concentration locale de déformation ou de contrainte.
- La propagation de cette fissure dans la pièce.
- La rupture de celle-ci [11].

1.2.4.5. Corrosion frottement (tribocorrosion)

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible ("petits débattements" de l'ordre de quelques Micromètres [20].



Figure 1.5 : Corrosion frottement (tribocorrosion).

1.2.4.6. Corrosion inter granulaire (IGC)

La corrosion inter granulaire, est, comme son nom l'indique, une forme de corrosion qui se développe le long des joints de grain. Généralement, elle ne produit peu ou pas de corrosion des grains, qui, dans la pire des situations, se déchaussent. Ce type de corrosion est de loin le plus sérieux puisqu'il entraîne, dans la totalité des cas, la perte des propriétés structurales du matériau.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Son origine provient d'une différence de potentiel entre la phase à l'intérieur des grains et les phases situées au niveau des joints de grain qui forment une pile électrochimique.

On considère que l'initiation de l'IGC est de même nature que la piqûre ou que n'importe quel autre mécanisme de corrosion localisée, c'est-à-dire la rupture du film passif, dont on a parlé ci-dessus. Dans le cas de l'IGC, cette rupture peut se produire sous la forme d'une piqûre au niveau d'un point triple où sont concentrés les défauts microstructuraux. Cette piqûre se propagera sous forme d'IGC, alimentée par le couplage galvanique et la formation d'un milieu acide afin d'éviter une passivation due au transport limité d' O_2 dans les interstices [17].



Figure 1.6: Corrosion intergranulaire [21].

1.2.5. Méthodes de protection contre la corrosion

1.2.5.1. Barrières physiques :

A-Revêtements protecteurs

1-peintures et vernis

Solution relativement simple qui permet une décoration de la pièce à protéger. C'est une faible protection car une détérioration locale du revêtement accélère la progression de la corrosion (à aération différentielle) [22].

Application : automobile-électroménager-cycles.....esthétique décoration [22].

2- Revêtements métalliques :

Les pièces à protéger sont plongées dans un bain de métal en fusion les revêtements possibles sont surtout des métaux à bas point de fusion : étain : étamage -zinc : zingage ; galvanisation

Application : protection contre la corrosion atmosphérique, pièces de machines à laver, corps de vannes, bacs [22].

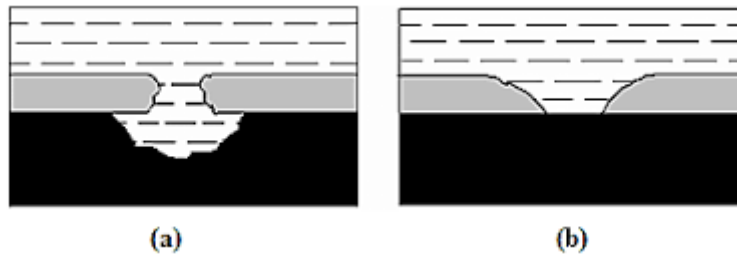


Figure 1.7 : Corrosion en présence de revêtements métalliques (a) plus nobles et (b) moins nobles que le substrat.

3- Revêtements polymères :

L'association des polymères et du métal prend les meilleurs aspects des deux matériaux. Les métaux servent pour leur robustesse, tandis que le traitement anticorrosion polymère les protège contre les agressions chimiques et l'oxydation. Le revêtement anticorrosion composite sur les métaux est une alternative viable en comparaison des métaux haute performances comme le super-duplex [23].

4- Revêtements céramiques :

Tels que les dépôts de carbure de titane ou de nitrure de titane, peuvent être appliqués sur la surface de l'acier pour améliorer sa résistance à la corrosion, à l'usure et à la chaleur [23].

B- Protection cathodique :

Le développement le plus rapide des systèmes de protection cathodique a été effectué aux Etats-Unis d'Amérique afin de répondre aux exigences de l'industrie du pétrole et du gaz naturel. L'objectif était de bénéficier des avantages liés à l'utilisation de tuyaux en acier à parois minces pour la transmission souterraine. Dans ce but, la méthode était bien établie aux Etats-Unis dès 1945.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Au Royaume Uni, où des tuyaux basse-pression ont été intensivement utilisés, la protection cathodique a été très peu appliquée jusqu'au début des années 50. L'utilisation croissante de la protection cathodique a résulté du succès de la méthode employée à compter de 1952 pour protéger environ 1000 miles de réseau de carburant-ligne qui avaient été endommagés entre 1940 et 1944. La méthode est maintenant bien établie [24].

1. Principe de fonctionnement :

Le métal qui a été extrait à partir de son minerai primaire (des oxydes de métal ou d'autres radicaux libres) a une tendance normale à retourner à cet état sous l'action de l'oxygène et de l'eau. Cette action s'appelle la corrosion et l'exemple le plus commun est la rouille de l'acier.

Comme on l'a vu, la corrosion est un processus électrochimique qui implique le passage des courants électriques sur une échelle micro ou macro. L'anode et la cathode dans un processus de corrosion peuvent être sur deux métaux différents reliés ensemble en formant un couple bimétallique, ou, comme avec la rouille de l'acier, elles peuvent être ensembles sur la même surface du métal.

Le principe de la protection cathodique est de relier une anode externe au métal à protéger et de faire passer un courant électrique continu de manière que tous les secteurs de la surface en métal deviennent cathodiques et donc ne se corrodent pas. L'anode externe peut être une anode galvanique, où le courant est un résultat de la différence de potentiel entre les deux métaux, ou une anode inerte, avec un système de courant imposé utilisant une alimentation de courant continu [25]. Elle consiste à abaisser le potentiel métal-milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{prot}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service [24].

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

2. Mise en œuvre et applications

La protection cathodique est utilisée souvent pour protéger les structures lourdes en acier tel que les installations chimiques, les conduites enterrées, les bateaux. Elle pourra se faire soit par :

- par courant imposé.
- par l'utilisation d'anodes sacrificielles.

Courant imposé :

Ce mode de protection est appelé, plus communément, protection par soutirage. Il permet de protéger certaines pièces très sensibles ou d'accès difficile, comme canalisation en contact avec le milieu corrosif. Elle consiste à faire circuler un courant cathodique en abaissant le potentiel de la pièce. Il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de l'oxygène sur la pièce, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Cela revient à faire une électrolyse de l'eau en se servant des pièces à protéger comme cathode.

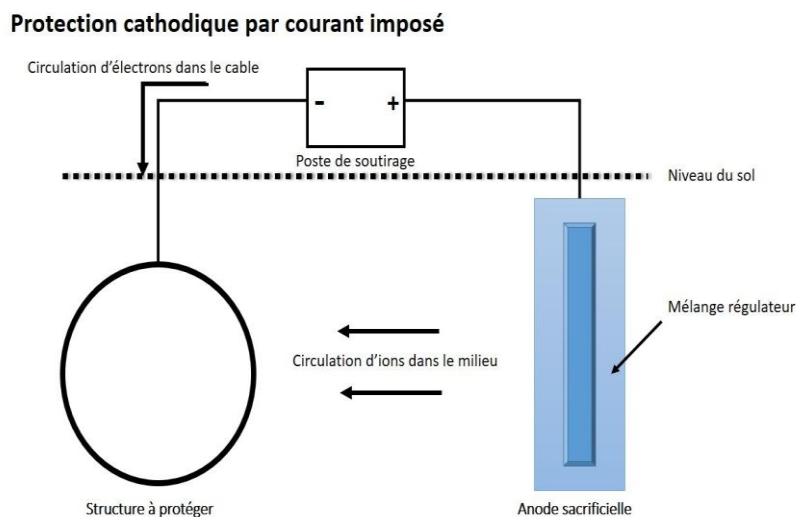


Figure 1.8 : Protection cathodique par courant imposé.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Anode sacrificielle

L'anode sacrificielle forme une pile avec la structure à protéger qui joue le rôle de cathode, elle doit posséder un potentiel inférieur que l'on veut protéger [24].

1.2.5.1. Protection par inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [26].

L'association nationale des ingénieurs de corrosion aux États-Unis (NACE) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [27].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et elle est en fonction de la température et des concentrations utilisées.

1.2.5.1.1. Conditions d'utilisation

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

- Soit comme protection permanente [28].
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.2.5.1.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion [28] :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur, passivation, précipitation et élimination de l'agent corrosif).
- Soit à partir du domaine d'application.

1.2.5.2.3. Classement selon la nature de l'inhibiteur

A. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine, hydroxyle, mercapto, phosphonate, sulfonate, carboxyle et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

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

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [29].

- L'influence exercée par le poids moléculaire [30].
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire $\mu...$) [31].
- L'influence de la nature de substituant [32].

B. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO tels que les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... [26 ,33] et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [34- 35].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} )) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [36].

1.2.5.2.4. Classement selon le mécanisme d'action

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : Adsorption, Passivation, Précipitation ou Elimination de l'agent corrosif.

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

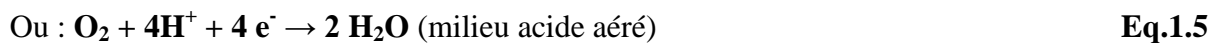
A. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation).



- une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [37].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial, le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

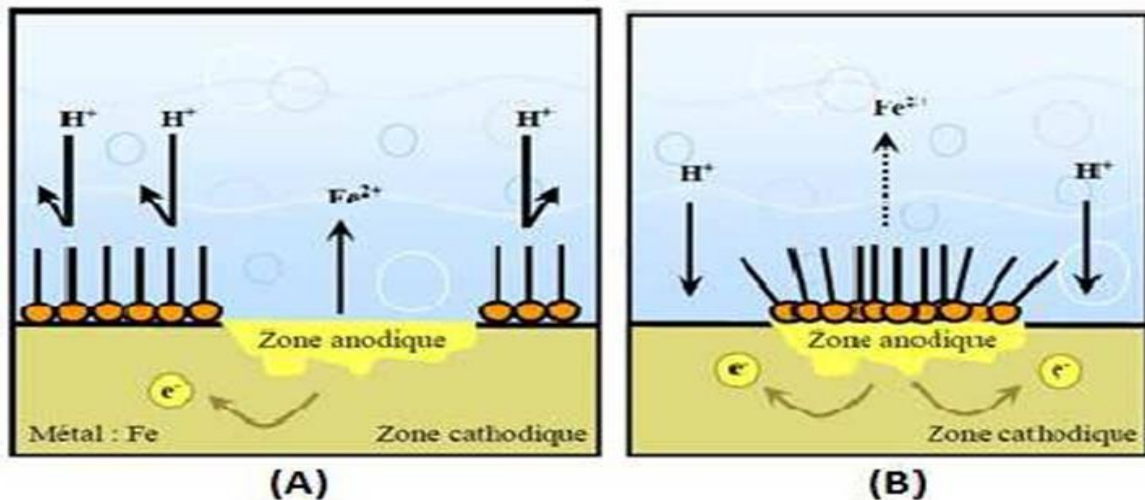


Figure 1.9. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques.

Dans le cas d'une étude en milieu acide Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interracciale).

B. Mécanismes d'action interracciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

C. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées.

Trois types de forces sont à distinguer :

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

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, et présente souvent un mécanisme irréversible [38].

Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Un tel équilibre est exprimé par une des isothermes d'adsorption.

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant [39-40] :



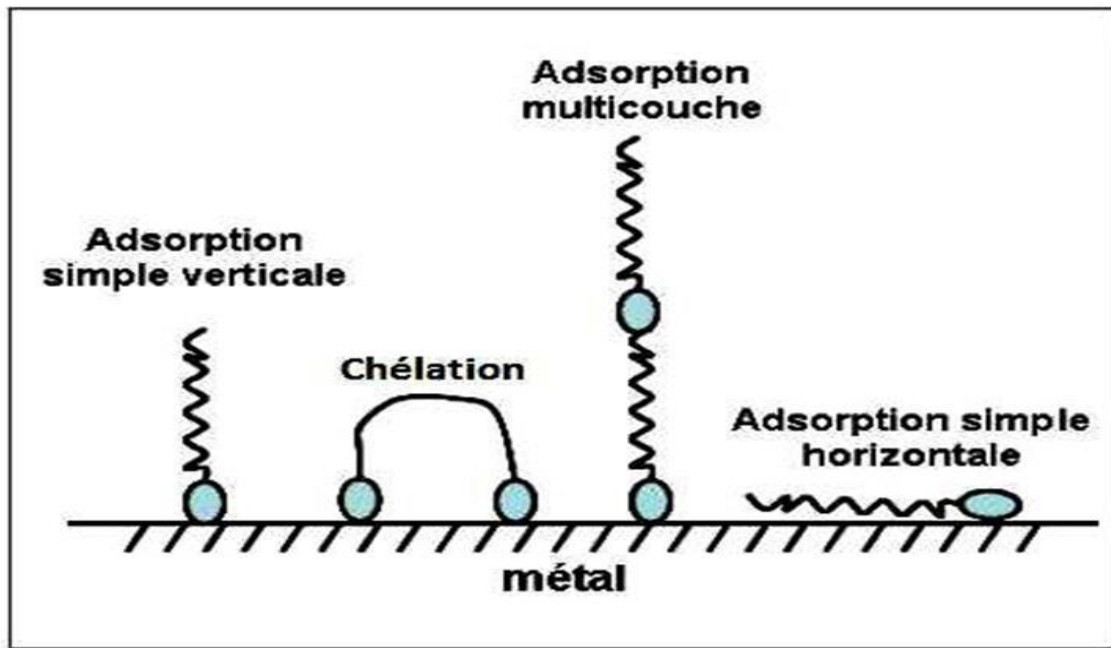


Figure 1.10. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

D. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas.

E. La formation de films superficiels par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [26, 34,41].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

F. Elimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [34].

1.2.5.2.5. Domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu. Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique des métaux lors du décapage.

Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs sont également utilisés dans les peintures (les pigments inorganiques ou les tannins).

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets métalliques pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [28].

1.2.5.3. Modification de l'environnement :

Réduire l'exposition de l'acier à des conditions corrosives en contrôlant l'humidité, la température et la présence de substances corrosives dans l'environnement peut également contribuer à sa protection contre la corrosion.

Chaque méthode a ses avantages et ses limitations, et le choix de la méthode de protection dépendra des conditions environnementales, des exigences de performance et des coûts associés.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.2.5.3.1. Contrôle de pH :

Le contrôle du pH peut également jouer un rôle crucial dans la protection de l'acier contre la corrosion, en particulier dans les environnements où des liquides corrosifs sont présents :

- **Neutralisation des liquides corrosifs** : Lors de l'utilisation des liquides corrosifs à proximité de l'acier, il est essentiel de contrôler leur pH pour éviter une corrosion accélérée. Les liquides doivent être neutralisés pour maintenir un pH sûr pour l'acier [42].
- **Contrôle du pH des revêtements** : Lors de l'utilisation des revêtements protecteurs sur l'acier, assurez-vous que leur pH est compatible avec celui de l'acier et de son environnement. Des déséquilibres de pH entre le revêtement et le substrat peuvent entraîner une corrosion sous le revêtement [42].
- **Contrôle du pH des sols** : Si l'acier est enterré dans le sol, le pH du sol peut également influencer sa corrosion. Assurez-vous que le pH du sol est dans une plage acceptable pour l'acier ou prenez des mesures pour le modifier si nécessaire. En contrôlant le pH des liquides, des revêtements, des environnements industriels et des sols, vous pouvez contribuer à prévenir la corrosion de l'acier et à prolonger sa durée de vie [42].

1.2.5.3.2. Dégazage :

Le dégazage est un processus utilisé pour éliminer les gaz dissous dans un liquide. Dans le contexte de la protection contre la corrosion de l'acier, le dégazage peut être pertinent dans les systèmes d'eau de refroidissement ou dans d'autres applications où la présence de gaz dissous peut favoriser la corrosion

- **Élimination de l'oxygène dissous** : L'oxygène dissous dans l'eau est souvent un facteur important dans les processus de corrosion de l'acier. En éliminant l'oxygène dissous par dégazage, on peut réduire le potentiel de corrosion de l'acier dans les systèmes aqueux [43].
- **Réduction de la concentration en gaz corrosifs** : En plus de l'oxygène, d'autres gaz dissous tels que le dioxyde de carbone peuvent également contribuer à la corrosion de l'acier. Le dégazage peut aider à réduire la concentration de ces gaz corrosifs, ce qui peut prolonger la durée de vie des équipements en acier [44].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- **Prévention de la corrosion sous vide** : Dans certaines applications, comme les systèmes de refroidissement sous vide, le dégazage est crucial pour empêcher la corrosion sous vide. En éliminant les gaz dissous, on réduit le risque de formation de bulles de gaz qui pourraient entraîner une corrosion localisée [43-44].

1.2.5.3.3. Désaération :

La désaération peut être réalisée de plusieurs façons, notamment par agitation mécanique, chauffage, sous vide, ou l'utilisation de systèmes de dégazage chimique. Ces méthodes permettent de libérer les gaz dissous de l'eau, ce qui réduit leur concentration dans le liquide.

Dans le contexte de la protection contre la corrosion, la désaération est souvent intégrée dans les systèmes de traitement de l'eau pour les circuits de refroidissement, les chaudières et d'autres équipements où la corrosion peut être un problème. En éliminant les gaz dissous de l'eau, on réduit les risques de corrosion des métaux et on prolonge la durée de vie des équipements [43].

1.2.5.3.4. Conception et choix des matériaux

A. Sélection d'aciers résistants à la corrosion :

La sélection d'aciers résistants à la corrosion dépend de plusieurs facteurs, notamment les conditions d'utilisation, l'environnement dans lequel l'acier sera exposé, les exigences de performance et les contraintes budgétaires.

B. Conception pour minimiser les zones de stagnation et les contraintes mécaniques

Lors de la conception d'un produit ou d'un système pour minimiser les zones de stagnation et les contraintes mécaniques, plusieurs considérations doivent être prises en compte.

1.2.5.3.5. Maintenance et surveillance :

La maintenance et la surveillance sont essentielles pour garantir le bon fonctionnement et la durabilité des produits, équipements et systèmes. Voici quelques points importants à considérer dans le cadre de la maintenance et de la surveillance :

Chapitre 1: Etude Bibliographique

A. Inspections régulières :

Pour détecter les signes de dommages, d'usure ou de dysfonctionnement. Cela peut inclure des inspections visuelles, des contrôles de l'état des surfaces, des mesures de l'épaisseur des matériaux, etc [45].

B. Nettoyage et entretien des surfaces :

Pour éviter les pannes et prolonger la durée de vie des équipements. Cela peut inclure le remplacement périodique des pièces usées, la lubrification des composants mobiles, le nettoyage des filtres, etc [45].

C. Renouvellement des protections si nécessaire :

Le renouvellement des protections est une étape essentielle dans la maintenance pour assurer la durabilité et la performance des équipements et des installations [45].

1.3. Cire

1.3.1. Définition

Chimiquement la cire est un ester de l'éthylène de glycol de deux acides gras et d'alcool, à longues chaînes [46].

Elle peut être une substance grasse se formant sur la feuille ou de fruits, et que le rend imperméables [46].

La cire est une combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène. La température de fusion augmente avec le nombre d'atome de la chaîne, la cire d'abeille fond entre 60 et 70 °c [46].

1.3.2. Types

La cire a plusieurs types où elle peut être divisée par origine et source en deux sections principales.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

1.3.2.1. Cires naturelles :

1.3.2.1.1. Cires d'abeille :

La cire d'abeille est une cire naturelle produite dans les ruches par les abeilles à miel *A. mellifère*. Les glandes situées sous l'abdomen des abeilles sécrètent cette cire et l'utilisent pour construire le rayon de miel.

Il y a huit glandes dans le segment abdominal (4-7) des abeilles ouvrières femelles qui produisent la cire. La cire est récupérée comme sous-produit lors de la récolte et du raffinage du miel.

La cire d'abeille est utilisée pour la fabrication de fonds de teint en cire, et commercialement, la cire d'abeille a de nombreuses applications, y compris la fabrication de Candle, le moulage de métaux et le modelage, dans les cosmétiques, l'industrie alimentaire, la technologie industrielle, les textiles, les vernis et les cires [47].



Figure 1.11 : La cire d'abeille.

1.3.2.1.2. Cires végétales :

A-Carnauba

La cire de carnauba est produite par le palmier brésilien *Copernicia cerifera* Martius, nom commun du palmier à cire de carnauba. Il s'agit de la cire végétale la plus importante sur le plan commercial. L'extraction et l'exportation de la cire de carnauba est une industrie majeure au Brésil.

La cire se trouve à la fois sur la surface supérieure et inférieure des feuilles du palmier. Pour la récolte, les feuilles sont coupées du palmier et laissées à sécher, puis la cire est battue sur les feuilles séchées.

La cire est obtenue à partir des feuilles de palmier par un processus systématique de collecte, de séchage, de battage, de raffinage et enfin de purification par filtration, centrifugation et blanchiment. Le palmier produit la cire dans les cuticules des feuilles de palmier.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Les feuilles sont recueillies sur les arbres cultivés à l'état sauvage ou cultivés en coupant les feuilles, en les faisant sécher au soleil, puis en les battant. La cire de carnauba peut également être obtenue à partir de récoltes biologiques.

La cire de carnauba biologique est produite uniquement par fusion et filtration de la cire de carnauba brute non traitée de la plus haute qualité. Elle a une légère odeur agréable, présente de bonnes propriétés de fixation de l'huile et est de couleur claire [48].



Figure 1.12 : La cire de Carnauba.

B. Candelilla :

La principale source de cire de Candelilla est la plante mexicaine. La plante pousse en grappes de tiges minces, presque sans feuilles, qui sont couvertes de cire. Les conditions désertiques du nord du Mexique et du sud-ouest du Texas favorisent une production abondante de cire [49].

Les tiges de Candelilla sont bouillies dans une solution d'environ 0,2% d'acide sulfurique. La cire apparaît sous forme de mousse à la surface de la solution.

Elle est écumée et raffinée en la faisant bouillir à nouveau dans une solution d'acide sulfurique. On laisse la cire se solidifier, puis on élimine l'eau résiduelle et le fond du gâteau de cire, qui contient des débris.

Le gâteau de cire propre est chauffé pour éliminer l'excès d'humidité, laissant une cire de Candelilla brun clair [48].



Figure 1.13 : La cire de Candellila.

1.3.2.2. Cires synthétiques

1.3.2.2.1. Cires polyéthyléniques :

Sont composées principalement de chaînes d'hydrocarbures linéaires obtenues par polymérisation de l'éthylène. Ces chaînes sont généralement ramifiées et peuvent varier en longueur, en structure et en poids moléculaire.

Les cires polyéthyléniques sont largement utilisées dans une variété d'applications industrielles et commerciales.

Elles sont couramment utilisées comme agents de démoulage dans la fabrication de plastiques et de caoutchoucs, comme agents de lubrification dans les lubrifiants industriels, comme agents de polissage dans les produits de soins personnels et comme agents de protection dans les revêtements et les produits de conservation des métaux [48].



Figure 1.14 : Cires polyéthyléniques.

1.3.2.2.2. Cires à base de polymères fluorés :

Connues pour leur excellente résistance à la chaleur, aux produits chimiques, aux solvants et aux UV. Elles ont également une faible énergie de surface, ce qui les rend hydrophobes et anti-adhésives. En raison de leur structure moléculaire unique, elles présentent généralement une très faible friction et une grande stabilité thermique.

Les cires à base de polymères fluorés sont largement utilisées dans diverses industries pour une gamme d'applications. Elles sont couramment utilisées comme agents de démoulage dans la fabrication de plastiques et de caoutchoucs, comme agents de lubrification dans les applications où une résistance chimique et une stabilité thermique sont essentielles, comme agents de protection dans les revêtements et comme agents anti-adhésifs dans les produits de cuisson et de traitement des aliments [49].



Figure 1.15 : Cire à base de polymères fluorés.

1.3.3. Utilisation

- **Apiculture :**

De grandes quantités de cire sont utilisées pour la fabrication des fondations cireuses des ruches (feuilles de cire gaufrées). Les abeilles n'acceptent pas les feuilles en paraffine seule, mais construisent sur des feuilles où la proportion en paraffine est basse. La production de cire dans ces cas sera de 1 à 2 % uniquement du poids du miel [50].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- **Fabrication de bougies :**

La cire d'abeille était utilisée pour la fabrication de bougies, jusqu'à ce que les cires de pétrole (paraffines) la remplacent avec l'avantage d'être plus abondantes et moins chères.

Mais reste que la cire d'abeille a une tenue plus intéressante à température ambiante. Jusqu'à présent l'église catholique romaine exige des bougies contenant au moins 51% de cire d'abeille pure à cause de leurs croyances [50].

- **Sculpture :**

Vu sa plasticité, la cire d'abeille est facilement travaillée et incurvée, elle tient bien sa forme pour de très longues périodes (la preuve se trouve dans les sculptures de l'ancienne Egypte)

Son point de fusion relativement bas permet son élimination facile et complète des moules, l'espace vide entre le moule et la cire est ainsi rempli par un métal fondu.

Ce qui permet l'obtention d'objets divers particulièrement en bijouterie et sculpture. Les sculptures de Mme Tussaud à Londres sont mondialement connues ; les statues sont faites de 3 parts de cire d'abeille et d'une part d'une cire plus dure.

La sculpture sur la cire (la ceroplastie) est un art très développé qui est utilisé même pour des modèles scientifiques exposés dans le monde entier [50].

- **Cosmétologie :**

Le fait que la cire d'abeille donne une certaine solidité aux solutions, en émulsion, elle facilite la formation d'émulsions stables et augmente l'acceptabilité de la phase aqueuse dans les crèmes et préparations, ce qui la rend irremplaçable dans l'industrie cosmétique.

La cire d'abeille y entre en faible proportion (1 à 3 %) mais tous les effets désirables sont obtenus à ce pourcentage, signalons que le coût élevé de la cire y est pour quelque chose.

La cire donne et améliore la consistance des crèmes et des lotions, mais il se trouve que c'est l'ingrédient préféré pour les rouges à lèvres car la couleur est stable dedans.

- Les crèmes froides utilisent de 8 à 12 % de cire d'abeille.
- Les déodorants près de 35 %.
- Les crèmes dépilatoires près de 50 %.
- Les crèmes capillaires de 5 à 10 %.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- Les préparations pour cheveux de 1 à 3 %.
- Le mascara de 6 à 12 %.
- Les rouges à lèvres de 10 à 15 %.
- Les ombres à paupières de 6 à 20 % ...etc.

D'autres méthodes plus récentes utilisent les acides gras libres de la cire d'abeille en leurs ajoutant du glycérol pour former des mono-glycérides et des di-glycérides connus comme émulsifiants [50].

- **Procédés de fabrication en alimentaire :**

La cire a été utilisée dans divers procédés d'emballage et de protection des bacs de produits alimentaires acides, tels que les jus de fruits et le miel. Cette couche de cire empêche également le passage du cuivre dans les aliments.

- **Techniques et industries :**

Beaucoup d'auteurs décrivent des matériaux spécifiques pour l'encapsulation des appareils électriques et électroniques qui seront en contact avec des milieux actifs, pour les films anticorrosions, les matériaux d'isolation...etc. tous contenant une proportion de cire d'abeille[50].

- **Textiles :**

Les tissus et le papier peuvent être rendu étanches par divers produits contenant de la cire d'abeille, ainsi que des produits d'entretien des cuirs.

La cire est également utilisée dans les procédés de coloration des tissus, et se base sur le principe que les zones couvertes de cire ne prendront pas la couleur dans laquelle le tissu a été immergé. Actuellement la cire a été vite remplacée par des matériaux moins chers [50].

- **Ecriture et impression :**

La cire était utilisée depuis l'antiquité comme matière protectrice des gravures, à présent elle entre dans des recettes de liquides protecteurs en lithographie et en automobile, dans le travail du verre, dans la préparation de différentes encres, les papiers carbonés, les stylos ...etc [50].

Chapitre 1: Etude Bibliographique

- **Médecine :**

Comme revêtement des médicaments ou des pilules, la cire d'abeille facilite l'ingestion mais retarde la dissolution du composant actif jusqu'au tube digestif. Elle peut aussi être mélangée avec le médicament et le met en circulation petit à petit à travers une longue période, on parle alors d'effet retard.

La cire entre aussi dans la préparation du support des suppositoires (à 5%) [50].

- **Vernis et cirages et autres :**

Il existe des vernis et des cirages à base de cire d'abeille et même de propolis, elle entre aussi dans de multiples préparations comme la cire de dessin, les crayons, les cirages des parquets, la cire pour sceller ou cacheter, les cirages pour chaussures et pour bateaux... etc [50].

1.3.4. Cire gaufrée

1.3.4.1. Définition :

La cire gaufrée est définie comme une feuille de cire d'abeille pure, imprimée des deux côtés, Les bases et les débuts des parois oculaires hexagonales du disque de cire, où ces fondations en cire sont fixées

Dans des cadres en bois, avant de les placer dans la ruche, La cire gaufrée est considérée comme l'axe central du disque de cire après sa construction, Aux quels les yeux hexagonaux seront perpendiculaires [51].



Figure 1.16 : Feuilles de la cire gaufrée.

1.3.4.2. Caractéristiques :

- La base de cire est une feuille de cire d'abeille pure, initialement gravée des deux côtés Parois des yeux hexagonales et bases sur nid d'abeille en cire.
- Il n'est pas possible de produire des cires gaufrées contenant des cires végétales ou animales ou minérale, mais plutôt constituée de cire d'abeille pure, et la cire doit être exempte d'impuretés, et si l'une de ces impuretés est trouvée, elle ne doit pas dépasser 2 % et ces impuretés, si elles sont trouvées, doivent être limitées à ce qui reste du processus d'extraction de la cire des matières en suspension.
- La position des yeux dans le lit de fondation doit être verticale.
- Le nombre d'yeux par pouce carré dans la cire des ouvrières est de 27 et 28 yeux hexagonaux dans la cire des mâles il y a 18,48 yeux hexagonaux [51].

1.3.4.3. Fabrication de la cire gaufrée

Cette opération est uniquement faite pour les apiculteurs car elle vise la préparation des supports de cire dont aura besoin l'abeille pour construire. Elle utilise une technologie très spécialisée mais assez simple que nous expliquons succinctement ci-après [52].

- **Le gaufrage de la cire**

- **Gaufrage à plat :**

Le gaufriseur à plat, comme celui de Rietsche et que l'on trouve rarement encore dans le commerce permettent de réaliser des feuilles gaufrées généralement trop épaisses et cassantes. Leur fabrication est peu rapide [52].

- **Gaufrage aux cylindres :**

C'est le procédé généralement utilisé de nos jours. Il existe deux procédés de fabrication assez différents l'un de l'autre :

- **Gaufrage direct :**

C'est la méthode la plus rapide. La cire liquide est versée directement sur les cylindres qui sont refroidis par un courant d'eau froide par l'intérieur. La cire est donc refroidie et gaufrée en même temps, la bande est ensuite conduite vers un dispositif de coupe. La cire obtenue par ce procédé est souvent rigide et cassante.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

➤ **Gaufrage avec pré-laminage :**

Dans ce procédé, c'est de la cire laminée qui est passée entre les cylindres gaufreurs. Il s'agit de machines essentiellement utilisées par les gaufreurs professionnels, elles réalisent d'abord des feuilles lisses de 3 à 4 mm d'épaisseur grâce à un cylindre lisse tournant très lentement dans un bain de cire liquide.

Un courant d'eau froide passe à l'intérieur de ce cylindre, il se forme, à sa surface, une mince couche de cire figée qui est ensuite raclée par une lame puis mise sous pression. Elle sort sous forme de ruban continu qui se refroidit à l'air libre et s'enroule finalement sur un axe.

Cette technique donne une cire à cristallisation très homogène et permet d'obtenir des feuilles gaufrées souples et pratiquement non cassantes, même à des températures relativement basses.

Le rouleau de cire ainsi obtenu est ensuite placé dans la cuve de réception de la machine à gaufrer.

Cette cuve est remplie d'eau, maintenue à 40°C. La cire y flotte en raison de sa faible densité. L'extrémité du ruban est alors engagée entre les cylindres gaufreurs. Ceux-ci sont lubrifiés en permanence par une série de petits jets d'eau savonneuse.

L'entraînement de la bande de la cire gaufrée se fait par une série de rouleaux porteurs. Des molettes coupent latéralement le ruban gaufré à la largeur désirée. En fin de parcours, un dispositif à lame oscillante tranche régulièrement les feuilles à la longueur voulue.

Les feuilles ainsi découpées s'empilent les unes sur les autres, grâce à un système de table de réception qui s'abaisse progressivement [52].



Figure 1.17. Gaufreuse à cylindres.

Chapitre 1: Etude Bibliographique

Conclusion :

Au cours de ce chapitre, les principes et les concepts de la corrosion ont été théoriquement identifiés comme le phénomène que nous étudions, qui affecte le métal d'acier qui forme les carrosseries, ainsi que la cire industrielle et son efficacité à protéger l'acier des effets de la corrosion et de ses dommages.

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques expérimentales, les protocoles et les conditions expérimentales utilisées dans ce mémoire.

2.1. Techniques d'analyse de la corrosion :

2.1.1. Mesure de la perte de masse :

Dans le but d'évaluer les performances du revêtement à base de cire pour la protection de l'acier contre la corrosion dans les différents milieux agressifs, la technique de perte de poids (immersion) a été utilisée en complément des techniques électrochimiques.

La méthode de perte de masse consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion.

2.1.2. Mesures électrochimique

A. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel en circuit ouvert est appelé aussi potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [53]. C'est une grandeur électrochimique immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E) Toutes les valeurs de ce potentiel (E) sont référées par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il fournit des informations sur les transformations préliminaires et sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, etc... [54-55]. Les courbes de **la figure 2.1** illustrent les différents cas [56].

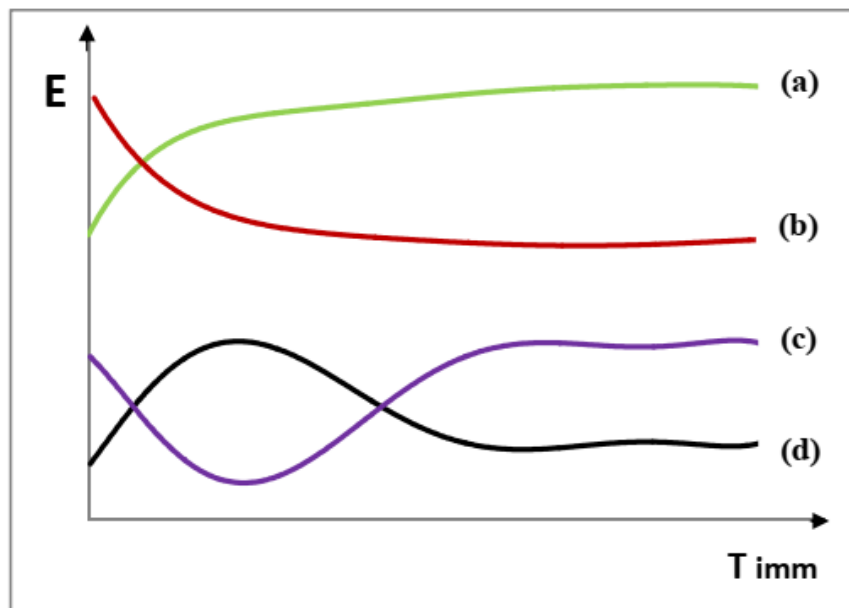


Figure 2.1 : Evaluation du potentiel en fonction du temps d'immersion.

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.

(b) : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal.

(c) : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation.

(d) : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel [57].

B. Courbes de polarisation

À l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées log (densité de courant) = f (E) (**figure 2.2**), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$).

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion :

$$V = \frac{i_{corr} t M}{n F \rho}$$

Eq.2.1

V : Vitesse de corrosion.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion, en $A.m^{-2}$.

t : Temps d'immersion en sec.

M : Masse molaire, en g/mol.

n : Nombre d'électrons.

F : Constante de Faraday = 96485 C/mol.

ρ : Masse volumique en g/cm^3 .

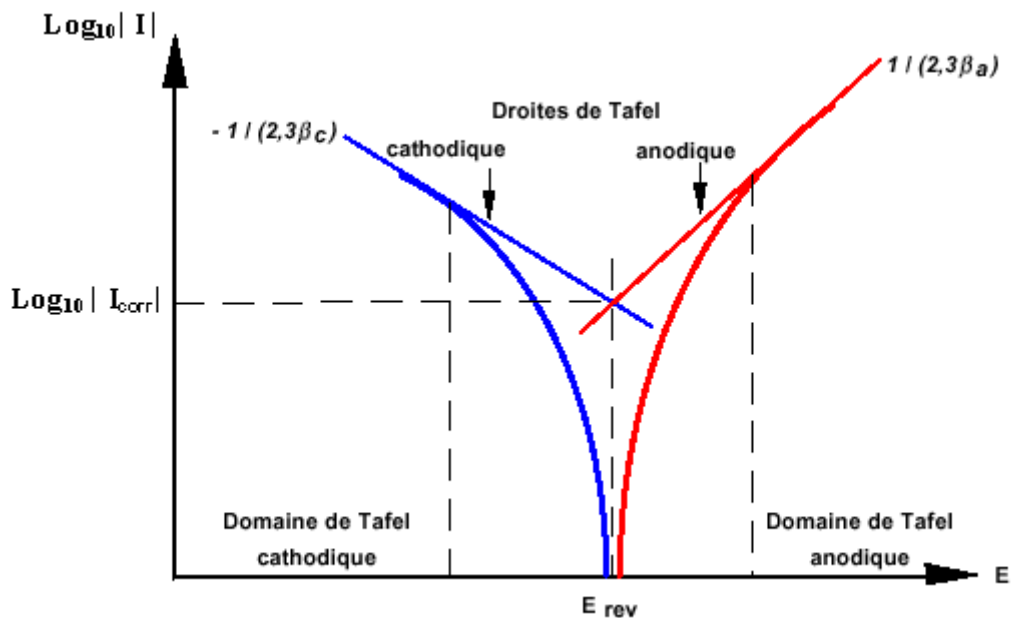


Figure 2.2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs est donnée par la relation :

$$EI (\%) = 1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} (100) \quad \text{Eq.2.2}$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel Volta Master, sans et avec addition de l'inhibiteur.

C. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique) qui est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction, on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle M par rapport au potentiel. En régime potentiostatique la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Eq.2.3}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Eq.2.4}$$

ω représente la pulsation et f est la fréquence de la perturbation en Hertz. Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant s'écrira :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.2.5}$$

Généralement, il existe deux façons de représenter les diagrammes d'impédance électrochimique. La première consiste à les tracer dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes en plaçant les valeurs de $Z_{Re} (W)$ en abscisses et $-Z_{Im} (W)$ en ordonnées. La deuxième est la

représentation qui s'effectue dans le plan de Bode et qui est basée sur la représentation du logarithme du module de la fonction de transfert $\ln[Z(2\pi f)]$ ainsi que de la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$. Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été ici utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, lorsque les constantes du temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différentes allures des diagrammes dans le plan de Nyquist qui sont observées en corrosion. Lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent qui permet de modéliser le diagramme est proposé.

Interprétation des diagrammes de Nyquist :

Transfert de charge

La plupart des modèles qui définissent l'interface électrolyte/électrode considèrent que le Courant faradique I_a et le courant de charge de la double couche I_b peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système :

L'interface peut être représentée, dans le cas des perturbations de faibles amplitudes, par un Arc de cercle dans le plan de Nyquist, et peut être modélisée par un circuit électrique Équivalent, dit de Randles comme montré sur la (figure 2.3)[58].

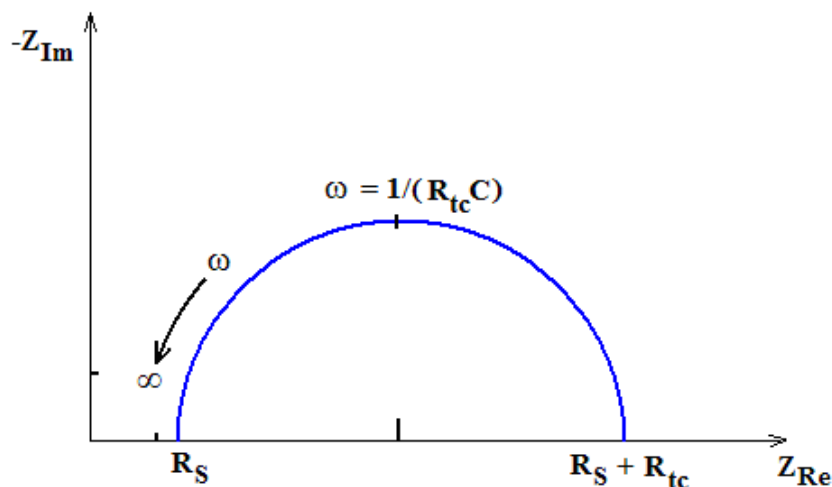


Figure 2.3 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [59].

La résistance R_s du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d).

La résistance de Transfert de charges R_i est quant à elle traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que celle du transfert électronique, R_{ts} est identifiée comme la résistance de Transfert de charge.

2.2. Techniques d'analyse physique

2.2.1. Observation par microscopie optique

La microscopie optique est la plus ancienne technique. Elle permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

- L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements).
- L'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière. Des techniques permettent de s'approcher de cette limite : l'utilisation d'un objectif à immersion (dans l'huile), ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière (toutefois limitée au visible).

Les différentes observations au moyen du microscope optique des échantillons étudiés à base d'acier ont été principalement utilisées pour déterminer la microstructure et la texture granulaire de l'acier.

Pour visualiser la microstructure et la structure granulaires des différents échantillons à base d'acier au moyen d'un microscope optique OPTIKA, équipé d'une caméra commandée par ordinateur, et d'un logiciel de traitement d'image, une opération de polissage au papier abrasif Sicde grade allant de 400 à 4000, puis à la pâte diamantée de 0,3 μm sur drap a été effectuée. Après, ces échantillons sont attaqués chimiquement pour révéler la morphologie des différentes phases présentes ainsi que les de grains. Le réactif utilisé pour cette attaque est constitué de 3.5g de $\text{FeCl}_3 + 25 \text{ cm}^3 \text{HCl} + 75 \text{ cm}^3$ d'alcool éthylique à 95° pendant 3 minutes.

Les échantillons ont été tous nettoyés par immersion dans l'eau distillée, puis séchés à l'air chaud. Les échantillons sont examinés au MO aux différents grossissements [60].



Figure 2.4 : Photographie du microscope optique utilisé pour l'observation métallographique.

2.2.2. Technique de spectroscopie Infrarouge (FTIR/ATR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}) [60].

Ce dispositif libère des DI qui sont importants pour identifier différents composés et connaître leur forme ou composition, et pour ce dispositif trois (03) composants essentiels, travaillant ensemble pour remplir sa fonction, comme suit :

➤ **Source de rayonnements électromagnétiques :**

La source de rayonnement dans l'appareil infrarouge est constituée de matériaux solides inertes qui se réchauffent électriquement pour produire une émission de chaleur dans la zone infrarouge du spectre électromagnétique.

➤ **Monochromateur :**

Le monochromateur est un petit appareil qui analyse ou sépare le spectre infrarouge en fréquences infrarouges individuelles étroites.

➤ **Photo-détecteur infrarouge :**

Le photo-détecteur infrarouge est un détecteur réagissant à un rayonnement infrarouge (IR). On distingue deux types de détecteurs infrarouge :

- **Les thermo-détecteurs** : Ces détecteurs réagissent à un changement de température par la variation d'une de leurs propriétés physiques (résistance électrique, thermoélectricité, charge de surface-capacité (pyromètre), expansion thermique (cellule de Golay) ...
- **Le photo-détecteur** : Ces détecteurs fonctionnent par absorption de photons infrarouge et photo génération de porteurs de charge (effet photovoltaïque ou photoconducteur) créant un excès de courant dans le matériau (photo-courant). L'instrument utilisé dans cette étude pour l'analyse qualitative du revêtement à base de cire est un spectromètre IR de marque **Agilent Cary 630 (Figure 2.5)**.



Figure 2.5 : Photographie du spectrophotomètre.

2.2.3. Diffraction aux rayons X (DRX)

Le métal objet de notre étude a fait l'objet d'une analyse structurale au moyendiffractomètre aux rayons X de type D2 Phaser (Bruker) muni d'un tube de rayons X en cuivre Cu-K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) a été utilisé. Les échantillons ont été analysés dans une plage angulaire 2θ comprise entre 5 et 75° avec un pas de 0.02 toutes les 0.1 s. L'évaluation des résultats est basée sur les données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) PFD4 (Powder Diffraction File) en s'outillant du logiciel DIFFRAC.EVATM.

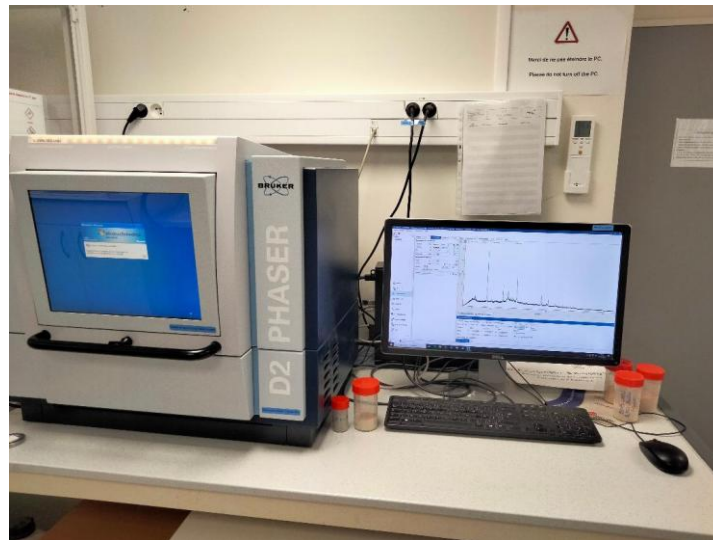


Figure 2.6 : Photographie du diffractomètre utilisé

2.3. Protocoles expérimentaux:

2.3.1. Densité

Définition :

La densité (ou densité relative) d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un autre corps pris comme référence.

- Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C.
- Pour les gaz, le corps de référence est l'air, à la même température et sous la même pression.

Le calcul de la masse volumique de la substance (cire) est divisé par son volume soit :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Eq.2.6}$$

But expérimental : Déterminer la densité de la cire gaufrée.

Outils utilisées : tube graduée, béccher, balance électronique, plaque chauffante, la cire gaufrée

Protocole expérimental :

- On pèse une éprouvette graduée, soit la masse m_1 .
- On mesure la masse de l'éprouvette graduée après ajout de la cire, soit la masse m_2 .
- On répète les mesures plusieurs fois au moins trois (03) fois.
- On calcule la masse volumique à chaque fois, selon l'équation mathématique.
- On met une quantité de la cire de volume V .

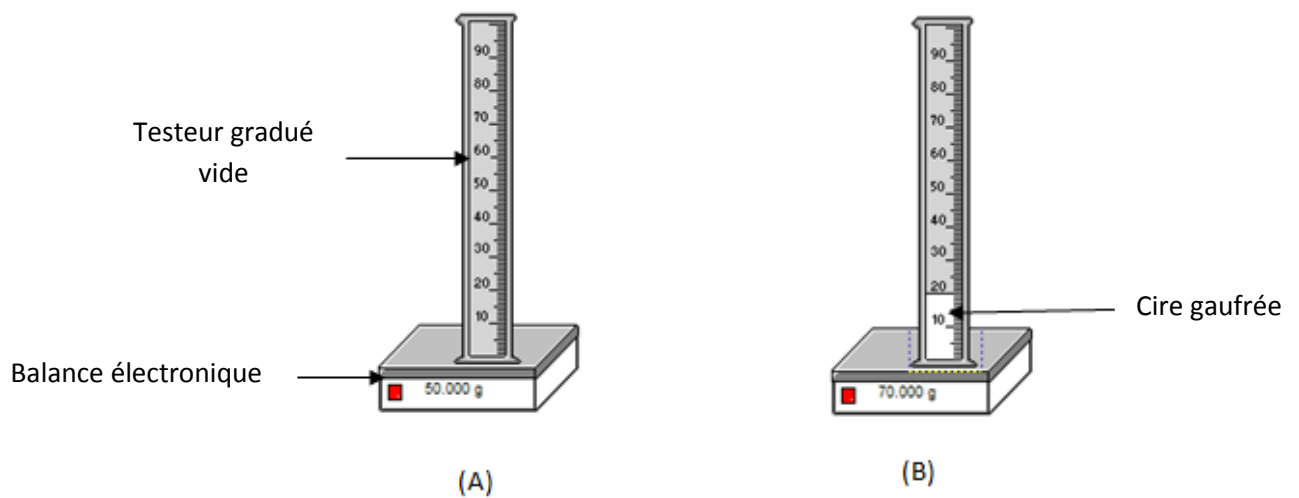


Figure 2.7 : Etapes de détermination de la densité.

2.3.2. Point de fusion

Définition : le point de fusion est la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

But expérimental : Déterminer le point de fusion de la cire gaufrée.

Outils utilisées : banc Kofler, la cire gaufrée.

Protocole expérimental :

1. On nettoie bien l'appareil de banc Kofler pour enlever toutes substances en de suspension.
2. On allume l'appareil et on attend environ 15minutes qu'il chauffe l'appareil.
3. On place un échantillon de la cire gaufrée sur la surface de l'appareil.
4. On fait passer l'échantillon sur la surface de l'appareil lentement jusqu'à la fusion de cire.
5. Au début de la fusion de la cire on fait la lecture de la valeur de la température.
6. On répète les mesures plusieurs fois au moins trois (03) fois.

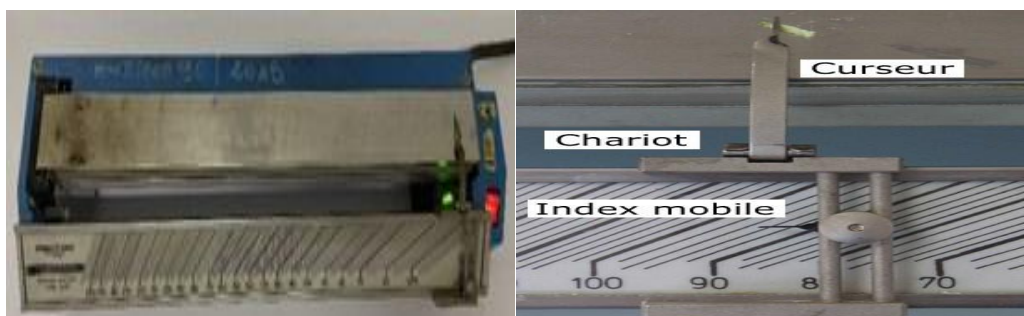


Figure 2.8 : Banc Kofler.

2.3.3. Solubilité

Définition : La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelée solution.

But expérimental : Déterminer la solubilité de la cire gaufrée.

Outils utilisés : la cire gaufrée, tube graduée, différentes solutions et solvants.

Protocole expérimentale :

- On place une quantité de cire, soit le volume de 3 ml dans un tube à essai contenant le solvant et/ou solution à tester.
- On fait une bonne mixtion du mélange (cire+solvant) pour une durée qui permet cette opération.
- On note les observations visuelles enregistrées concernant la solubilité de la cire par les solvants : Dissolution complète, dissolution partielle, Il n'Y a pas de solubilité de la substance par le solvant.

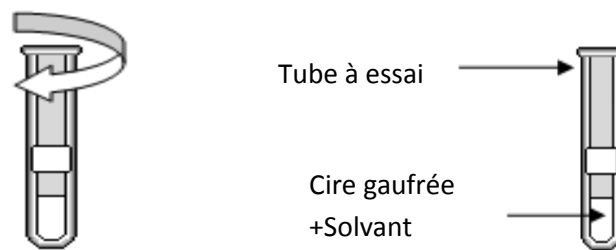


Figure 2.9 : Etapes de détermination de la solubilité.

2.3.4. Viscosité

Définition : La viscosité est une propriété importante des fluides qui décrit une résistance des liquides à l'écoulement et qui est liée à la friction interne qui a lieu dans le fluide. La viscosité d'un fluide est influencée par différents facteurs notamment la température.

L'objectif du présent test est de mettre en œuvre un protocole de mesure de la viscosité dynamique d'un liquide, en l'occurrence la cire. On utilise la technique dite de viscosimètre à chute de bille.

Chapitre 2: Techniques, protocoles et conditions expérimentales

En se basant sur la loi de Stokes, la viscosité dynamique d'un fluide est calculée selon la relation mathématique :

$$\eta = (\rho_b - \rho_f) 2gr / v_t \quad \text{Eq.2.7}$$

Où :

ρ : Densité de la bille.

ρ_f : Densité du liquide.

g : Constante gravitationnelle (9.81m/s²).

v_t : Vitesse de la bille dans le liquide.

r : Rayon de la bille.

But expérimental : déterminer la viscosité de la cire gaufrée.

Outils utilisés : tube graduée, plaque chauffante, cire gaufrée, chronomètre, bille, pied du canal, bécher.

Protocole expérimentale :

- o On met le liquide à déterminer pour sa viscosité dans une éprouvette graduée.
- o On laisse la bille tomber verticalement dans le liquide, puis nous enregistrons le temps qu'elle parcourt la distance spécifiée précédemment au moyen d'un chronomètre.
- o La vitesse d'une chute est affectée par un équilibre entre la force de gravité et la force de frottement avec du liquide.
- o Les résultats obtenus sont ensuite enregistrés dans un tableau.
- o On répète les mesures plusieurs fois au moins trois (03) fois.

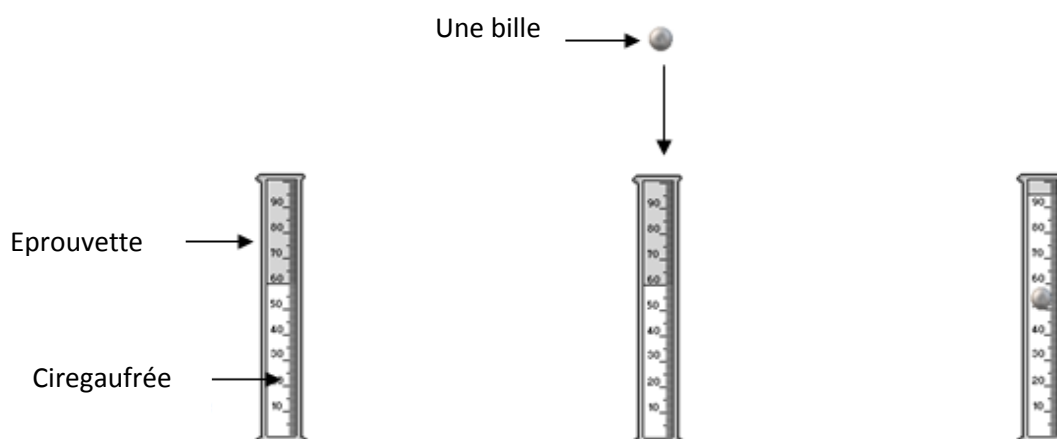


Figure 2.10 : Etapes de détermination de la viscosité.

2.3.5. Indice de réfraction

Définition : est le rapport de vitesse de la lumière dans le vide de la vitesse dans le milieu. C'est un paramètre qui montre dans quelle mesure un matériau est affecté par les ondes électromagnétiques.

But expérimental : Déterminer l'indice de réfraction de la cire gaufrée.

Outils utilisés : le réfractomètre, plaque chauffante, la cire gaufrée, bécher, l'eau distillée, éthanol.

Protocole expérimentale :

- On met une quantité de la cire gaufrée dans un bécher on fait chauffer jusqu'à ce qu'elle fonde complètement.
- On nettoie les prismes avec une petite quantité d'éthanol.
- On règle l'appareil sur la température de mesure appropriée.
- On ajoute une goutte d'eau distillée au miroir et ajuste le miroir pour rendre la vue à l'intérieur lumineuse.
- On place l'échantillon entre les deux prismes et il ne doit pas contenir de matières en suspension.
- On regarde l'oculaire pour déterminer la ligne de démarcation entre la zone claire et la zone sombre.
- On fait la lecture de la valeur sur la mise en scène.
- On répète les mesures 3 fois.

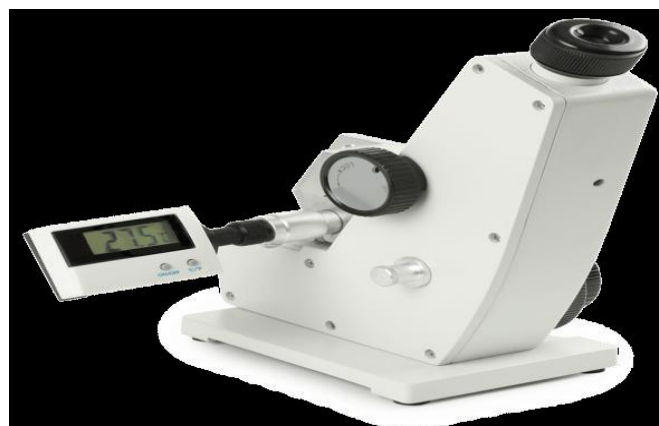


Figure 2.11 : Le Refractomètre.

2.3.6. Point de congélation

Définition : le point de congélation est connu comme la température à laquelle une substance passe de l'état liquide à l'état congelé. Lorsque la température reste à ce point, l'état de toute la matière liquide change pour devenir solide.

But expérimental : Déterminer le point de congélation de la cire gaufrée.

Outils utilisées : la cire gaufrée, thermomètre, bécher, plaque chauffante.

Protocole expérimental :

- On met une certaine quantité de la cire gaufrée dans le bécher.
- On met le bécher sur la plaque chauffante jusqu'à ce qu'elle fonde complètement.
- Après la fusion de la cire, on attend le moment où la cire commence à geler on place le thermomètre directement à l'intérieur du bécher et on lit la température.
- On répète les mesures 3 fois.

2.3.7. Indice d'acide

Définition

C'est la masse en milligramme de KOH nécessaire pour la neutralisation des acides gras libres contenu dans 1g de cire. La teneur en acide libre des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc d'avoir une évaluation de l'état de détérioration de la cire.



Principe

Il s'agit de dissoudre la matière grasse dans de l'éthanol chaud neutralisé, puis titrer les acides gras libres (AGL) présents au moyen d'une solution titrée de KOH en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

L'équation de la réaction est la suivante :



Mode opératoire

- On pèse dans un erlenmeyer 1g de cire.
- On ajoute 75ml d'éthanol et quelques gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine).
- On fait titrer tout en agitant avec une solution d'hydroxyde de potassium à 0,5mole/l, jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante.
- Lire la valeur du volume de la solution éthanoïque de KOH ajouté.

Méthode de calcul

L'indice d'acide est calculé par la formule suivante [61] :

$$I_A = \frac{V \times M \times N}{m} \left(\text{en } \frac{\text{mg de KOH}}{\text{1g de cire}} \right) \quad \text{Eq.2.10}$$

Tels que :

V : volume en ml d'hydroxyde de potassium à 0,1N nécessaire pour la neutralisation.

N : normalité de la solution de potassium à 0,1N.

m : masse en gramme de la prise d'essai.

M : masse molaire de KOH (56.1 g/mol).

2.3.8. Indice de saponification

Définition

L'indice de saponification est la masse en milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les triglycérides existants dans 1g de substance.

Principe

Il s'agit de traiter l'ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude en présence d'un indicateur colorée, ce qui régénère suivant une réaction totale de l'alcool et le sel de potassium de l'acide en donnant naissance à de l'ester.

Mode opératoire

- Peser 1g de cire dans un ballon puis ajouter 25ml de KOH à 0.5N. Nous avons rajouté quelque grain de pierre ponce. Le ballon est mis dans un chauffe ballon muni d'un réfrigérant.
- Maintenir l'ébullition pendant 45 à 60 minutes. Après refroidissement on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine.
- On effectuera par la suite un titrage par une solution d'acide chlorhydrique (HCl à 0.5 N) jusqu'à la disparition de la couleur rose et la réapparition de la couleur initiale du mélange.- Noter le volume du HCl utilisé.
- Nous avons pris le soin de faire un essai à blanc dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

Méthode de calcul

L'indice de saponification est calculé par la formule suivante [61]:

$$IS = [(V_0 - V) \times M \times N] / P \text{ (mg de KOH /1g de cire)} \quad \text{Eq.2.11}$$

Tels que :

V₀ : Volume en ml de HCl utilisé pour l'essai à blanc.

V : Volume en ml de HCl utilisé pour l'échantillon à analyser.

P : prise d'essai en gramme.

N : Normalité de la solution.

M : Masse molaire exprimée en g/mole d'hydroxyde de potassium.

2.3.9. Indice d'ester

Définition

L'indice d'ester est la masse en milligramme de potasse nécessaire à la saponification des esters contenu dans un gramme d'un corps gras. Il n'est pas mesurable mais calculé à partir de l'indice d'acide (IA) et l'indice de saponification (IS).

Méthode de calcul :

L'indice d'ester est donné par la formule suivante [61] :

$$IE = IS - IA \quad \text{Eq.2.12}$$

IS : Indice de saponification.

IA : Indice d'acide.

2.3.10. Mesure de la perte de masse :

A. Matériels

- Un bain marie (KottermannLabrtechnik) a été utilisé pour le maintien de L'électrolyte à la température désirée.
- Des béchers de 250 ml (4 béchers).
- Des fils isolés utilisés comme support des échantillons (4 fils).
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (**Sic#360, Sic#400, SiC#1000, Sic#1200, Sic#2000**) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (Sartorius BL. 60B).
- La cire gaufrée.



Figure 2.12 : Photographie du dispositif expérimental de la perte de masse.

B- Protocole expérimental

Préparation des éprouvettes

- Découpe des échantillons métalliques en morceaux de dimensions 15 x 15 cm au moyen d'une machine de découpe à plasma, de marque LOYALMAX.

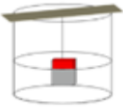
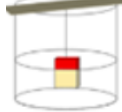
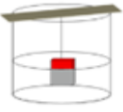
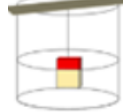


Figure 2.13: Une photographie d'une machine de découpe au plasma.

- Polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante.
- Lavage des échantillons avec de l'eau distillée et de l'acétone, puis les laisser sécher, ensuite les essuyer avec du coton afin d'éliminer toutes les substances grasses qui y sont attachées

- Recouvrement des échantillons à protéger d'une couche de cire d'une épaisseur proche de 1mm (qui est la quantité nécessaire pour recouvrir la surface a fin de la protéger) Cela se fait à l'aide d'une injection.
- Séchage à l'air atmosphérique les échantillons pendant une durée de 48 heures, puis les peser.
- Les échantillons sont divisés de manière à ce que chaque échantillon soit plongé dans une bassine de la solution à étudier.
- Attachement de chaque échantillon avec un fil en plastique très fin pour permettre la suspension de l'échantillon dans la solution choisie pour étude.

Tableau 2.1.Essais de la perte de masse.

Les solutions	Solution 1		Solution 2	
Milieu	Sans cire	Avec cire	Sans cire	Avec cire
Schéma				

Mesure le taux et la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante

$$\Delta m = m_0 - m_1 \text{ Eq.2.13}$$

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

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

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon. La vitesse de corrosion est déterminée par la l'équation suivante :

$$V_{\text{corr}} = (\Delta m / (A * t)) * (1 / d) \text{ Eq.2.14}$$

Où :

- Δm : Perte de masse de l'échantillon (en mg)
- A : Surface de l'échantillon (en cm²)
- t : Temps d'exposition (en heures)
- d : Densité du métal (en g/cm³)

Calcul de l'efficacité inhibitrice

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

$$IE = ((V_{\text{corr sans inhibiteur}} - V_{\text{corr avec inhibiteur}}) / V_{\text{corr sans inhibiteur}}) * 100 \text{Eq.2.15}$$

Où:

- $V_{\text{corr sans inhibiteur}}$: Taux de corrosion de l'échantillon non protégé (en mg/cm².h)
- $V_{\text{corr avec inhibiteur}}$: Taux de corrosion de l'échantillon protégé (en mg/cm².h)

Unités:

- Le taux de corrosion (V_{corr}) est généralement exprimé en mg/cm².h ou en mm/an.
- L'efficacité inhibitrice (IE) est exprimée en pourcentage.

C- Conditions expérimentales :

Tableau 2.2 : Conditions expérimentales de la perte de masse

Concentration de la cire	1 mm
Température	Température ambiante
Temps d'exposition	1 mois

2.3.11. Mesures électrochimiques

A. Préparation de l'électrode de travail :

Avant de procéder aux essais électrochimiques, le matériau est enrobé dans une résine inerte chimiquement, le contact électrique est assuré par un fil de cuivre couvert par un tube en verre isolant. L'électrode de travail est préparée selon les étapes schématisées par la **Figure 2.14**.

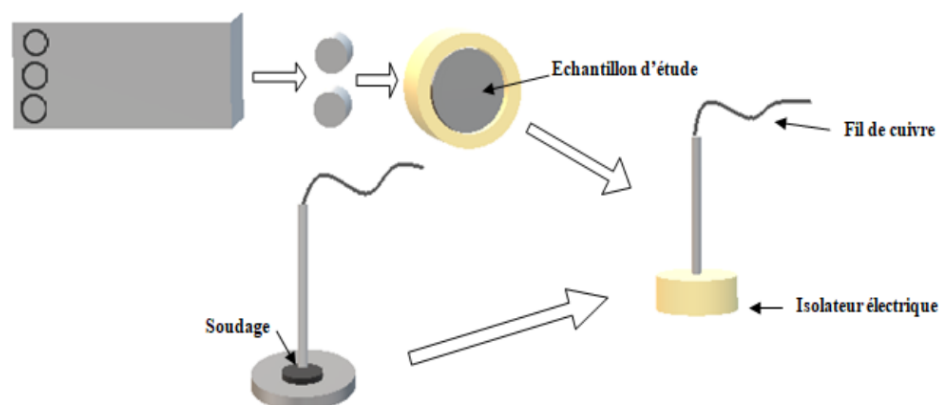


Figure 2.14 : Étapes de préparation de l'électrode de travail.

Pour la reproductibilité des essais, la surface de l'échantillon à étudier subit le protocole opératoire décrit ci-dessous :

- ☞ Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (SiC#1000, 1200, 2000 et 4000), puis à la patte diamantée à 0.3 μ . Cette opération permet d'obtenir une surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés.
- ☞ Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- ☞ Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile [34].
- ☞ Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone. Lors du passage d'une granulométrie à une autre, l'échantillon est dégraissé à l'acétone et rincé à l'eau distillée.
- ☞ Séchage à l'air pulsé afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.



Figure 2.15 : Photographie de la polisseuse utilisée.

B- Application du revêtement à base de cire gaufrée sur l'électrode de travail

L'application d'un revêtement à base de cire gaufrée sur l'électrode de travail en acier permet d'étudier son efficacité en tant que protection contre la corrosion dans des environnements agressifs. Un protocole d'application adéquat est crucial pour assurer une couverture uniforme, adhérente et reproductible du revêtement sur la surface de l'électrode.

Préparation de la solution de revêtement :

- a. Peser soigneusement la quantité requise de cire gaufrée pour obtenir une épaisseur de revêtement souhaitée sur la surface de l'électrode (typiquement 100-200 μm).
- b. Dissoudre la cire gaufrée dans le solvant approprié en quantité suffisante pour obtenir une solution homogène et fluide.
- c. Chauffer légèrement la solution de revêtement (si nécessaire) pour faciliter la dissolution de la cire et améliorer la viscosité.

Nettoyage de l'électrode :

- a. Nettoyer soigneusement l'électrode en acier polie avec de l'acétone pour éliminer toute trace de contamination ou de résidus de polissage.
- b. Rincer abondamment l'électrode avec de l'eau distillée ou déionisée pour éliminer l'acétone.
- c. Sécher l'électrode avec un chiffon non pelucheux.

Application du revêtement :

- a. Déposer quelques gouttes de la solution de revêtement sur la surface centrale de l'électrode.
- b. Utiliser une spatule ou un applicateur approprié pour étaler uniformément la solution sur toute la surface de l'électrode (1 cm^2).
- c. Assurer une épaisseur de revêtement homogène et éviter les bulles d'air ou les zones non revêtues.

Séchage du revêtement :

- a. Laisser l'électrode revêtue à température ambiante ou dans une étuve ventilée pour permettre le séchage complet du solvant.
- b. Le temps de séchage dépend de la volatilité du solvant et de l'épaisseur du revêtement.
- c. Éviter l'exposition directe à la lumière du soleil ou à des sources de chaleur excessives pendant le séchage.

C- Réalisation des essais électrochimiques

Dispositif expérimental

L'étude électrochimique de la corrosion et l'anticorrosion a été réalisée au moyen d'un dispositif expérimental, composé d'un Potentiostat/Galvanostat ZRA (GAMRY INSTRUMENTS 600+) associé au logiciel «Volta Master 4» permettant de calculer les paramètres électrochimiques ; relié à une cellule électrochimique, thermo-staée (à double paroi).

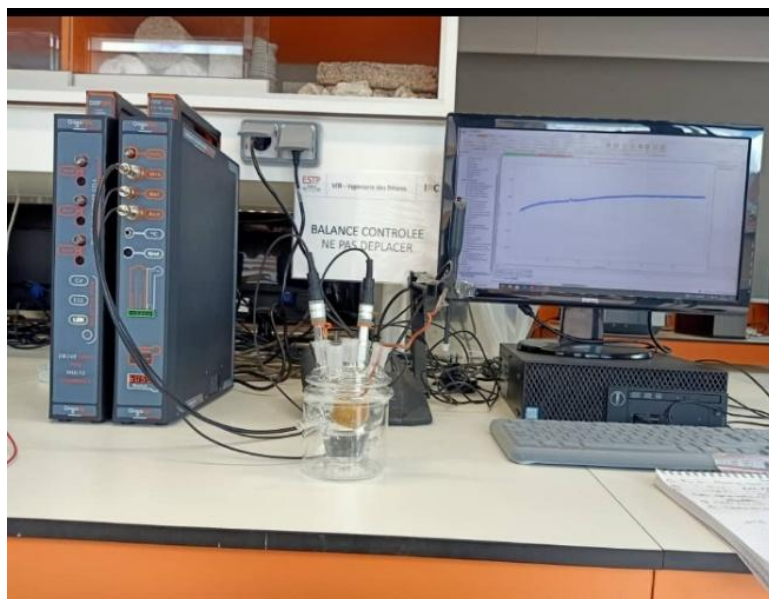


Figure 2.16 : Photographie du dispositif expérimental des essais électrochimiques.

La cellule électrochimique de volume 200 ml et de forme cylindrique, comprend :

- Deux électrodes de référence (ER) : la première électrode est au calomel saturée qui est utilisée dans l'étude de la corrosion et l'anticorrosion de l'acier dans le milieu (acide). Ces électrodes sont caractérisées par des potentiels constants et connus, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (CE) permettant de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique est en fil de platine.
- Une électrode de travail (ET), sous forme circulaire et d'une section de 1 cm², enrobée dans la résine inerte chimiquement, sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

Mesures électrochimiques

1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP), $E=f(t)$:

-Enregistrer l'OCP de l'acier revêtu pendant une période déterminée pour évaluer la tendance initiale à la corrosion.

Le temps nécessaire pour la stabilisation du potentiel libre de corrosion de l'acier en milieu HCl 0,1 M varie en fonction de divers facteurs :

- **Composition chimique de l'acier.**
- **Température.**
- **La présence d'impuretés dans la solution HCl.**
- **L'état de la surface de l'acier.**

-Il est important de contrôler ces facteurs autant que possible et d'attendre un temps suffisant pour que l' E_{corr} atteigne une valeur stable avant de procéder aux mesures.

2. Mesures de polarisation (voltamétrie linéaire où courbes de polarisation)

(**i-E**) :

Tableau 2.3 : Conditions expérimentales des essais électrochimiques (Tracé des courbes de polarisation $I=f(E)$).

Volume de solution	150 ml
Potentiodynamique	de -250 mV à +250 Mv
Vitesse de balayage	0,5 mV/s (modifié de 0,1 mV/s).
Température	Température ambiante
Concentration de la cire	1 mm
Temps d'exposition	1h – 4h– 24 h

Enregistrer les courbes courant-potentiel (E-I) pour chaque coupon d'acier revêtu.

3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

a. Connecter la cellule électrochimique au potentiostat/galvanostat/analyseur d'impédance.

b. Définir les paramètres de mesure EIS :

* Plage de fréquence : 0,01 Hz à 100 kHz.

* Amplitude de perturbation : 10 mV (valeur typique)

* Nombre de points de mesure par décennie : 10

c. Effectuer la mesure d'impédance.

d. Enregistrer les données d'impédance (Z') et de phase (φ) en fonction de la fréquence.

Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de prendre connaissance des concepts théoriques et principes de fonctionnement des différents dispositifs pour réaliser les différentes expérimentations ainsi que les caractérisations des matériaux utilisés pour réaliser cette étude.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre présente l'étude du pouvoir protecteur contre la corrosion de l'acier par la cire gaufrée en milieu acide (HCl0.1M).

Il est divisé en trois (03) parties :

- Dans la première partie, nous allons présenter l'ensemble des résultats de caractérisation des matériaux étudiés (acier, cire gaufrée).
- Dans la deuxième partie, nous présenterons les résultats portant sur les propriétés physicochimiques de la cire utilisée comme moyen de protection de l'acier contre la corrosion.
- La troisième partie sera consacrée à la présentation de l'étude de la protection contre la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl0.1M) par la cire au moyen de la technique de perte de masse (effet du temps d'immersion) et par la technique électrochimique (suivi du potentiel libre de corrosion, courbes de polarisation et diagrammes d'impédance électrochimique).

3.1 Caractérisation des matériaux utilisés

3.1.1 Acier

Le métal utilisé dans cette étude est un acier, obtenu auprès de la Société Algérienne de Fabrication d'Automobiles Mercedes-Benz (SAFAV-MB), basée à Tiaret, en Algérie comme montre la **figure 3.1** obtenu par la technique de diffraction aux rayons X (DRX). D'après la fiche « International Center of Diffraction » fait ressortir que les raies indiquées sur la figure 3.1 ($2\theta^\circ$) peut l'attribuer à l'acier étudié.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

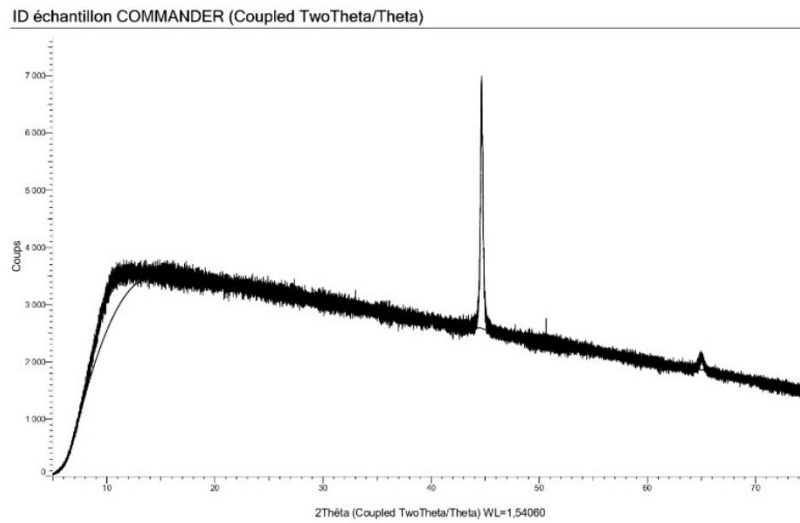


Figure 3.1 : Spectre DRX du métal utilisé

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier.

Élément	Fe	C	Si	Ni
Pourcentage (%)	95.57	2.32	1.23	0.88

3.1.2 Cire

La cire utilisée dans l'étude est une cire gaufrée obtenue auprès d'un apiculteur activant dans la région de AinCherchar -Skikda. C'est une feuille de cire fine avec un motif hexagonal en relief, utilisée dans la construction des ruches. Les abeilles construisent les rayons de miel à partir de la cire gaufrée, ce qui leur permet d'économiser du temps et de l'énergie. La cire gaufrée est généralement fabriquée à partir de cire d'abeille pure, mais elle peut également contenir d'autres additifs, tels que de la paraffine ou de la stéarine.

Chapitre 3 : Résultats et discussions



Figure 3.2 : Photographie de la cire gaufrée.

Des analyses complémentaires au moyen de la spectroscopie infrarouge a pu apporter des informations supplémentaires sur la composition et la structure de la cire.

L'analyse FTIR de la cire gaufrée permet de caractériser sa composition chimique et d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents.

Les spectres FTIR de la cire gaufrée présentent des bandes d'absorption caractéristiques des hydrocarbures aliphatiques à longue chaîne, qui constituent les principaux composants de ce type de cire.

Principales bandes d'absorption FTIR de la cire gaufrée :

- **Région des liaisons C-H:**
 - Bande large et intense entre 2900 et 2800 cm^{-1} : correspond aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des liaisons C-H des groupes méthyle et méthylène.
 - Bandes à 1465 et 1375 cm^{-1} : vibrations de déformation symétriques et asymétriques des groupes méthylène.
- **Région des liaisons C=C:**
 - Bande autour de 720 cm^{-1} : vibrations de déformation hors plan des liaisons C=C des alcanes.
- **Région des carbonyles :**
 - Bande absente ou très faible : indique l'absence de groupes carbonyles (C=O) dans la cire gaufrée pure.
 - La présence d'une bande dans cette région (entre 1750 et 1700 cm^{-1}) peut indiquer la présence d'impuretés ou de composés oxydés.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

- **Autres bandes :**

- Bandes à 1730 et 1240 cm^{-1} : vibrations de déformation des liaisons C-O des esters (si présents).
- Bandes à 1030 et 1020 cm^{-1} : vibrations de déformation symétriques et asymétriques des groupes C-O des alcools (si présents).

Identification des composés spécifiques :

L'analyse FTIR permet de déterminer la présence de certains composés spécifiques dans la cire gaufrée, tels que:

- **Paraffines:** Bandes d'absorption caractéristiques à 720 cm^{-1} (déformation C=C) et entre 1465 et 1375 cm^{-1} (déformation CH_2).
- **Cires:** Bandes d'absorption caractéristiques à 1730 et 1240 cm^{-1} (déformation C-O des esters).
- **Acides gras:** Bandes d'absorption caractéristiques à 1710 cm^{-1} (carbonyles C=O) et entre 2950 et 2850 cm^{-1} (vibrations d'étirement CH des groupes méthyles et méthylènes).

3.2. Analyse des propriétés physico-chimiques de la cire gaufrée

3.2.1. Propriétés physiques de la cire gaufrée

Les résultats des différents tests relatifs aux propriétés physiques de la cire sont enregistrés dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : Propriétés physiques de la cire gaufrée .

Propriété	Valeur	Interprétation
Point de congélation	61.8°C	Ce point de congélation relativement élevé indique que la cire gaufrée est solide à température ambiante (environ 20°C). Cela la rend adaptée à des applications où une solidité et une résistance à la déformation à des températures modérées sont requises (exigée).
Masse volumique	0.83 g/cm^3	Cette masse volumique relativement faible signifie que la cire gaufrée est moins dense que l'eau (1 g/cm^3). Cela peut être un avantage pour certaines applications, comme la fabrication de flotteurs ou de matériaux légers.
Indice de réfraction	1.705	Cet indice de réfraction indique que la cire gaufrée a un pouvoir de réfraction modéré. Cela signifie qu'elle peut courber légèrement la lumière qui la traverse, ce qui peut être utile pour certaines applications optiques.
Viscosité	4021.69 Poise	Cette viscosité élevée indique que la cire gaufrée est un liquide très visqueux à température ambiante. Elle

Chapitre 3 : Résultats et discussions

		s'écoule donc lentement et résiste à la déformation. Cela peut être un avantage pour des applications où l'on souhaite que la cire reste en place, comme dans les bougies ou les cosmétiques.
Indice d'acide	9.5 mg/g	Cet indice d'acide relativement faible indique que la cire gaufrée contient une quantité modérée d'acides gras libres. Cela peut affecter sa stabilité et ses propriétés de transformation.
Indice de saponification	93.96 mg/g	Cet indice de saponification élevé indique que la cire gaufrée est principalement composée d'esters d'acides gras. Cela lui confère ses propriétés de solidité, de viscosité et d'imperméabilité.
Indice d'ester	84.46 mg/g	Cet indice d'ester est légèrement inférieur à l'indice de saponification, ce qui suggère que la cire gaufrée peut contenir de petites quantités d'autres composés, tels que des alcools libres ou des hydrocarbures.

3.2.2. Analyse du comportement thermique de la cire gaufrée : Étude du point de fusion et de la cinétique de fusion

Cette étude présente une analyse détaillée du comportement thermique de la cire gaufrée lors de sa fusion, en suivant l'évolution de sa température en fonction du temps. L'objectif est de déterminer le point de fusion de la cire gaufrée, d'observer son comportement lors de la transition de l'état solide à l'état liquide, et d'étudier la cinétique de fusion.

La cire gaufrée a été chauffée à l'aide d'un dispositif de chauffage contrôlé. La température de la cire a été enregistrée à intervalles réguliers à l'aide d'un thermomètre et chronomètre. Les données de température et de temps ont été collectées et analysées pour identifier le point de fusion, la cinétique de fusion et les changements de comportement thermique de la cire.

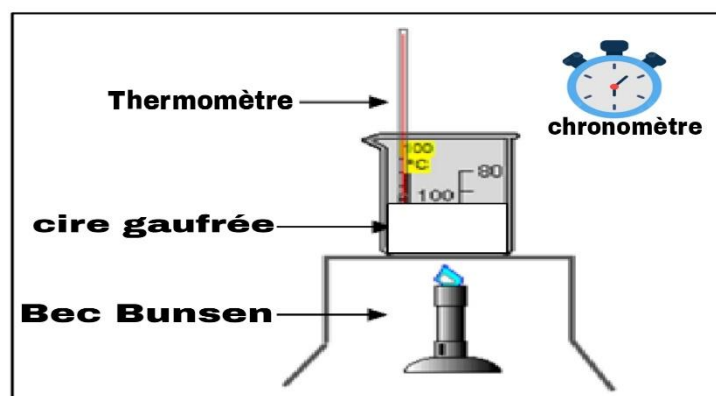


Figure 3.3: Dispositif de chauffage pour le suivi la température de la fusion de la cire gaufrée en fonction du temps.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Les résultats du suivi du point de fusion de la cire gaufrée sont présentés par le **tableau 3.3** et illustrés par la **figure 3.3**.

Tableau 3.3 : Résultats du suivi du point de fusion de la cire gaufrée

Temps (min)	Température (°C)
0,00016	21.6
0,00033	23.6
0,005	25.4
0,0133	26.7
0,00066	27.6
1 :00	28.5
1:10	29.4
1:20	29.9
1:30	30.6
1:40	31.2
1:50	31.7
2 :00	31.8
2:10	32.0
2:20	32.4
2:30	32.8
2:40	33.3
2:50	33.6
3 :00	34.0
3:10	34.3
3:20	36.1
3:30	39.1
3:40	44.4
3:50	62.5
4 :00	73.6
4:10	85.4

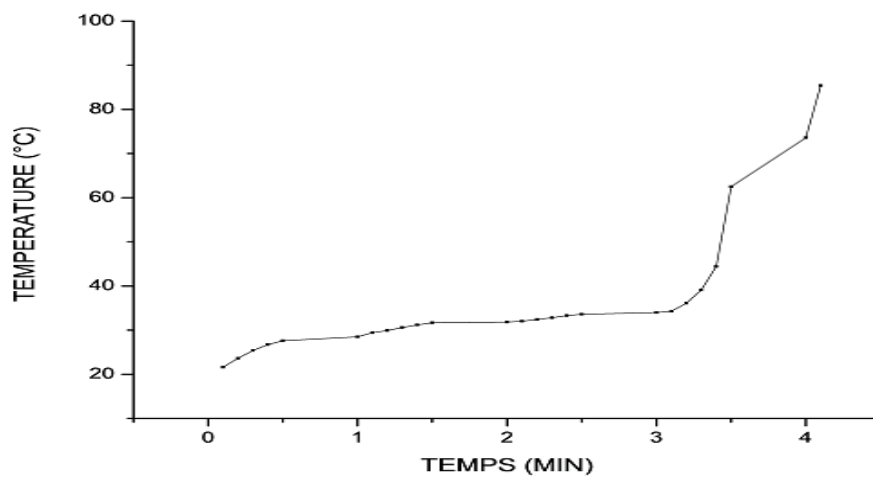


Figure 3.4: Suivi de l'évolution du point de fusion de la cire en fonction du temps

Chapitre 3 : Résultats et discussions

L'analyse des données révèle une augmentation progressive de la température de la cire gaufrée en fonction du temps, indiquant une absorption de chaleur continue.

Cette augmentation se poursuit jusqu'à atteindre un plateau autour de 34°C, suggérant le point de fusion de la cire. À ce stade, la cire passe de l'état solide à l'état liquide.

Cependant, un changement d'état rapide est observé à 3:40 minutes, où la température augmente rapidement de 34°C à 44,4°C.

Ce phénomène peut être attribué à l'ébullition de certains composants de la cire ou à la présence d'impuretés ayant un point de fusion plus élevé.

Après 3:50 minutes, la température continue d'augmenter à un rythme plus lent, indiquant une absorption de chaleur continue par la cire liquide.

Cette augmentation peut être due à l'évaporation de certains composants de la cire ou à la poursuite de réactions chimiques.

L'analyse de la courbe de température et du tableau confirme ces observations. La température de la cire gaufrée augmente progressivement au cours des premières minutes, indiquant la fonte progressive de la cire.

La température atteint 85,4°C à la fin de l'expérience, dépassant légèrement le point de fusion de 83°C. On observe une augmentation rapide de la température entre 3 et 4 minutes, suggérant une fonte plus rapide de la cire à cette période.

Il y a lieu de noter l'observation visuelle de la matière cireuse lors de l'opération du suivi du point de fusion a pu constater le changement de la couleur de jaune claire en jaune sombre, la présence à la fin de l'expérience des impuretés de couleur noire.

3.3.3. Evaluation de la solubilité de la cire gaufrée

La cire gaufrée, composée d'hydrocarbures apolaires à longue chaîne, est un matériau fréquemment utilisé dans divers domaines, notamment l'emballage alimentaire et les bougies. Sa solubilité dans différents solvants est d'une importance capitale pour comprendre son comportement et ses applications potentielles

La présente étude vise à investiguer la solubilité de la cire gaufrée dans une gamme de solvants apolaires, polaires partiels et aqueux ainsi que dans des solutions aqueuses.

Des tests de solubilité ont été effectués en ajoutant de la cire gaufrée à divers solvants et solutions et en observant la dissolution.

La solubilité a été évaluée comme insoluble, moyenne ou totale. Les solvants testés incluaient

Chapitre 3 : Résultats et discussions

- **Solvants apolaires** : éthanol, acétone, Methyl formamide.
- **Solvant polaire partiel** : éther.
- **Solutions aqueuses** : eau distillée froide, eau chaude, eau salée (NaCl), solution alcaline (NaOH), solutions acides (CH_3COOH , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 ,), Solvant d'ammoniac (NH_3).

Le **tableau 3.4** présente les résultats de tests de solubilité de la cire gaufrée, dans divers solvants et solutions.

Tableau 3.4 : Résultats de tests de solubilité de la cire gaufrée dans divers solvants et solutions.

N°	Nom du composé chimique	Formule chimique	Nature	Degré de solubilité
1	Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Solvant	Insoluble
2	Acétone	CH_3COCH_3	Solvant	Insoluble
3	Ether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Solvant	Moyen
4	Eau distillée	H_2O	Solution/Solvant	Insoluble
5	Eau chaude	H_2O	Solution/Solvant	Totale
6	Eau salée	NaCl	Solution	Insoluble
7	Hydroxyde de sodum	NaOH	Solution	Insoluble
8	Ammoniac	NH_3	Solvant	Insoluble
9	Acide sulfurique	H_2SO_4	Solvant	Insoluble
10	Acide Chlorhydrique	HCl	Solvant	Insoluble
11	Acide acétique	CH_3COOH	Solvant	Insoluble
12	Acide phosphorique	H_3PO_4	Solvant	Insoluble
13	N- methyl formamide	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Solvant	Insoluble

Les résultats de la solubilité indiquent que la cire gaufrée est **insoluble** dans la plupart des solvants et solutions testés, à l'exception notable de **l'eau chaude** où elle présente une solubilité **totale**. L'éther présente une solubilité moyenne, indiquant une interaction partielle entre les molécules de cire et les dipôles instantanés de l'éther. La faible solubilité de la cire dans la plupart des milieux s'explique par la nature apolaire de la cire et sa forte cohésion intermoléculaire (liaisons hydrogène pour l'eau) sont incompatibles avec les forces de Van der Waals de la cire. La cire gaufrée présente une solubilité totale dans l'eau chaude car

Chapitre 3 : Résultats et discussions

l'augmentation de la température accroît l'énergie cinétique des molécules, facilitant leur dissolution.

Les résultats de l'étude de solubilité de la cire gaufrée sont en accord avec les données de la littérature [51]. La solubilité de la cire peut augmenter dans les solvants organiques apolaires et dans l'eau chaude.

3.3. Etude de protection contre la corrosion de l'acier avec la cire gaufrée

L'étude du comportement à la corrosion et l'anticorrosion de l'acier par la cire a été effectuée deux (02) méthodes :

3.3.1. Essais de perte de masse

L'étude par perte de masse est une méthode courante pour évaluer le taux de corrosion d'un métal. Elle consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon métallique après une exposition à un environnement corrosif pendant une période de temps donnée. Les résultats de l'étude par perte de masse peuvent ensuite être utilisés pour calculer le taux de corrosion en utilisant les formules indiquées dans le **chapitre 2 (Eq.2.14 et 2.15)**.

Les résultats des essais de perte de masse de l'acier en milieu acide en absence et en présence de la cire gaufrée sont présentés par le **tableau 3.4** et illustrés par la **figure 3.5**.

Tableau 3.5 : Résultats de perte de masse

Paramètre	Acier non revêtu	Acier revêtu de cire	Différence (%)
Poids initial (mg)	205	214	-
Poids final (mg)	165	177	-
Perte de masse (mg)	40	37	7.50
Surface (cm ²)	1.5	1.5	-
Taux de corrosion (mg/cm ² .h)	0.044	0.041	7.60
Efficacité inhibitrice (% IE)	6.81%	-	-

Chapitre 3 : Résultats et discussions

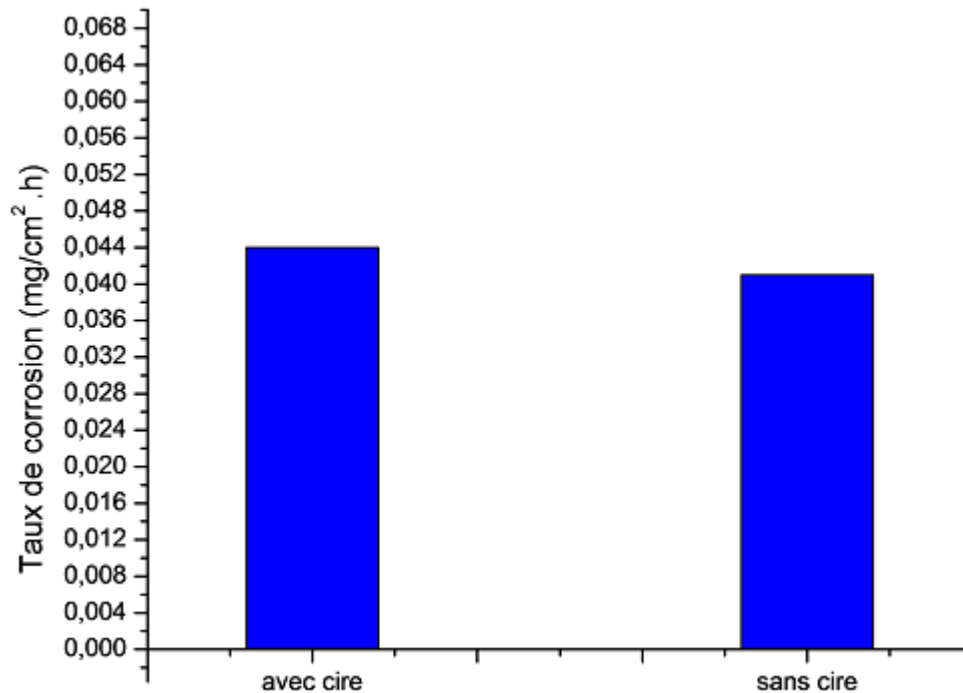


Figure 3.5 : Valeurs du taux de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.1M en absence et en présence de la cire gaufrée.

L'analyse des résultats présentés dans la **figure 3.5** révèle une différence notable dans la perte de masse de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu de cire tout au long de la période d'exposition à l'environnement corrosif.

L'acier non revêtu a subi une perte de masse de 40 mg, tandis que l'acier revêtu de cire a enregistré une perte de masse de 37 mg. Cette différence de 3 mg représente une réduction de 8.21% de la perte de masse pour l'acier revêtu de cire, indiquant un effet protecteur de la cire contre la corrosion.

En outre, le taux de corrosion de l'acier non revêtu s'élève à 0.045 mg/cm².h, tandis que celui de l'acier revêtu de cire est de 0,041mg/cm².h.

Cette diminution de 0.003 mg/cm².h correspond à une réduction de 6.81% du taux de corrosion, confirmant l'efficacité protectrice de la cire.

L'efficacité inhibitrice (IE) de la cire, calculée à 6.81%, quantifie davantage sa capacité à inhiber la corrosion de l'acier. Cette valeur élevée d'IE corrobore les observations précédentes et souligne l'effet bénéfique du revêtement de cire dans la protection de l'acier contre la dégradation par corrosion.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Par ailleurs, et afin de mieux apprécier la morphologie de la surface de l'acier en absence et en présence de la cire, immergé dans HCl (0,1M), pendant 30 Jours, une inspection visuelle a été effectuée. La morphologie de l'acier montre le développement d'une couche de rouille de corrosion non homogène, de coloration verdâtre sur la surface métallique des deux éprouvettes en absence et en présence de la cire. Cependant, la couche d'oxyde générée à la surface de l'acier revêtu en cire est relativement moins importante que celle de l'acier nu, ce qui confirme le rôle protecteur de la cire gaufrée.

3.3.2. Essais électrochimiques

Après l'étude de perte de masse du pouvoir protecteur du revêtement à base de cire gaufrée contre la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl) à (0,1mol/L), une étude électrochimique a été effectuée par le suivi du potentiel libre de corrosion, la tracée des courbes de polarisation et diagrammes d'impédance électrochimique.

A. Étude du comportement à la corrosion de l'acier en milieu acide en absence et en présence

Les résultats obtenus des différentes expériences électrochimiques de l'acier, en l'absence et en présence du revêtement à base de cire en milieu acide (HCl, 0.1M) sont rassemblés dans le **tableau 3.5** et illustrés dans la **figure 3.6**.

Cette courbe potentiocinétique qui a été tracée après la stabilité du potentiel libre de corrosion dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -750 et 200 mV/ (ECS) caractérise l'allure générale d'une courbe de polarisation obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl0.1M) dans les conditions expérimentales précitées (cf.2.3.11.c). Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par le tracé des droites de Taffel sont indiquées dans le **tableau 3.6**.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

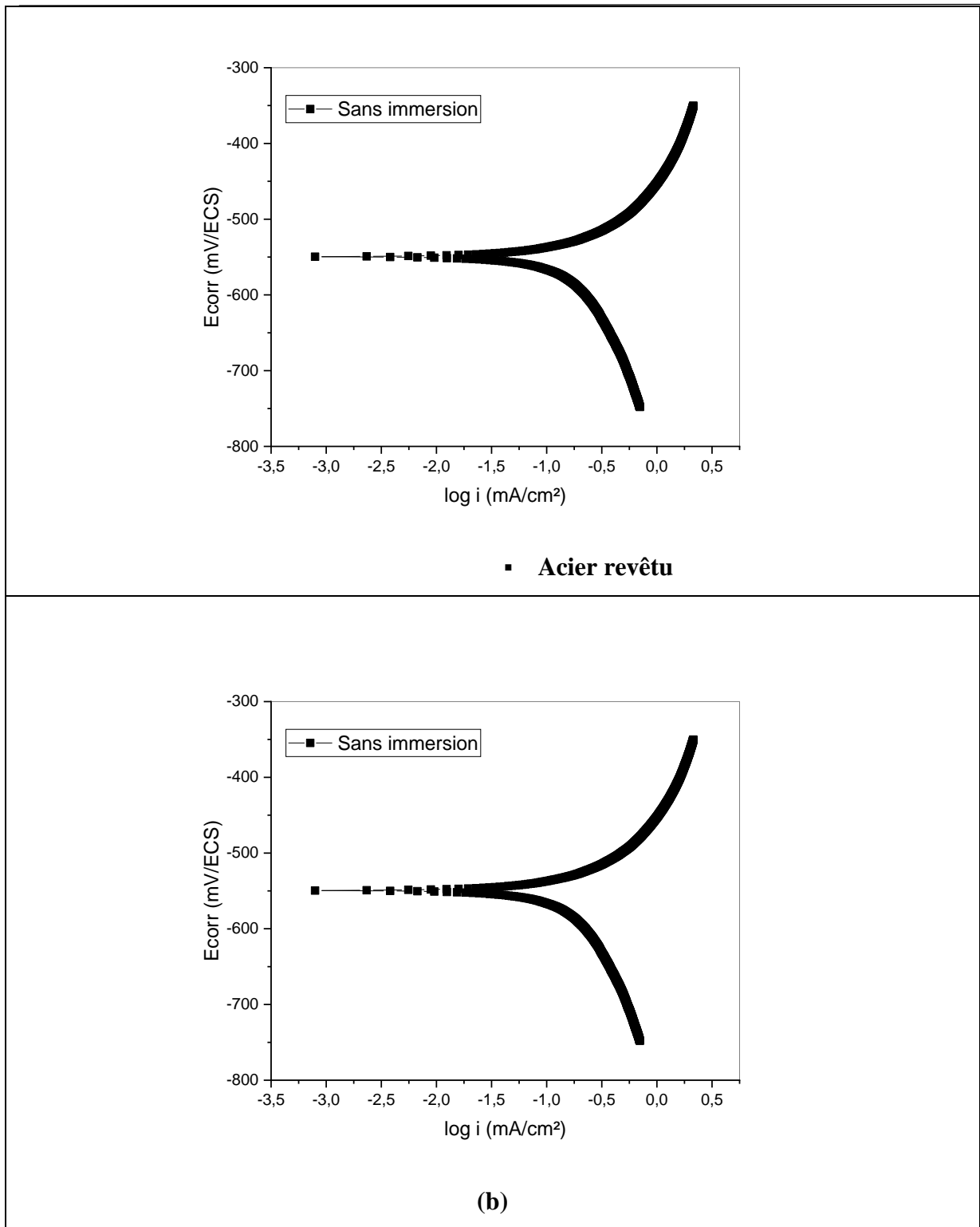


Figure 3.6 : Courbe de polarisation à 25°C de l'acier en milieu acide (HCl, 0.1M) (a) sans cire gaufrée (b) avec cire gaufrée.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3.6 : Valeurs électrochimiques et l'efficacité de protection de l'acier en milieu acide (HCl, 0.1M) sans et avec cire

	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	B_a (mV/ECS)	B_c (mV/ECS)	V_{corr} (µm/A)
Sans cire	-556,2	0.896	210,3	521,0	204,3
Avec cire	-601,1	0.845	352,1	523,2	89,97

L'analyse du tableau des résultats obtenus (**Tableau 2.4**) et des courbes de polarisation (Figure 3.5), nous permet de constater que la vitesse de corrosion de l'acier avec cire induit à la diminution des densités de courant de corrosion ce qui confirme l'efficacité de la cire dans la protection du métal. D'ailleurs, la valeur de l'efficacité inhibitrice (EI) obtenues révèle une augmentation très importante de cette dernière, de l'ordre de 5.71%.

L'acier se corrode selon les équations suivantes :

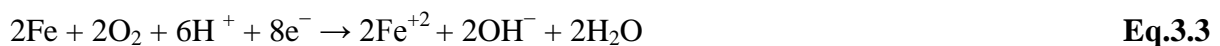
- Réaction anodique :



- Réaction cathodique :



Donc



Conclusion

Les résultats obtenus sont :

1. Caractérisation des matériaux utilisés : acier, cire en termes de composition chimique par la technique DRX, détermination des principales propriétés physico-chimiques du revêtement à base de la cire.
2. La cire est une substance gélatineuse, d'une couleur va du blanc au jaune, d'odeur distincte, d'une densité plus légère que l'eau ($\rho_c = 0,883 < \rho$ de l'eau), d'un point de fusion $T_f = 83^{\circ}\text{C}$, d'une viscosité dynamique $\eta = 4021,69$ poises. Une solubilité variante en fonction de nature de milieu.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3. L'étude du comportement à la corrosion de l'acier sans et avec cire en milieu acide (HCl 0.1M) par les méthodes statiques (perte de masse), pendant un mois d'immersion a montré d'efficacité une efficacité de 6.81%.
4. Développement d'une couche de rouille de corrosion non homogène, de coloration verdâtre sur la surface métallique des deux éprouvettes en absence et en présence de la cire.
5. L'étude du comportement à la corrosion de l'acier sans et avec cire en milieu acide (HCl 0.1M) par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, i-E) a montré que la vitesse de corrosion de l'acier a induit à la diminution des densités de courant de corrosion ce qui onfirme l'efficacité de la cire dans la protection du métal, soit une efficacité inhibitrice (EI), de l'ordre de 5,71%.

Conclusion générale

L'étude présente les résultats d'une recherche théorique et appliquée sur l'efficacité de la protection contre la corrosion d'un acier par la cire gaufrée.

1. Revue bibliographique :

- Définitions et concepts de la corrosion, de l'acier et de la cire.

2. Techniques expérimentales :

- Techniques électrochimiques principalement.

3. Identification et caractérisation des matériaux :

Acier :

- Composition chimique par DRX.

Cire gaufrée :

- Composition chimique par FTIR.
- Propriétés physico-chimiques :
 - Point de congélation élevée.
 - Masse volumique faible.
 - Indice de réfraction modéré.
 - Viscosité élevée.
 - Indice d'acide faible.
 - Indices de saponification et d'ester élevés.
 - Solubilité variable selon le milieu et la température.

4. Étude de la corrosion :

Milieu acide (HCl 0.1 M) :

- Perte de masse sur un mois :
 - Acier sans cire : corrosion.
 - Acier avec cire : protection efficace (6.81%).
- Observation des éprouvettes :
 - Acier sans cire : couche de rouille non homogène et verdâtre.
 - Acier avec cire : protection visible.
- Courbes de polarisation (i-E) :
 - Diminution des densités de courant de corrosion en présence de cire.
 - Efficacité inhibitrice (EI) de 5.71%.

En guise de conclusion, la cire gaufrée s'avère être un inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier, réduisant significativement la perte de masse et le taux de corrosion, prolongeant ainsi sa durée de vie dans des environnements agressifs.

Références

- [1] :H.Gaye et P.V Riboud, « Modèle d'optimisation physico-chimique et économique de l'enfournement en aciérie à l'oxygène Revu Métallurgie ».
- [2] : Dr M.SADDI, Département : génie Civil Université Batna 2.
- [3] : « Acier Annexes I PDF/PDF/Acier/soudage » .
<https://fr.scribd.com/document/243951940/acier-annexes1-PDF>(consulté le 23mai 2023).
- [4] : K.H.LO, C.H.Shek et J.K.L.Lai, « Recent developments in stainless steels » Mater .Sci Eng .R REP.vol.65.n°4-6,p.39-104 mai 2009,doi:10.1016/j.mser.2009.03.001.
- [5] : PAILLOT A., KIRKOR S, GRANGER A.M., 1987, L'abeille, Anatomie-Maladies-Ennemies, Edition de Travaux, plus supplément sur la varroatose (1990).
- [6] : Classification des Aciers et des fontes p.200-224.
- [7] : Pr L. Babouri, “ الكيمياء المعدنية العضوية الصناعية “ Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique de Skikda, Azzaba, 2022.
- [8]: T.K. Chaitra, K.N. Mohana, H.C. Tandon, Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition Performance of Molecules Containing Tert-Butyl Benzyl Group on Mild Steel in Acid Media, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 4 (2018) 25.
- [9]: A. Chetouani, B. Hamouti , A. Aouniti, T. Benhadda , Prog. Org. Coat., 45, 373 (2002).
- [10]: Z.Ahmed, « Principles Of Corrosion Engineering and corrosion control ,2006.
- [11] : KHIATI Zoulikha, Polycopié de cours « Corrosion et protection des métaux » Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed BOUDIAF-Oran, Faculté de chimie.
- [12] : "Corrosion des métaux" - Encyclopédie de l'Environnement –
<https://www.encyclopedie-environnement.org/chimie/corrosion-des-metaux>.
- [13]: Corrosion Engineering: Principles and Practice par Pierre R. Roberge.
- [14]: Livre: "Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight" par Reza Javaherdashti, Ian MacLeod et David Deegan.
- [15]: Article: "Biologically influenced corrosion: looking to the future" par Ian M. Head et Kenneth N. Timmis, publié dans la revue "Current Opinion in Biotechnology».
- [16] : Pr L. Babouri « corrosion et moyens de protection cours et exercices » école normale supérieure d'enseignement technologique (2016).
- [17] : N. Murer, « Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2008).
- [18] :S. Saadoune, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », Thesis, 2018. Disponible sur :

Références

<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2450>.

[19] : S. Bensaada, « Cours : classification des aciers et des fontes », Université de Biskra, Biskra, 2020 2018. Disponible sur :

<http://elearning.univ-biskra.dz/moodle2019/course/view.php?id=1852>.

[20] : A. Lehouimel, «Etude du comportement électrochimique de l'acier galvanisé Z275 en milieu salin», Mémoire de master, Université Med Khider de BISKRA. (2017).

[21]: H.BENSABRA. Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université de JIJEL 2016.

[22] : technique avancée –lutte contre la corrosion- méthode de lutte la corrosion.

[23]: "Epoxy Coatings: A Practical Guide", par A.S. Khanna, V.S. Sastri, CRC Press, 2003.

[24] : H. Al Hajjar, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).

[25] :L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).

[26] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, (2002).

[27]: Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.

[28]: E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.

[29]: R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.

[30]: G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe and corrosion, (1968)

[31]:F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metallorm, 3, 407 (1968) 407.

[32]: N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.

[33]: C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).

[34] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).

[35]:G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).

[36] : S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).

[37] : E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.

[38] : Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).

[39]: E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press. Princeton, N.J., (1979) 279.

Références

- [40]: G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York.
- [41]: S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [42]: Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering" par R. Winston Revie.
- [43]: "Corrosion et protection des matériaux métalliques" par D. Landolt .
- [44]: "Corrosion et protection des aciers dans le béton" par Bernard Normand et Michel Jeandin.
- [45]: "Maintenance Engineering Handbook" par R. Keith Mobley, Lindley R. Higgins, and Darrin J. Wikoff.
- [46] : Fruits et abeilles février 2019, page12.
- [47]: D. Post-Beittenmiller, « Biochemistry and Molecular Biology of Wax Production in Plants », Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol., vol. 47, no 1, p. 405- 430, 1996, doi: 10.1146/annurev.arplant.47.1.405.
- [48]: W. F. Tinto, T. O. Elufioye, et J. Roach, « Waxes », in Pharmacognosy, Elsevier, 2017, p. 443-455. Doi: 10.1016/B978-0-12-802104-0.00022-6.
- [49]: W. P. Cottom « Waxes », in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Ltd, 2000. Doi: 10.1002/0471238961.2301240503152020.a01.
- [50]: Value added products from beekeeping, Chapitre 4: WAX, www.fao.org/docrep/W0076e/W0076e12.htm et www.Fao.org/docrep/W0076e/W0076e13.Htm.
- [51] : محمد عمر محمد عمر . كتاب انتاج شمع النحل . سلسلة الدلس العلمي للنحل 2023 .
- [52] : BIRI M., 1986, L'élevage moderne des abeilles, Manuel pratique, Edition de VECCHI, pp 221-224.
- [53] : S. AUDISIO, H. MAZILLE, C. SINICKI, Corrosion des métaux et alliages : corrosion et Génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon (1984).
- [54]: P. BOMMERSBACH, C. ALEMANY-DUMONT, J.P. MILLET, B. NORMAND, Formation and behavior study of an environment-friendly corrosion inhibitor by Electrochemical methods, Electrochemical Act, Vol. 51,(6), pp. 1076-1084, (2005).
- [55] : F. CONSTANTIN, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de Refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [56]: E. L. LIENING, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice , process industries corrosion, NACE, Houston, 85-122, (1986).
- [57] : A.D.MERCER, Testing techniques in corrosion inhibition, 6th Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrara, Italy, 729(1985).

Références

[58]:Y. SURME, A. A. GURTEN, E. BAYOL, E. ERSOY, Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485,(1-2), pp. 98-103, (2009).

[59] :K.RAHMOUNI, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude Electrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une Patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université Ibn Tofail (Maroc), (2005).

[60] :B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2002. Consulté le: 2 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2002ISAL0103>.

[61] :J.Pwolff .Manuel d'analyse des corps gras. Edition Azoulay, Paris. 1968.