

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
Université du 20 août 1955 - SKIKDA**



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : **Electrochimie-corrosion**

Présenté par :

LAYEB NASREDDINE

*L'évolution d'un quelques molécules organiques azote comme
inhibiteurs d'un acier*

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury :

Dr. BENACHOUR	MCA	Univ. de Skikda	Président
Dr. DELIMI	MCA	Univ. de Skikda	Rapporteur
Dr. BOUDINAR	MCB	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail A ceux qui m'ont poussé
à continuer mes études.*

*A ma mère qui m'a donné tout le courage et le
soutien pour continuer*

*À mon cher père, qui ne cesse de m'orienter et me
donner l'espoir et la volonté de faire le maximum
pour réussir.*

A tous mon frère : Zakaria

A ma sœur : Salma

A toute ma famille LAYEB et DERADJ

*A Mes amis : SAMIR, YOUSSEF, FETHI,
ACHERAF, BILLEL, YACINE, WAIL, YOUNES,
ACHARAF, MOHCEN, HICHEM, RAMI,
ZINEDDINE, ADEM.*

A Mes collègues

Nasredine

REMERCIEMENT

D'abord nous remercions DIEU de m'avoir venu en aide pour que je puisse aboutir à la réussite.

*Tous le respect et les mots de remercies à mon encadreur Dr **DELIMI Amel**, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude. jetient à lui exprimer toute mon gratitude pour avoir accepté à participer à mon jury. je ne trouve pas les mots pour exprimer mon gratitude envers Mme **FERKOUS Hana**, mon Co-encadreur. Ses conseils et ses encouragements ont permis à ce travail d'aboutir. Ses capacités scientifiques et ses compétences étaient mon grand support. Faire mon projet sous sa direction était pour moi un grand honneur et un immense bonheur.*

*Je remercie vivement le président de jury **Dr BENACHOUR Naima** Et l'examineur Mme. **BOUDINAR Yamina** qui a biens accepté de juger notre travail.*

*Mes remerciement s'adressent également à **Noura, Samira** et **Assia** qui ont honoré ce travail, je l'en remercie profondément .*

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et tous mes amis, ainsi que tous ceux qui m'ai aidés de près ou de loin pendant ce travail.

Nasredine

TABLE DE MATIERE

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

Définition de la corrosion3

Les facteurs de corrosion3

Les différents types de la corrosion.....4

La corrosion chimique4

La corrosion électrochimique4

La corrosion bactérienne.....4

Les forme de corrosion5

La corrosion uniforme (généralisée)5

Corrosion localisé.....6

Résistance des aciers a la corrosion (aciers au carbone et aciers inoxydables) 11

Mécanismes de corrosion 12

Aspect thermodynamique de la corrosion 12

Calcule du potentiel d'électrode à équilibre (Equation de Nernst) 12

Diagramme de POURBAIX 14

Aspect électrochimique de la corrosion..... 16

Surtension électrochimique..... 16

I. 8.2. Le courant de corrosion 17

Tracés des courbes de polarisation..... 17

Equation de Butler- Volmer..... 17

TABLE DE MATIERE

CHAPITRE II : LES INHIBITEURS DE CORROSION

Historique.....	19
Inhibiteurs de corrosion	20
Propriétés d'inhibiteurs.....	20
Utilisation des inhibiteurs	21
Les classes d'inhibiteurs	21
Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur	22
Classement selon le mécanisme d'action.....	23
Classement selon le Mécanismes d'action.....	25
Classement par le domaine d'application	27
Partie thermodynamique d'adsorption.....	30
Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	30
Modèles d'isothermes d'adsorption	30
Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	31
Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	32

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	34
Méthode gravimétriques	34
Méthodes électrochimiques	35
Méthodes stationnaires	35
III.1.2.1. Méthodes transitoires	39
Techniques d'Analyse de Surface	46

TABLE DE MATIERE

La microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
La Diffraction des rayons -X (DRX).....	47
Point de fusion	47
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
Conditions expérimentales.....	48
Composition chimique de l'acier	48
Préparation de surface	48
Préparation des solutions.....	48
Mesures gravimétriques	49
Les mesures électrochimiques	50
Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps	51
Les courbes de polarisation.....	52
Spectroscopie d'impédance électrochimie.....	55
IV.IV. La caractérisation par le MEB	58
IV.5. Analyse par diffraction des rayons X	59
CONCLUSION.....	61

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure. I.1 : Représentation schématique de la corrosion bactérienne	5
Figure. I.2 : Corrosion généralisée.	6
Figure .I.3 : Corrosion localisée	6
Figure .I.4 : La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.	7
Figure.1.5 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.	8
Figure.1.6 : corrosion sélective.	8
Figure.1.7 : La corrosion sous contrainte mécanique.	9
Figure .I.9 : La corrosion caverneuse.	9
Figure I.7. Fissure de fatigue d'un acier	10
Fig.I.8. Corrosion filiforme	10
Fig.I.9. Corrosion frottement	11
Figure .I.10 : Diagramme potentiel – pH simplifié du fer.	16
Figure. I.11. présentation schématique de loi de Tafel.	18
Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion	22
Figure II .2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	23
Figure I.3 : Action inhibitrice sur la surface du métal a) inhibiteur anodique, b) inhibiteur cathodique, c) inhibiteur mixte	24
Figure II.4: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	26
Figure II.5 : physisorption	29
Figure II.6. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	32

LISTE DES FIGURES

Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$.	35
Figure.III.2: Courbe intensité –potentielle $i=f(E)$.	36
Figure.III.3 : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	38
Figure.III.4 : Différents processus électrochimique à l’interface métal/électrolyte.	40
Figure III.5 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	41
Figure III.6. Schéma d’une fonction de transfert.	41
Figure III.7 : Représentation d’impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode	42
Figure III.8 : Circuit de Randles d’une interface électrochimique simple.	43
Figure. III.9 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).	44
Figure III.10 : Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist : a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible. b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.	45
Figure III.11 : Circuit électrique équivalent proposé pour l’interface métal/électrolyte lors de l’adsorption d’un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.	46
Figure IV.1 : L’évolution de l’efficacité et la vitesse de corrosion inhibitrice de l’acier XC38 en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.	50
Figure IV.2 : L’évolution du potentiel on fonction du temps.	51
Figure IV.3: Les courbes de polarisation pour l'acier dans l’HCl 1 M, sans et avec addition d’inhibiteur à différentes concentrations.	52
Figure IV.4. L’évolution de la résistance de polarisation, et la densité du courant en fonction de la concentration.	55
Figure IV.5 : Diagramme de Nyquist de l’acier de carbone XC38 dans un HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations.	56
Figure IV.6 : Circuit électrique équivalent.	56
Figure IV.7. L’évolution de l’efficacité d’inhibition en fonction de la concentration de	58

LISTE DES FIGURES

l'inhibiteur.	
Figure.IV.8:Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur	58
Figure IV. 9 : Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence 200 ppm d'inhibiteur.	59

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	page
Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion	3
Tableau .II.1. Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCL.	32
Tableau IV.1 : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier.	48
Tableau IV.2 : La perte de masse, la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibition de corrosion, de l'acier dans une solution de HCl 1M avec et sans inhibiteur à différents concentration à 24 h à température ambiante.	49
Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M à différent concentration d'inhibiteur.	53
Tableau IV.4 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone XC38 dans un HCl 1M contenant différentes concentration d'inhibiteur.	57

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Iso :	Organisation internationale de normalisation
E :	Potentiel
I :	Densité du courant
E_{corr} :	Potentiel de corrosion
I_{corr} :	Courant de corrosion
SIE :	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R_p :	Résistance de polarisation
R_s :	Résistance de solution
R_t :	Résistance de transfert de charge
CPE :	Élément à phase constant
η :	Surtension
E% :	Efficacité
W :	Vitesse de corrosion
Δm :	Perte de masse
K :	Constant d'équilibre d'adsorption/désorption
ΔG° :	Energie libre standard d'adsorption
β_a :	La pente de Tafel anodique
β_c :	La pente de Tafel cathodique
Θ	Taux de recouvrement
C_d :	Capacité de la double couche
TC :	Transfert de charge
L :	Inductance
ppm :	Partie par million
E_a :	Energie d'activation
S :	Surface.
EIS :	Spectroscopie d'impédance électrochimique

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

CPE: élément à phase constante.

C: Carbone.

Fe: fer.

H₂O: molécule d'eau.

pH: potentiel d'hydrogène.

O₂: oxygène.

H: hydrogène.

Fe (OH) ₂: hydroxyde ferreux.

Kg: kilogram.

μ: micro.

Ω: Ohm.

cm: centimètre.

g: gramme

l: litre.

E: potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

ΔI: Différence de courant.

I_{corr} : Densité de courant de dissolution.

Ag /AgCl: électrode de référence Argent /chlorure d'argent.

E_{corr} : potentiel de dissolution.

V : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

V : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

W_{corr} : Mesure de la corrosion en absence de l'inhibiteur (perte de masse).

W_{inh} : Mesure de la corrosion en présence de l'inhibiteur (perte de masse).

V: Volt.

A: Ampère.

Log: logarithme décimal.

mV: millivolt.

V_{corr}: vitesse de corrosion.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

t: temps.

F: constante de Faraday.

n: valence

T: température.

°C: Degré Celsius.

MEB : Microscopies électronique à balayage

DRX : diffraction des rayons X

AFM : Microscopies a force atomique

INTRODUCTION

Introduction Générale

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide [1,2]

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les composés organiques contenant des hétéroatomes tels que N, O et S peuvent être rapportés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficace pour les métaux et alliages [3,4]

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleurs techniques qui assurent leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tels que le milieu acide. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste un domaine de recherche très attractif. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide. [5]

Le but de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice d'un composé organique sur la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans le milieu agressif HCl (1M) par plusieurs méthodes à savoir : méthodes d'étude de la corrosion qui comportent : la perte de masse et par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et les techniques de caractérisation : (DRX, MEB).

Cette mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion ;

Le deuxième chapitre donne des informations sur la lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion ;

Le troisième chapitre décrit les techniques électrochimiques et la procédure expérimentale ;

Le dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Nous terminerons avec une conclusion générale.

- [1] Mourya P, Banerjee S, Singh MM. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science* 2014;85:352–63. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.036>.
- [2] Douadi K, Chafaa S, Douadi T, Al-Noaimi M, Kaabi I. Azoimine quinoline derivatives: Synthesis, classical and electrochemical evaluation of antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial activities and the DNA / BSA binding. *Journal of Molecular Structure* 2020;1217:128305. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128305>.
- [3] Al-Sabagh AM, Nasser NM, Farag AA, Migahed MA, Eissa AM, Mahmoud T. Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods. *Egyptian Journal of Petroleum* 2013;22:101–116.
- [4] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal EE, Farouk A. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science* 2013;68:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.021>.
- [5] Doner A, EA sahin, G. Kardas, and O. Serindag, " Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium,". *Corrosion Science* 2013;66:278–284.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LA
CORROSION

La corrosion est un phénomène où les métaux, exposés à des agents atmosphériques ou des réactifs chimiques, ont tendance à revenir à leur état d'oxyde initial qui est plus stable dans le milieu considéré. Cela entraîne une détérioration de leurs propriétés. Avec l'utilisation généralisée des métaux et alliages dans la vie moderne, le problème de la corrosion est devenu extrêmement important. L'étude de la corrosion implique plusieurs domaines tels que l'électrochimie, la physique du solide, la métallurgie, la chimie, la physique et la thermodynamique. En plus de son intérêt

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques notions sur la corrosion, ses types, ses formes et les facteurs qui provoquent ce problème [1].

Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 (1999), la corrosion d'un métal est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement qui entraîne des altérations des propriétés du métal, ainsi qu'une détérioration fréquente du métal lui-même, de son environnement ou du système technique résultant de cette interaction [2].

Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant la condition d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Tenir en oxygène. - PH du milieu. - Température. - Pression. 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procèdes d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi inhibiteur - Procèdes d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tension mécaniques - Modification des revêtements protection

Les différents types de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. D'une façon générale, la corrosion peut être de trois types :

- Corrosion chimique (sèche)
- Corrosion électrochimique
- Corrosion bactérienne.

La corrosion chimique

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500°C. On distingue deux types de dégradation :

- La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , H_2O , SO_4) à haute température [3]
- La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple) [4]

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

La corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans l'électrolyte (aération différentielle, pile géologique) [5]

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile : un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées.

La corrosion électrochimique d'un métal, nécessite la présence d'un conducteur d'électrons par exemple : (H_2O).

La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion est généralement induite par les bactéries sulfurogènes qui transforment les sulfates en hydrogène sulfuré (H_2S). La pollution local de milieu corrosif en H_2S et son effet sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [6]. La lutte contre cette forme de corrosion est réalisée par l'injection des produits bactéricides dans les milieux corrosifs

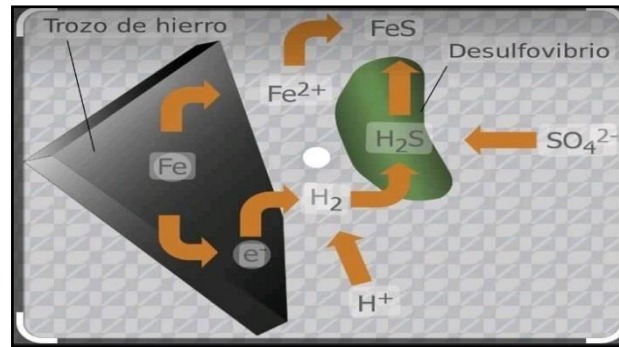


Figure. I.1 : Représentation schématique de la corrosion bactérienne

Les forme de corrosion

La corrosion peut se développer de deux façons principales :

- La corrosion uniforme ou généralisée ;
- La corrosion localisée.

La corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme est la forme de corrosion la plus courante dans la pratique, bien qu'elle soit considérée comme moins dangereuse. Elle se caractérise par une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface, et elle est généralement observée sur les métaux exposés à des environnements acides. [7]

- La corrosion uniforme, également appelée corrosion généralisée, se caractérise par une vitesse de corrosion similaire dans tous les points du métal, entraînant une diminution régulière de son épaisseur ou simplement un changement de couleur (ternissement).
- Prévention :
- La corrosion uniforme est relativement facile à mesurer, ce qui permet d'éviter les catastrophes par le biais d'inspections régulières. Il est également possible de prévoir une surépaisseur de corrosion dès la conception de l'appareil.
- Des mesures préventives peuvent être prises, telles que l'utilisation de revêtements (peintures, plaquages, etc.), l'application d'inhibiteurs de corrosion ou la mise en place d'une protection cathodique. [8]

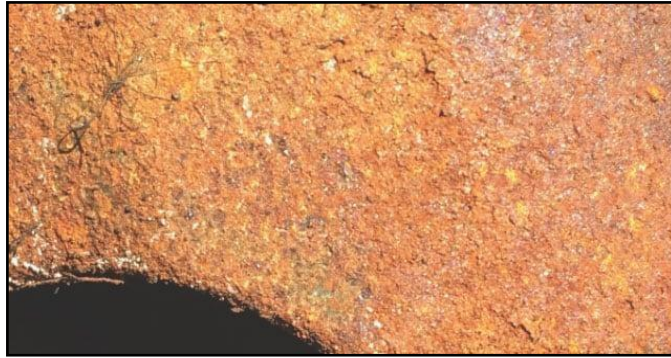


Figure. I.2 : Corrosion généralisée.

Corrosion localisé

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température)

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau.



Figure .I.3 : Corrosion localisée [9]

➤ *La corrosion par piqûre*

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite des trous de très petit diamètre, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte en poids appréciable de l'ensemble de la structure apparaisse.

Le processus de corrosion par piqûre est constitué de deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

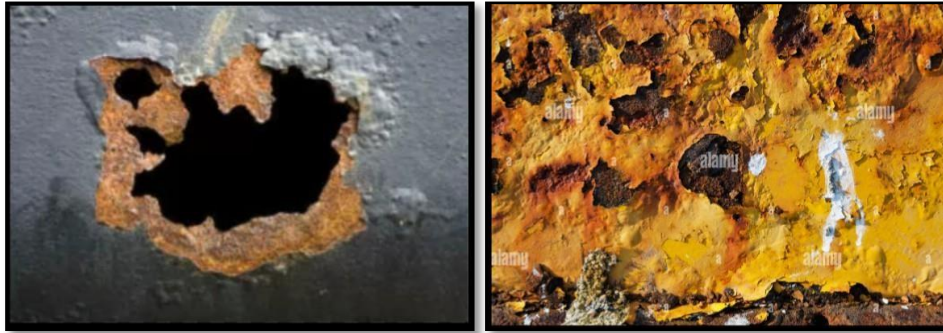


Figure .I.4 : Corrosion par piqure.

➤ **La corrosion inter granulaire**

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal.

Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique [10].

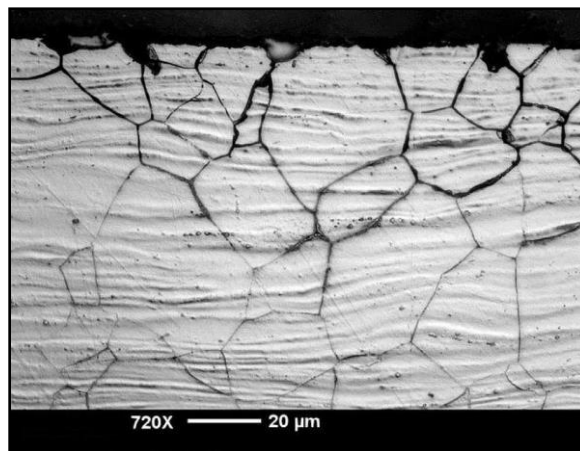


Figure .I.4 : La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.

➤ **La corrosion galvanique**

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase moins noble dans un alliage contenant au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Cette attaque est due à la formation d'une pile électrochimique, où la partie moins noble agit comme l'anode et la partie plus noble comme la cathode. Plus l'anode est petite, plus la vitesse de dissolution est élevée. Chaque métal peut être caractérisé par son potentiel de corrosion dans un milieu spécifique. Cela permet d'établir des "séries galvaniques" qui classent les différents métaux en

fonction de leur potentiel de corrosion mesuré expérimentalement dans ce milieu. Grâce à ces informations, il devient possible de prédire la direction de la pile qui se formera lors du couplage électrique de deux métaux différents [7,11].

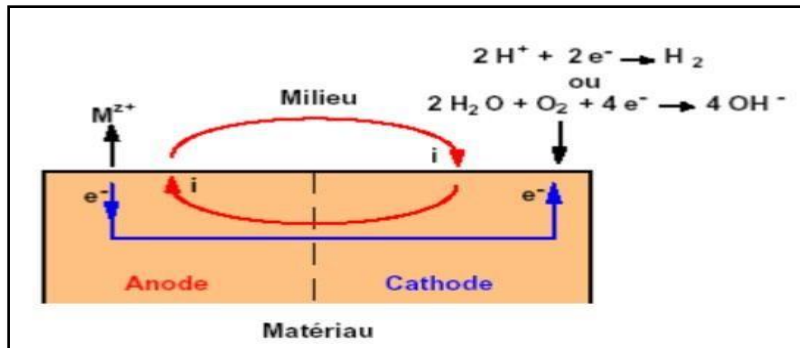


Figure.1.5 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

➤ **La corrosion sélective**

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [12]



Figure.1.6 : corrosion sélective.

➤ **La corrosion sous contrainte**

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses.

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier. [13]

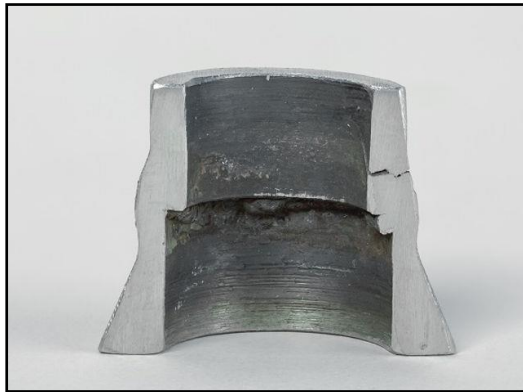


Figure.1.7 : La corrosion sous contrainte mécanique.

➤ **La corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse résulte d'une disparité d'accessibilité à l'oxygène entre différentes parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Ce phénomène d'attaque sélective du métal se manifeste généralement dans les fissures et autres zones peu accessibles à l'oxygène. La corrosion caverneuse est souvent associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, qui résultent de la présence de cavités, de surfaces jointives ou de dépôts discontinus [14].



Figure .I.9 : La corrosion caverneuse.

➤ **Corrosion par fatigue**

Ce type de corrosion est une forme de fissuration métallique causée par l'effet combiné de contraintes mécaniques externes alternées et d'une attaque corrosive du milieu environnant. [15].

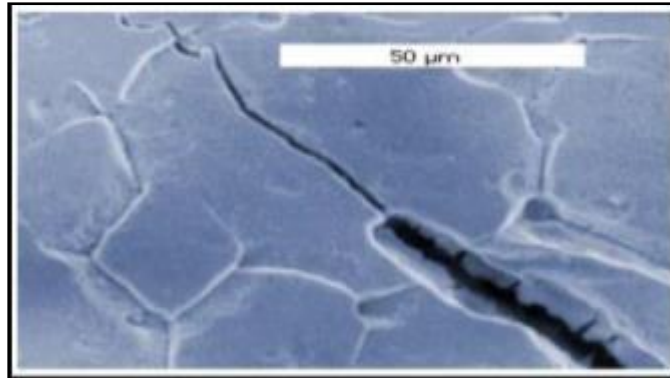


Figure I.7. Fissure de fatigue d'un acier

➤ **Corrosion filiforme**

La corrosion filiforme se déclenche au niveau des imperfections du revêtement (telles que les coupes transversales des profilés, les rayures, etc.) et se propage le long de l'interface entre le métal et la peinture, formant de fins filaments d'environ 0,1 mm de largeur et de quelques millimètres de longueur. Ce phénomène se produit principalement dans des environnements marins très humides. [16].

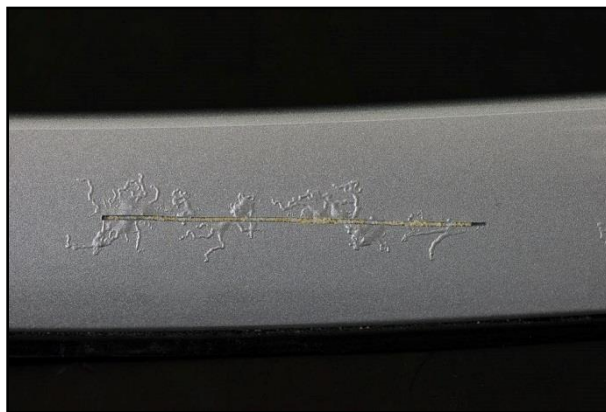


Fig.I.8. Corrosion filiforme

➤ **Corrosion frottement**

Lorsque deux surfaces métalliques entrent en contact et se déplacent l'une par rapport à l'autre, il est possible que leurs surfaces se dégradent rapidement et deviennent inaptes aux mouvements ultérieurs. La corrosion par frottement peut se produire lorsque les conditions suivantes sont simultanément remplies :

- Une pression de contact doit exister entre les deux métaux.
- Des vibrations doivent être présentes.

- Un glissement doit se produire entre les deux surfaces.
- La présence d'oxygène est nécessaire.

Ce phénomène semble être causé par l'arrachement et l'oxydation des particules métalliques suite au frottement et à l'augmentation de la température qui en résulte. Les conséquences de ce phénomène incluent l'augmentation des jeux, le grippage et l'apparition de défauts qui peuvent entraîner des ruptures de fatigue. [17].



Fig.I.9. Corrosion frottement

Résistance des aciers a la corrosion (aciers au carbone et aciers inoxydables)

Le comportement de la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal principal qu'ils contiennent.

Généralement les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégé par revêtement.

Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion grâce à l'emploi du chrome surtout comme élément d'alliage, car le chrome est normalement passif et résiste bien à la corrosion pur, il ne sert que sous forme de revêtement car sa fragilité le rend inapte à un emploi massif.

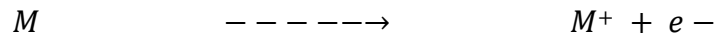
Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13 %, les aciers deviennent inoxydables.

Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller, ils peuvent contenir d'autres éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croît, plus la résistance croît car cet élément stabilise le film passif. Malheureusement, les aciers à haute teneur en chrome, coûtent cher et leur mise en œuvre (formage, soudage) est plus délicate que celle des autres aciers inoxydables courants contenant à 18 % Cr [18].

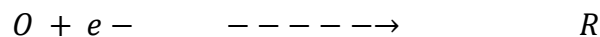
Mécanismes de corrosion

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

Réaction anodique de dissolution du métal (M)



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



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

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

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

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

Aspect thermodynamique de la corrosion**Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)**

Les couples redox (aussi appelé couples oxydant réducteur) se classent suivant leurs potentiels redox disponibles dans des tables de potentiel standards.

Ce dernier s'écrit toujours sous la forme Endo ce qui permet de retrouver facilement l'oxydant et le réducteur du couple. Son unité est le volt (V). L'équation de Nernst permet de

calculer le potentiel lorsque les deux espèces du couple sont présentes. Elle permet de réaliser de nombreux dosages électrochimiques.

En thermodynamique ; on démontre que l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction s'écrit [25] :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (I. 1)$$

Avec :

$$Q_r = \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} = \quad (I. 2)$$

Q_r Est le quotient de réaction

D'autre part :

$$\Delta_r G = -nF\Delta E \quad (I. 3)$$

Donc :

$$-nF\Delta E = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (I. 4)$$

On en déduit que :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (I. 5)$$

En Posant que :

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} \quad (I. 6)$$

On obtient :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (I. 7)$$

On a $R : 8.31 ; F = 96485 ; \ln 2.34 \log$ et si $T = 298k$

On peut déduire que : $RT/F \ln = 0.06 \log$, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (I. 8)$$

Où :

$$\Delta E = \Delta E^0 = -\frac{0.06}{n} \log Q_r$$

On Posant : $\Delta E = E_1 - E_2$

On peut alors écrire :

$$E = E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[ox_2]^1}{[Red_1]^{n_2}} - (E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[ox_2]^1}{[Red_1]^{n_2}}) \quad (I.9)$$

On en déduit l'expression du potentiel redox $E_{Ox/Red}$ d'un Ox/Red dans le cas générale est :

$$\frac{E_{\text{Ox}}}{E_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ox]^{n_1}}{[Red_2]^2} \quad (\text{I. 10})$$

Et plus généralement, avec les activités :

$$\frac{E_{\text{Ox}}}{E_{\text{Red}}} = E^\circ_{\text{ox/Red}} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ox]^{n_1}}{[Red_2]^2} \quad (\text{I. 11})$$

C'est la relation ou la loi de **Nernst** (à T=298k).

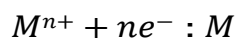
Diagramme de POURBAIX

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes Potentiel-pH appelés aussi les diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH

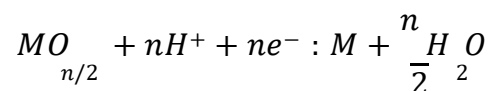
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non. Connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [19,20]

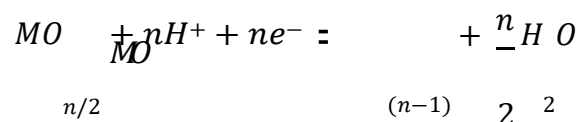
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



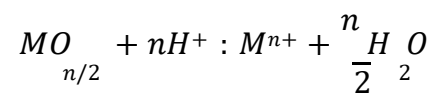
Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



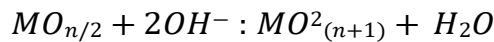
Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



Equilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous :



De nombreuses espèces sont susceptibles de participer à des réactions avec le métal. En effet, le métal peut exister en solutions sous des valences différentes. Pour étudier les équilibres de ces réactions, on trace un diagramme appelé diagramme de **Pourbaix**. Les droites **E=f (pH)**, calculé de l'équation de Nernst, correspondant aux équilibres qui définissent ainsi le domaine de stabilité des différentes espèces dans le solvant considéré

Pourbaix [21] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25 °C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH.

Les digrammes potentiels pH permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de la corrosion.

Dans tous les cas, on distingue trois principaux domaines :

- Domaine d'immunité où le métal est stable et où toute possibilité de corrosion est écartée.
- Domaine de passivation où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur.
- Domaine de corrosion acide ou basique où ce sont les ions métalliques ou complexes qui sont stables.

La Figure I.10 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer.

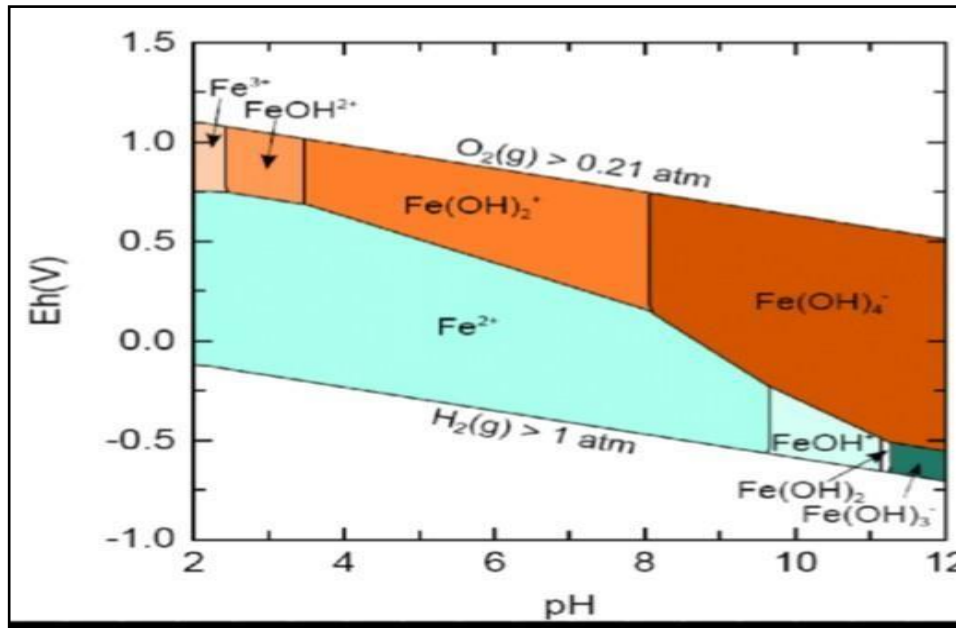


Figure .I.10 : Diagramme potentiel – pH simplifié du fer.

Aspect électrochimique de la corrosion

Surtension électrochimique

➤ Electrode simple

C'est le cas d'un système métal-électrolyte à l'interface duquel une seule réaction d'électrode déroule. Dans un tel système le potentiel pris par l'électrode, à l'abandon dans la solution, est le potentiel d'équilibre thermodynamique (E_{eq}) du couple redox mis en jeu [22]

On définit la surtension d'une électrode simple comme, la différence entre le potentiel E pris par une cette électrode et son potentiel à l'équilibre E_{eq} et écrit :

$$= E - E_{eq} \quad (I. 12)$$

La surtension anodique est positive ($\eta_a > 0$), la surtension cathodique négative ($\eta_c < 0$).

➤ Electrode mixte

On appelle électrode mixte un système métal-électrolyte à l'interface duquel plusieurs réactions d'électrode se déroulent. L'électrode mixte est l'électrode le plus courant, et pour traverser un courant i , on fait polarisation μ de cette électrode.

I. 8.2. Le courant de corrosion

Le courant de corrosion sera limité et donc défini par l'étape la plus lente du cycle des réactions de l'électrode. Les candidats sont les suivants [23] :

- Réaction de transfert d'e⁻ l'anode.
- Migration ou diffusion des ions et des espèces neutres à travers l'électrolyte.
- Réaction de transfert d'e⁻ à la cathode.

Tracés des courbes de polarisation

Des réactions électrochimiques se déroulent à la surface de l'électrode de travail sont gouvernées par une surtension η appliquée. Qui est l'écart entre la potentielle électrode / solution E et le potentiel libre de la réaction E_{eq} .

L'intensité du courant à travers se matériau est en fonction du potentiel E .

Equation de Butler- Volmer

La corrosion étant essentiellement du phénomène électrochimique faisant intervenir des transferts de charge, pour mesurer la vitesse d'échange (transfert) de ces électrons on doit mesurer l'intensité de courant global du couple redox mis en jeu par la relation de Butler-Volmer

$$I = I^0 \left[\exp\left(\frac{n \alpha f}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)n f}{RT}\right) \right] \quad Eq(I. 13)$$

I^0 : Courant d'échange.

η : Surtension $\eta = E_{imp} - E_{corr}$

Avec :

E_{imp} : Potentiel imposé.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

α et β : coefficients de transfert anodique et cathodique respectivement.

De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis respectivement par :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{n \alpha (E_{imp} - E_{corr}) F}{RT}\right) \exp\left(-\frac{n \beta (E_{imp} - E_{corr}) F}{RT}\right) \right] \quad Eq(I. 14)$$

I_{corr} : Courant de corrosion

➤ Loi de Tafel

Tout comme la relation de Butler Volmer qui donne des informations sur la cinétique de la réaction de corrosion par la mesure des courants d'échanges anodiques et cathodiques [24].

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution du l'effet d'un courant électrique, et le

logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante :

Avec $\eta \gg 0$ dans le domaine anodique :

$$I = I_{corr} \times \exp * \frac{naf(E - E_{corr})}{RT} + \quad (I. 15)$$

$$\ln I = \ln I_{corr} * \frac{naf(E - E_{corr})}{RT} + \quad (I. 16)$$

Et on obtient alors :

$$E - E_{corr} = \frac{(\ln I - \ln I_{corr}) RT}{a n f} \quad (I. 17)$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme :

$$5 = \alpha + \beta_a \log I \quad (I. 18)$$

β_a : coefficient de Tafel anodique : pente anodique

β_c : coefficient de Tafel cathodique : pente cathodique

i_o ; densité de courant d'échange.

C'est la forme la plus courante de l'équation de BV, exprimée en fonction des coefficients de Tafel.

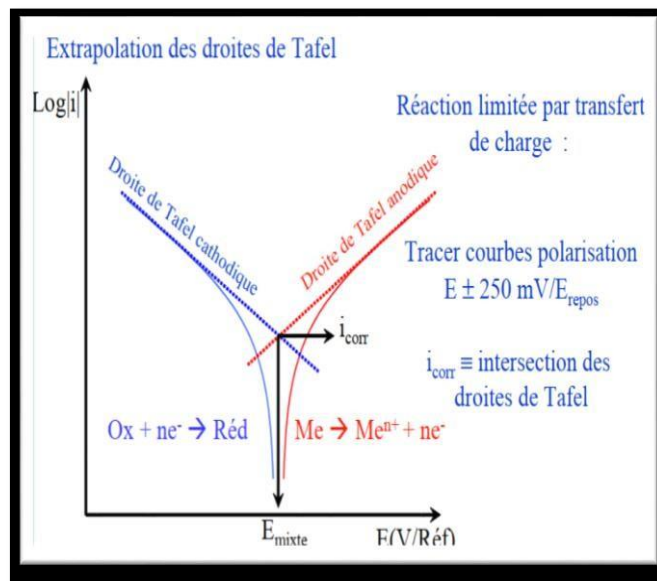


Figure. I.11. présentation schématique de loi de Tafel.

REFERENCE CHAPITRE I

- [1] S. BENSAADA, « Cours de corrosion », édition n05267, Masson, 2011, université d'Alger, p (5-9)
- [2] SaadouneSouhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5
- [4] R. Mehibil. Mémoire de Magister ; «Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda (2008).
- [5] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique», Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000).
- [6] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition : 1.03.4278 (2004).
- [7] [ile:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrateur/Mes%20documents/Downloads / cours-CM-2017-ver-fin-etud.pdf](file:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrateur/Mes%20documents/Downloads/cours-CM-2017-ver-fin-etud.pdf)
- [8] L. Sail, F. Ghomari, A. Bezzar, O. Benali, « la perte de masse dans l'inhibition de corrosion d'un acier », le banese science journal. Vol.14. P87-106. (2013)
- [9] CROLET Jean-Louis, BÉRANGER Gérard, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Technique d'ingénieur, p (7, 15, 19, 20)
- [10] Yves Bréchet et Jacques Charles, « La corrosion des métaux », édition n0 201312.0019, Masson, (2014), PARIS, p (206,258).
- [11] [http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers techniques/123-la-corrosion-desmateriaux-metalliques-en-eau-de-mer](http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers_techniques/123-la-corrosion-desmateriaux-metalliques-en-eau-de-mer)
- [12] Melle BOUADDA Zakia et Melle KACI Ilham. « L'étude de l'effet de la salinité et le pH sur la performance des inhibiteurs de corrosion sur une électrode en acier au carbone », université Hamed Bougera Boumerdass. Master- (2016)
- [13] LOUATI anouar, mémoire de master, Influence des milieux aqueux sur la corrosion d'un acier galvanisé A9, université 20 aout Skikda, 2016, p15

REFERENCE CHAPITRE I

- [14] DAIF khayreddine, mémoire de master, L'effet de la concentration de HCl sur le comportement du fer blanc - électrochimie-corrosion, Université du 20 Aout 1955 – Skikda 2014, p10-34
- [15] © techniques de l'ingénieur, corrosion des alliages d'aluminium p 11....
- [16] S. BENZAADA, « Cours de corrosion », édition n05267, Masson, 2011, université d'Alger, p (5-9).
- [17] R.D. Kane, S. Srinivasan, “experiencesurvey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweetwell production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX.
-]18[J . LECONTE. Protection contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, A 830 ,1981.
-]91[Y. Prawoto, et all. Stress Corrosion Cracking of Steel and Aluminum in Sodium Hydroxide: Field Failure and Laboratory Test, Advances in Materials Science and Engineering, 2012.
-]20[G. J. Mount, W.R. Hume, Préservation et restauration de la structure dentaire, De Boeck Supérieur, 2002.
-]21[J. LECONTE, Tuyauteries-Protection contre la corrosion, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, a830 ,1981.
-]22[N.Sridhar,et all, Cervice Corrosion, ASTM International,2005.
-]23[E. McCafferty , Thermodynamics of Corrosion: Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion, Springer Science & Business Media, 2009.
-]24[D.BILLON-LANFRAY , Spectrométrie de masse-Principe, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR , W 9 003 ,2014.

CHAPITRE II :
GENERALITE SUR LES
INHIBITEURS DE LA
CORROSION

Les méthodes de protection électrochimique des matériaux exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire leur vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de protection en tout point de l'interface métal-milieu soumis au risque de corrosion.

Quand elles peuvent être appliquées industriellement, ces méthodes s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée.

Les moyens de lutte contre la corrosion peuvent être classés en :

- Moyens naturels : il s'agit d'effectuer un choix permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou alliages passifs, voire à l'état d'immunité dans le milieu en question.
- Contrôle du milieu corrosif : on peut parfois agir sur certains paramètres physico-chimiques, comme la température, le pH (alcalinisation), le pouvoir oxydant (désaération, addition des produits oxydants ...).
- Emploi d'additifs chimiques à faible concentration : c'est le cas des inhibiteurs de corrosion.
- Traitements de surface et revêtement : le but est de constituer une barrière aussi parfaite que possible entre le milieu agressif et le métal. On distingue les traitements de surface (phosphatation, anodisation ...) , les peintures ,le revêtement organique, le revêtement métallique .
- Protection électrique : il s'agit de modifier le comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique.

Historique

Dans divers domaines, il est complexe de déterminer précisément l'origine de l'inhibition, qui est considérée comme une technologie distincte. Cependant, il y a plusieurs décennies, une découverte a été faite : le dépôt de chaux dans les tuyaux utilisés pour transporter les eaux naturelles pouvait les protéger. Au lieu de chercher à accroître en permanence la résistance à la corrosion des tuyaux en agissant directement sur eux, il est apparu plus judicieux de réguler les concentrations minérales des solutions transportées. Cette approche a conduit à la formation de dépôts calcaires "protecteurs". En 1945, il existait seulement une trentaine d'articles traitant des

inhibiteurs. Dans un article de 1948, Wald Rip a mentionné un rapport datant de 1943 qui abordait la protection contre la corrosion dans les puits de pétrole [1].

Entre 1945 et 1954, de nombreux articles ont été rédigés sur le sujet de l'inhibition, couvrant divers domaines tels que l'aviation, les chaudières, les systèmes de refroidissement, les moteurs diesel, le déneigement des sels, les raffineries de pétrole, les pétroliers, et bien d'autres. Ces articles témoignent d'un développement technologique significatif dans le domaine de l'inhibition de la corrosion pendant cette période.

Au cours des quarante dernières années, on a observé une augmentation continue du nombre de résumés, d'articles et de publications traitant de ce sujet. En 1970, par exemple, on a recensé 647 articles portant spécifiquement sur l'inhibition. Cela démontre l'importance croissante accordée à la recherche et à l'exploration de solutions d'inhibition de la corrosion au fil du temps [2].

Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité en milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre le milieu acide, la vapeur et les eaux de refroidissement [3,4].

Les inhibiteurs de corrosion ne stoppent pas totalement la corrosion mais la réduisent à une valeur basse pendant un temps donné. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique pour former un film protecteur par rapport à l'acide. Ils sont en général de nature cationique et mouillent le métal. Leur emploi est obligatoire dans toutes les utilisations d'acide [5].

Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [6] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants de milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être efficace à faible concentration ;

- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

Utilisation des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans des cas de corrosion (avec comme principale limitation, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [7,8] ;

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ...)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs assurent la protection anticorrosion des métaux.

Les classes d'inhibiteurs

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

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [9].

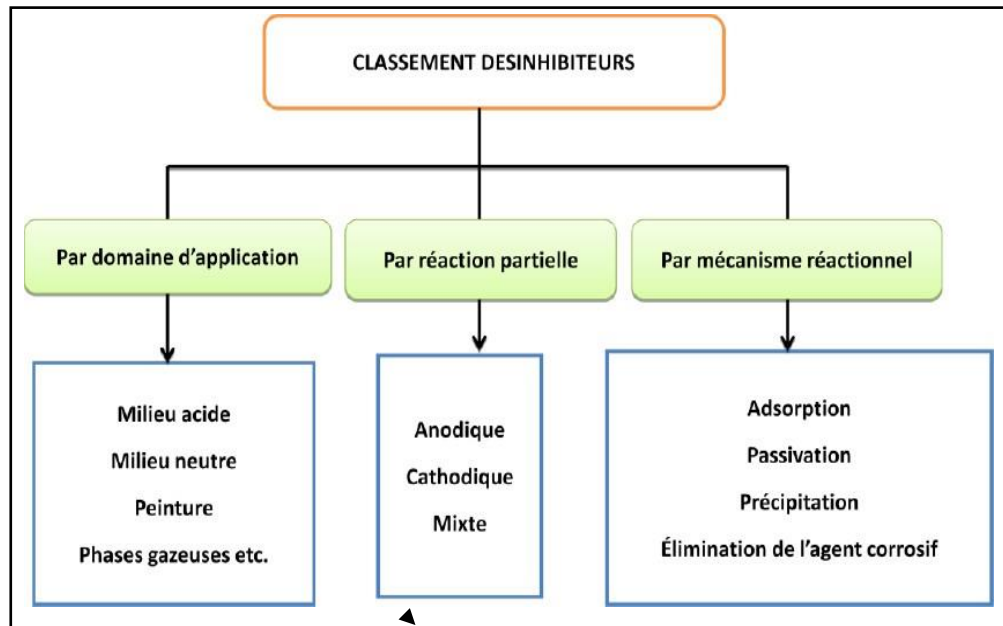


Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion

Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique [10].

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif (les atomes N, S, P, I) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La radicale amine ($-\text{NH}_2$)
- Le radical mercapto ($-\text{SH}$),
- Le radical hydroxyle ($-\text{COOH}$)

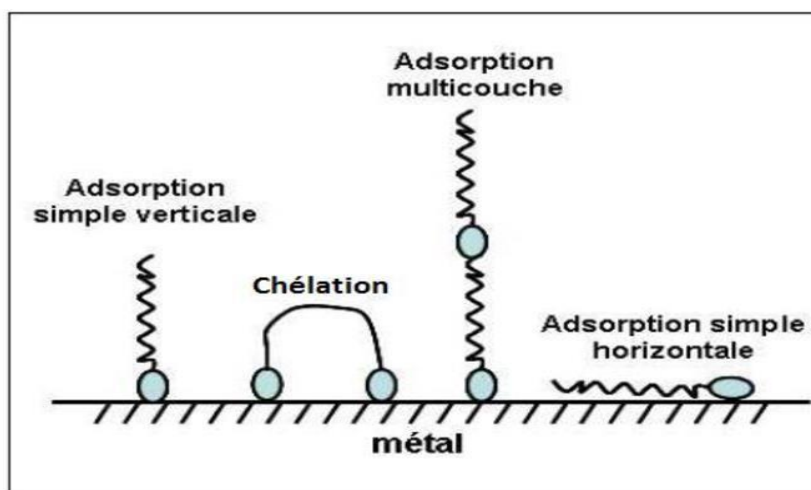


Figure II .2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

➤ **Les inhibiteurs minéraux**

Habituellement, les molécules minérales sont utilisées dans des environnements qui sont généralement neutres ou légèrement alcalins, et moins fréquemment acides. Lorsqu'elles se trouvent en solution, ces produits se séparent en parties distinctes, et ce sont souvent ces parties qui sont responsables des phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations les plus couramment utilisés comme inhibiteurs sont le Ca^{2+} et le Zn^{2+} , qui ont la capacité de former des composés insolubles avec certains anions, comme l'hydroxyle OH^- . En ce qui concerne les principaux anions inhibiteurs, ils appartiennent à la catégorie des oxo-anions de type XOn^- , tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates [11,12].

Classement selon le mécanisme d'action

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide), voir les deux (Fig 1.4).

➤ **Les inhibiteurs anodiques :**

Ces inhibiteurs protègent le métal par passivation et formation d'un film insoluble dans les zones de surface anodiques par adsorption sur le métal (Fig 1.4) comme les chromates, les nitrites, les molybdates, alkali phosphates, silicates et carbonates. Certains de ces inhibiteurs comme les nitrites, peuvent provoquer une corrosion accélérée s'ils sont utilisés en concentrations insuffisantes [13]. Ils agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent le taux de la corrosion par une augmentation dans le potentiel de corrosion de l'acier. Aussi, ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut en outre conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier (Fig. 1.4).

L'inhibiteur anodique le plus utilisé est le nitrite de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$). Les nitrites de Sodium, benzoate du sodium et chromate du sodium peuvent aussi être utilisés [14].

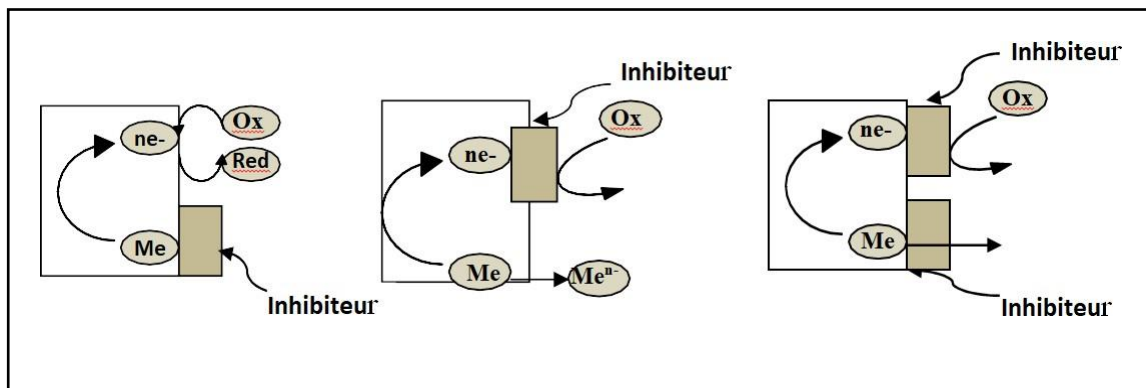


Figure I.3 : Action inhibitrice sur la surface du métal a) inhibiteur anodique, b) inhibiteur cathodique, c) inhibiteur mixte [14]

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Ils sont généralement moins effectifs et moins dangereux que les inhibiteurs anodiques, ils agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface de l'acier par formation d'un film insoluble ou adsorbé sur les zones cathodiques; ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion [15]. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes,

du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes.

Les inhibiteurs cathodiques les plus communément utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium qui sont supposés augmenter le pH près de l'acier et réduisent le transport de l'oxygène en couvrant la surface de l'acier. Le zinc, magnésium, manganèse et Nickel sont aussi utilisés [16].

➤ **Les inhibiteurs mixtes :**

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, généralement par adsorption sur la surface de l'acier et par conséquent l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide).

Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH. Le polymère organique composé tel que l'amine et aminoalcool (AMA) est aussi utilisé [17].

Classement selon le Mécanismes d'action

➤ **Mécanismes d'action électrochimique**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (**figure I.2**).

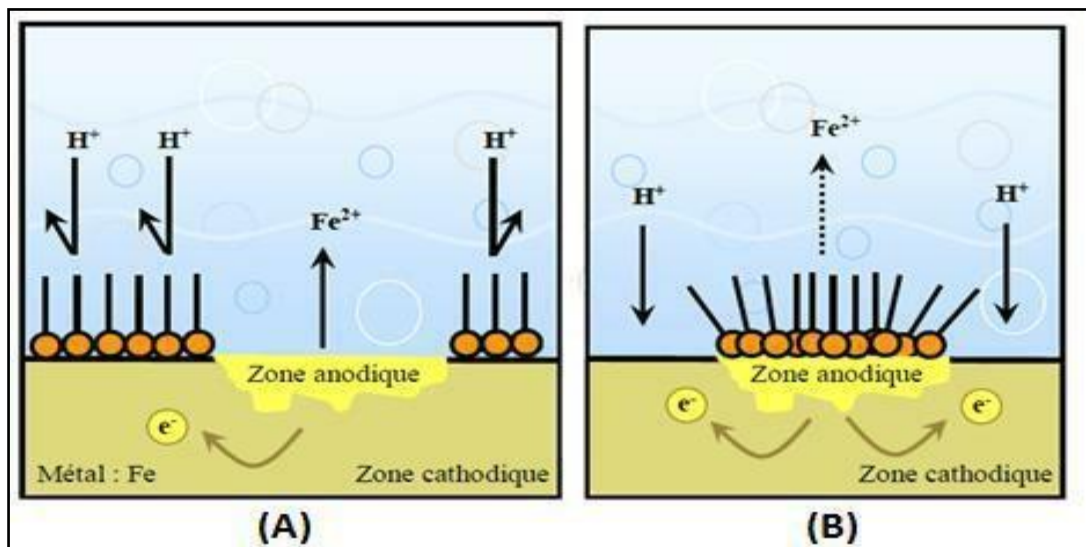


Figure II.4: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

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 »

➤ **Mécanismes d'action interraticale**

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. 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 de 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.

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

Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Classement par le domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans, l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres, servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées 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 utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.
- La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).
[18]

Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel L'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

Classements par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs [19].

- Par passivation
- Par adsorption
- Par précipitation

➤ **Inhibiteurs passivant**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition d'interface. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants comme CrO_4 qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydants (MoO_4 , WO_4 , PO_4 , B_4O_7) qui nécessitent la présence d'oxydant et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} . [20, 21]

➤ **Inhibiteurs de précipitation**

Certains inhibiteurs de corrosion réagissent avec les ions ou les composés organiques, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organiques.

Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent corrosif, en plus il bloque la dissolution anodique [22].

- **Inhibiteurs d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité [23].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

A- L'adsorption physique ou physisorption

Lors une adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par :

- Les forces de dispersion toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal ;
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ;
- Les forces polaires résultant de la présence du champ électrique.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est –à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [24].

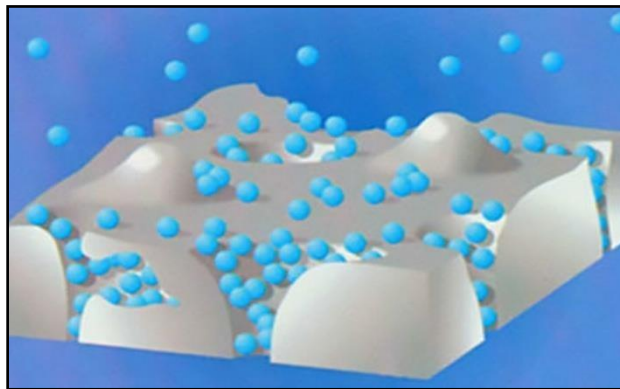


Figure II.5 : physisorption

B- Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur /métal accepteur ; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [24].

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Partie thermodynamique d'adsorption

Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des quatre isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin et Freundlich.

Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich Frumkin peuvent être utilisées pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs [25,26]. Ces isothermes sont données par les équations suivantes :

- **Langmuir**:
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{Ads}} + C$$
- **Frumkin**:
$$\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K + 2\theta a$$
- **Temkin**:
$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{Ads} \cdot C$$
- **Freundlich**:
$$\log \theta = \log K_{Ads} + \alpha \log C$$

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption,

➤ **Mécanisme d'adsorption**

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) peut être donnée par la relation [27] :

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln K_{ads} C_s$$

- R : est la constante des gaz parfaits= 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

- T : est la température en Kelvin.
- Cs: est la concentration de l'eau.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [28,29]. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de - 20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors

que celles proches de -40 kJ mol⁻¹ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption), L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_{Ads}}{dt} = \frac{\Delta H_{Ads}}{RT^2}$$

- La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) est une droite avec une pente $\Delta H_{ads}/R$.
- Les valeurs de l'entropie (ΔS°_{ads}) sont tirées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads}$$

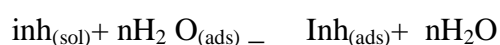
Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (**figure II.4**).

D'après Bockris l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

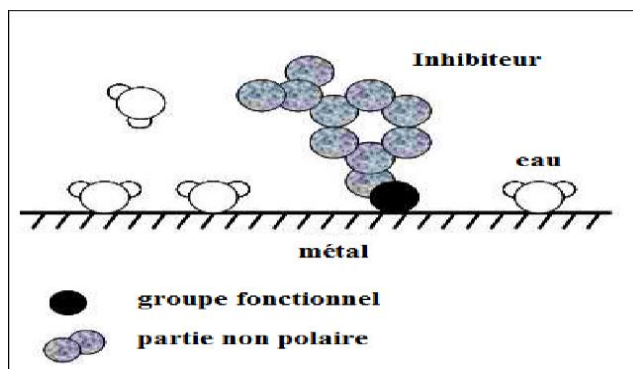


Figure II.6. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs.

Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques azométhines en milieu acide chlorhydrique et sulfurique, une revue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau I.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau .II.1. Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCL.

Composé	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[30]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[31]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[32,33]
	Dérivés du bipyrazole	[34,35]
	Oxadiazoles	[36,37]
	Dérivés de la quinoléine	[38,39]

	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3- dione	[40]
	Dérivés de la pyridine	[41]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[42,43]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[44,45]
	Thiadiazole et ses dérivés	[46,47]
Oxygénés	Lactones	[48]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,....)	[49,50]

REFERENCE CHAPITRE II

- [1] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. *C_{orr}*, 1948.
- [2] N.E. HAMNER, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, 1973.
- [3] Manfred A. Hirt. Michel Crisinel. Conception des charpentes métalliques, PPUR presses polytechniques. 2005.
- [4] L. Garvverick. corrosion in the petrochimique Industry, ASM International, 1994.
- [5] J. Ishwara Bhat . et all . Inhibition Effect of Miconazole Nitrate on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, Gerd-Uwe Flechsig , Vol 2011. 2011.
- [6] D, Veillon. La liaison couche-trou, Editions TECHNIP, 2001.
- [7] S. Audisio, et all . Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [8] C. Fiaud. Inhibiteurs de Corrosion, M160. Paris, Technique de l'Ingénieur 2000.
- [9] J, Ledion. Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, COR 1000, Edition Technique de l'Ingénieur , Paris 2013 .
- [10] B, Normand . une approche scientifique et technique PPUR presses polytechniques, 2004.
- [11] A. M. Shah, et all. Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin, Int. J. Electrochem. Sci. Vol 8 .2013.
- [12] C. FIAUD. Inhibiteurs de corrosion, cor1005, Edition Techniques de l'Ingénieur, 1990.
- [13] B. E. Amitha Rani , B . Bai J. Basu, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals. International Journal of corrosion . Vol 2012.2012.
- [14] T. Sethli et all, Corrosion inhibitor effects of some Schiff base on mild steel in acid media . J. Chil. Chem. Soc. Vol 52. 2007.

REFERENCE CHAPITRE II

- [15] R , François. Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Technipt.2009.
- [16] K. Morakchi et all. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, Revue des Energies Renouvelables Vol. 11. 2008.
- [17] L.M. Rivera-Graulet all. Effect of Organic Corrosion Inhibitors on the Corrosion Performance of 1018 Carbon Steel in 3% NaCl Solution, Int. J. Electrochem. Sci.Vol 8 .2013 .
- [18] R , François. Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Editions Technip.2009 .
- [19] D .Landolt ,Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [20] J. Ledion, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau , Techniques de l'Ingénieur.cor1000.2013.
- [21] G .Camila Dariva etF. Alexandre F. Galio , Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and application.2014.
- [22] Gadag, Engineering Chemistry, I. K. International Pvt Ltd, 2007.
- [23] S. Audisio, G.Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels , PPUR Presses polytechniques, 2010 .
- [24] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, manuel de traitement des eaux d'injection, PPUR Presses polytechniques, (1973).
- [25] D. Landolt . Corrosion and Surface Chemistry of Metals, CRC Press, 2007.
- [26] A.Philip , P.E. Schweitzer. Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring, CRC Press. 2006 .

REFERENCE CHAPITRE II

- [27] M.A. Kelland, Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, Second Edition, CRC Press. 2014.
- [28] N.Branko . Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier.2015.
- [29] F.MAnsfeld, et all. Inhibition in Neutral, Aerated Media. Journal of Electrochemical Society. Vol 32 .1985.
- [30] M.Francis. Adsorption-Aspects théoriques, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, j2730.2003.
- [31] E.McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science,Business Media, 2010.
- [32] S Martinez, I Stern, Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions, Journal of Applied Electrochemistry, Vol 31.2001.
- [33] P.K. Gogoi, B. Barhai. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by a Multi-component Blend Containing Zinc Diethyldithiocarbamate Complex in Combination with Trisodium Orthophosphate, Int. J. Electrochem. Sci.Vol. 6, 2011 .
- [34] M. Zninia et all. Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. Arabian Journal of Chemistry.Vol 5.2012.
- [35] H. Ibrahim , M.Abou Zour, Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 6.2011.
- [36] D. Ben Hmamou et all. Experimental and Theoretical Studies of the Adsorption and Corrosion Inhibition of 6-phenylpyridazine-3(2H)-thione on Carbon Steel in 2.0 M H₃PO₄ solution. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 9.2014 .
- [37] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, COR1005, Paris, Technique de l'Ingénieur 1990 .
- [38] M.L. Hadji, B , M. Benahmed, Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux.2014 .

REFERENCE CHAPITRE II

- [39] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions. *Corrosion Science* .Vol 49 .2007.
- [40] S. Yaro et all. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal*.Vol 52. 2013.
- [41] M. Ramananda Singh. green Approach:A corrosion inhibition of mild steel by adhatoda vasica plant extract in 0.5 M H₂SO₄. *J. Mater. Environ. Sci.* Vol 4, 2013 .
- [42] M. R. Ezhilarasi, et all. Corrosion inhibitive effect of pyrazole compounds towards the corrosion of mild steel in acide medium. January – March. Vol 8, 2015.
- [43] B.Florian .Corrosion Mechanisms, CRC Press, 1986.
- [44] G.khanIet all .Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*Vol 10 .2015.
- [45] S.A.Abd El-Maksoud, The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*Vol 3 .2008.
- [46] D. Benmessaoud Left, et all. Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. *J.Mater. Environ. Sci.* 2013.
- [47] R.Martinez,Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors.2014.
- [48] D. Kesavan et all . Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, *Che Sci Rev Lett*, Vol 1.2012.
- [49] S. Garai, et coll, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens*(Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. *Corrosion Science*. Vol 60.2012 .

REFERENCE CHAPITRE II

- [50] Kumar et al. Corrosion Inhibition Studies of *Ecobolium Viride* on Mild Steel in HCl, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol3 .2012 .

CHAPITRE III :
METHODES ET
MATERIELS

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes :

Méthode gravimétriques

➤ **Méthode de la perte de masse**

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

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant le temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Et la perte de masse Δm , par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta = m_0 - m_1 \qquad \text{Eq (III. 1)}$$

Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

Méthodes stationnaires➤ *Evolution du potentiel libre en fonction du temps*

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'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 donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [1].

Les courbes de la figure (Fig.III.1) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps :

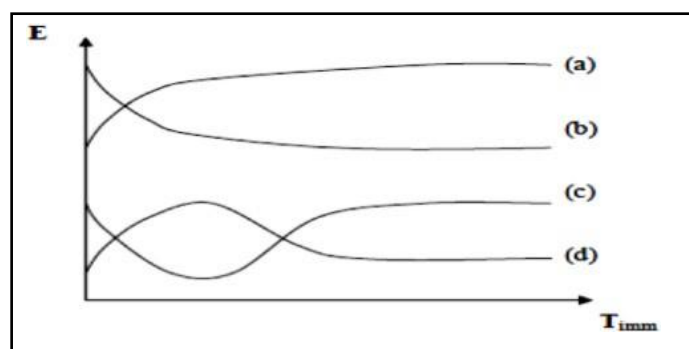


Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$.

- **Courbe a :** le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation conduisant par exemple à la formation sur la surface du méta d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, compact et par conséquent d'une couche protectrice.

- **Courbe b** : Le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).
- **Courbe c** : Le potentiel devient d'abord négatif (anodique) puis tend vers des valeurs plus positives, C'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation.
- **Courbe d** : Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il S'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion).

La mesure du potentiel $E = f(t)$ a de nombreuses applications, dont on cite :

- ❖ La détermination des conditions d'emploi d'un métal ou d'un alliage en fonction de la Concentration d'un réactif donné (corrosion et passivation).
- ❖ La détermination du comportement vis-à-vis d'un réactif donné d'un alliage en fonction de sa composition.
- **Courbes de polarisation intensité-potentiel**

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [2].

Les courbes intensités potentielles $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Fig.III.2).

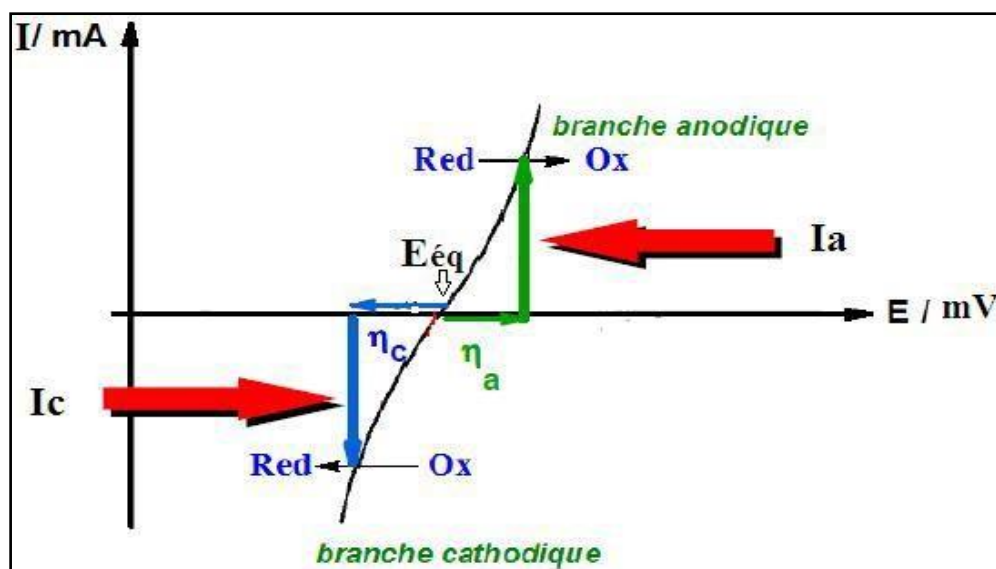


Figure.III.2: Courbe intensité –potentielle $i=f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

➤ **Droites de Tafel**

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = (E)$ de **Butler-Volmer** [3].

$$\frac{I}{nFS} = K_a (CR)_{x=0} \exp\left(2.3 \frac{E}{\beta_a}\right) - (C_0)_{x=0} \exp\left[-2.3 \left(\frac{E}{\beta_c}\right)\right] \quad Eq (III.2)$$

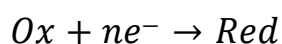
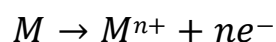
- **n** : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution
- **F** : Le Faraday (96500 C/mole)
- **S** : La surface de l'électrode
- **K_a** et **K_c** : Sont les constantes de vitesse des réactions anodiques et cathodique.
- **(CR)_{x=0}** et **(C₀)_{x=0}** sont les concentrations des réactifs anodique et cathodique au voisinage de l'électrode.
- **E** : le potentiel appliqué à l'électrode.
- **b_a** et **b_c** : Sont les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.

La relation fondamentale de Butler-Volmer contient des paramètres tels que **K_a**, **K_c**, **(CR)_{x=0}** et **(C₀)_{x=0}** non connus et difficiles à déterminer [3].

D'autre part, le paramètre recherché **i_{corr}** n'y figure pas. C'est ainsi qu'une relation plus simple et contenant **i_{corr}** a été déduite de cette relation. Elle est de la forme :

$$i = I_{corr} \left[\exp\left(2.3 \frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-2.3 \frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right] \quad Eq (III.3)$$

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :



C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [4].

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{5}{\beta_a}\right) \quad \text{Eq (III.4)}$$

Le logarithme donne :

$$5 = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad \text{Eq (III.5)}$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303 \beta_a \quad \text{Eq (III.6)}$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{5}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq (III.7)}$$

$$b_c = 2.303 \beta_c \quad \text{Eq (III.8)}$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Vollmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Vollmer. (Fig.III.3).

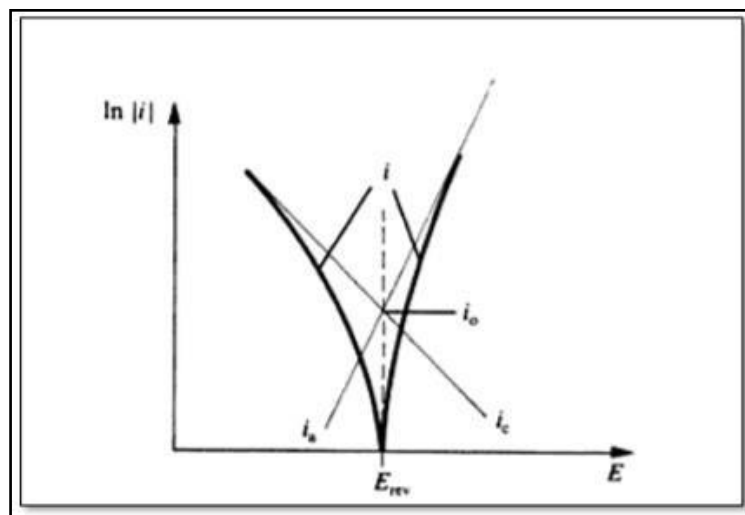


Figure.III.3 : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densités courant) = $f(E)$, 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, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.[5]:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad Eq (III. 9)$$

- **M** : la masse molaire du métal (g/mol)
- **ρ** : la masse volumique du métal (g/cm³)
- **t** : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)
- **n** : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution
- **F** : le Faraday (96500 C/mole).

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 [6].

Méthodes transitoires

➤ *La spectroscopie d'impédance électrochimique*

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électrique interraciales [7,8]

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (fig.III.4) en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquence, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [9].

Différent processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de

corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (fig.III.4).

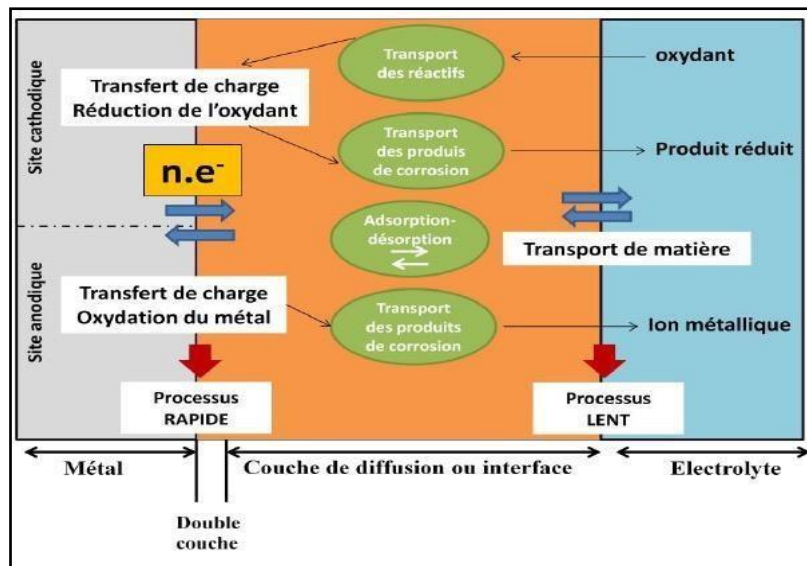


Figure.III.4 : Différents processus électrochimique à l'interface métal/électrolyte.

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

Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaire qui constituent le processus qui électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (fig.III.5).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (fig.III.6).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad \text{Eq (III.10)}$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

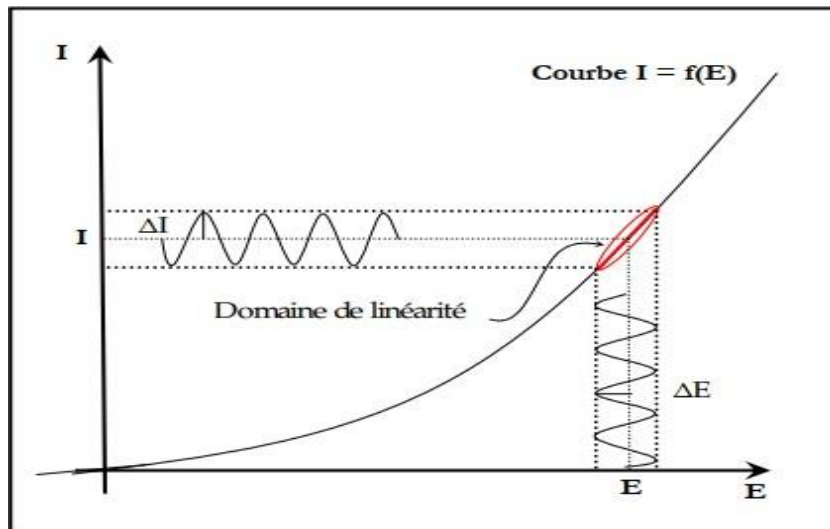


Figure III.5 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{III.11}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

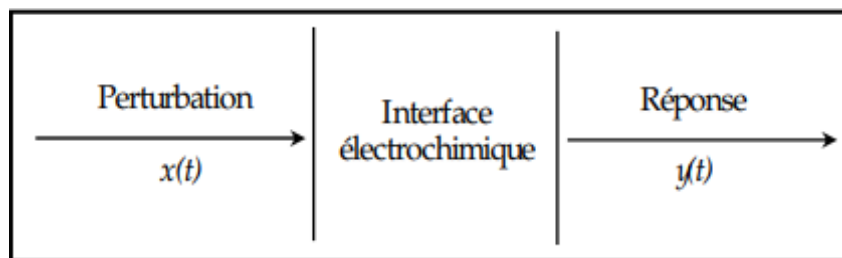


Figure III.6. Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \tag{III.12}$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement

(I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \tag{III.13}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = ZR(\omega) + jZIm(\omega) \text{ avec } j^2 = -1 \quad \text{Eq (III.14)}$$

$$|Z| = (ZR^2 + ZIm^2)^{1/2} \quad \text{Eq (III.15)}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{ZIm}{ZR} \right) \quad \text{Eq (III.16)}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

L'impédance peut être représentée par deux représentations (fig.III.7), en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

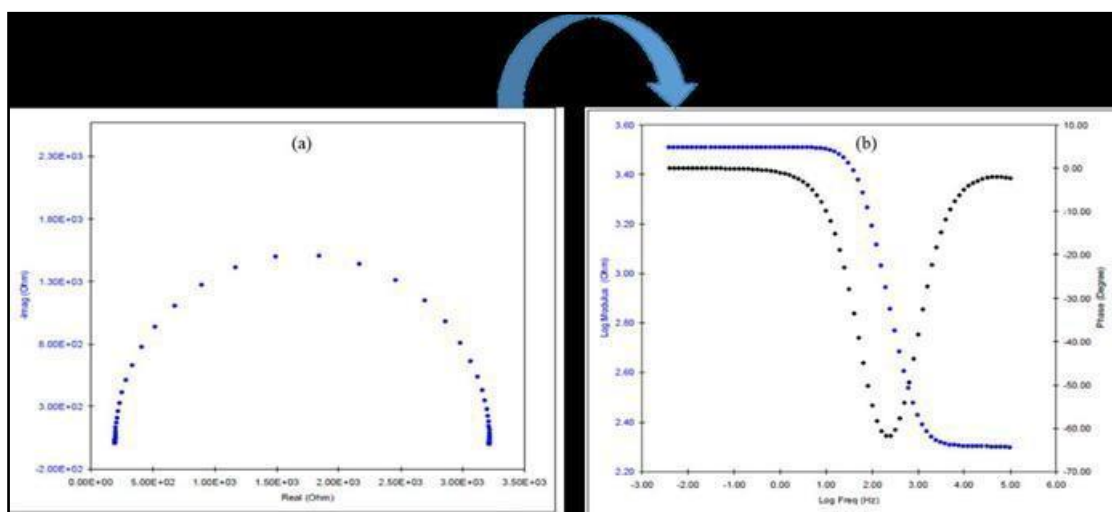


Figure III.7 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

➤ *Utilisation de schémas électriques équivalents*

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal /électrolyte peut être modélisé par un composant électrique.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

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

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [10]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la (fig.III.8), appelé circuit de Randles généralisé.

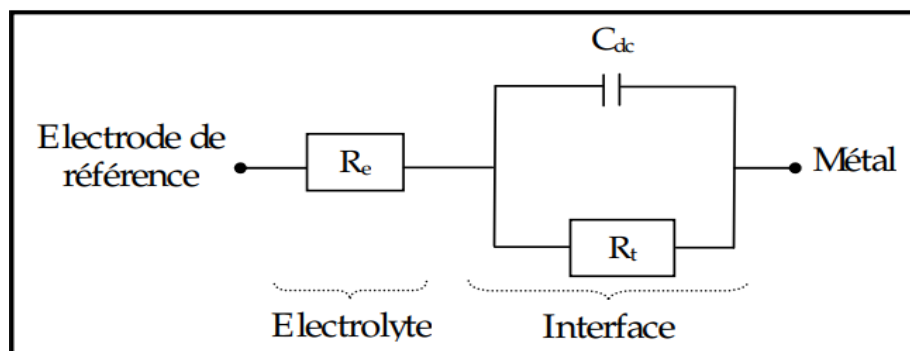


Figure III.8 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus

faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la (fig.III.9).

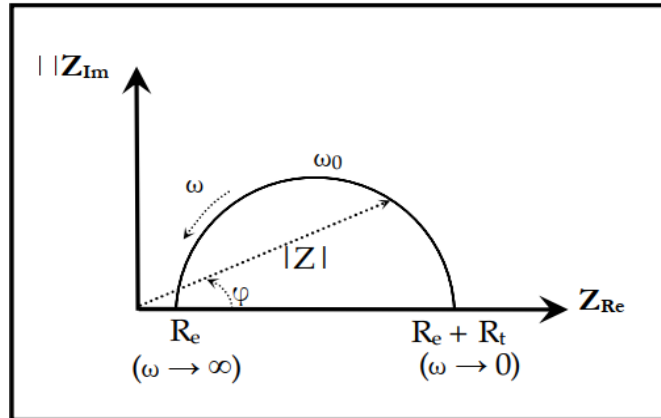


Figure. III.9 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).

La flèche indique le sens des fréquences croissantes. Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation : $C = \frac{1}{\omega_0 R_t}$, avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle

$-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

➤ **Application aux études sur l'inhibition de la corrosion**

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur le substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage α par rapport à l'axe des réels (fig.III.10).

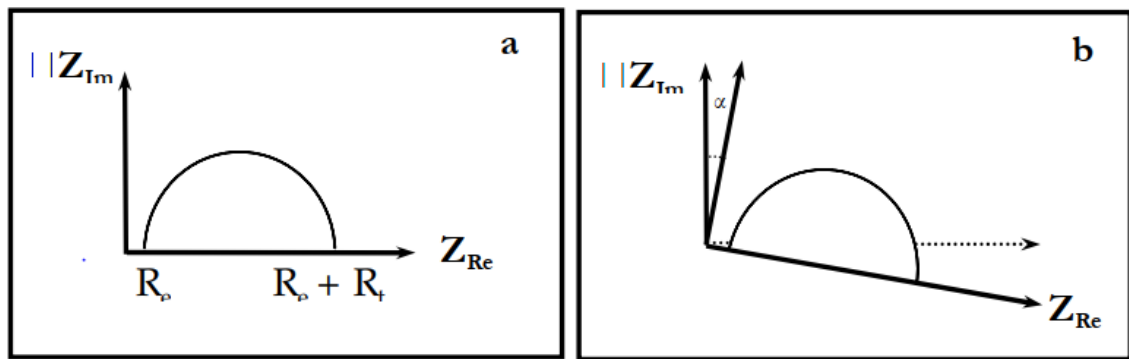


Figure III.10 : Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist :

a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible. b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage α , est attribué, dans la majorité des travaux, à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [10].

C'est par un élément à phase constante CPE (Q) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par : $Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)$ où Q est une constante réelle. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est donnée par la (fig.III.11). Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (Q), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de l'impédance faradique (ZF) qui est composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent par exemple, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion ZD (appelée impédance de Warburg en l'absence de convection). Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction.

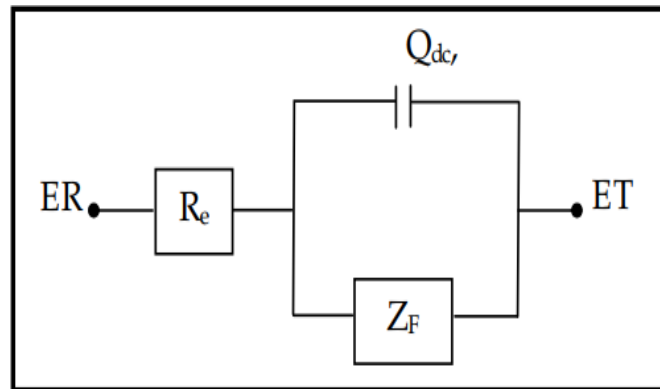


Figure III.11 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} .

Techniques d'Analyse de Surface :

La corrosion est un processus électrochimique complexe, ce qui justifie l'utilisation de méthodes d'analyse de surface afin de caractériser l'état du métal, qu'il soit en phase de dissolution, d'immunité ou de passivation. Ces méthodes complètent l'interprétation des résultats obtenus par les mesures électrochimiques. Au sein de notre laboratoire, divers essais ont été réalisés pour étudier ces phénomènes de corrosion.

La microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

La Diffraction des rayons -X (DRX)

La diffraction des rayons -X permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement. Cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentes et de les quantifier.

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autres des méthodes de caractérisation par rayons X [11].

Point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

La prise du point de fusion d'un solide au banc Kofler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu au laboratoire.

2. Protocole expérimentale

2.1. Préparation des surfaces

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par un polissage mécanique. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries (400-2500), afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, nettoyés avec l'acétone et en fin sèches à l'air.

2.2. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37% dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 40, 60, 80, 100 et 200 ppm et en utilisant la relation de la dilution suivante : $C_1V_1=C_2V_2$

REFERENCES CHAPITRE III

- [1] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc. Vol 134.1989.
- [2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [3] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [4] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009 .
- [5] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993.
- [6] H.H.Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2007.
- [7] C.Gabrielli H.Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris 2010.
- [8] J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley , Sons, 2005
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner; Electrochimie: méthodes et application, édition Masson, Paris (1983).
- [10] K. S. Cole et R. H. Cole : Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys.,vol 9.1941 .
- [11] M. Hazwan,t all . The effect of Tinospora crispa extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. Arabian Journal of Chemistry .2011 .

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition vis-à-vis à la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel, la résistance de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Conditions expérimentales

Composition chimique de l'acier

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone XC38 dont la composition chimique (%) est :

Tableau IV.1 : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier.

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
%massique	0.30-0.35	0.5-1.0	0.15-0.35	0.035	0.035	Balance

Préparation de surface

Nous avons réalisé une abrasion mécanique successive à l'aide de papier abrasif décroissant allant jusqu'à 2000 μm , suivie d'un rinçage à l'eau distillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis séchage à l'air avant l'immersion.

Préparation des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% avec l'eau distillée. Dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 60, 80, 100 et 200 ppm.

Mesures gravimétriques

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un tube à essai de 100 ml, le volume de l'électrolyte est de 10 ml et les échantillons d'acier sont de forme cylindrique, ils sont immergés en position verticale, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papier abrasif décroissant allant jusqu'à 2000, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage à l'air avant l'immersion pendant une durée de temps (1h ; 2h ; 24h).

Le Tableau IV.2, résume les valeurs de perte de masse, la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice sans et avec l'ajout d'inhibiteur.

Tableau IV.2 : La perte de masse, la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibition de corrosion, de l'acier dans une solution de **HCl 1M** avec et sans inhibiteur à différentes concentrations à **24 h** à température ambiante.

C (ppm)	Δm (g)	W ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	E (%)
HCl 1M	0.426	$1.045\cdot 10^{-2}$	/
60 ppm	0,324	$3.843\cdot 10^{-3}$	63.22
70 ppm	0,216	$2.023\cdot 10^{-3}$	80.64
100 ppm	0,052	$1.198\cdot 10^{-3}$	88.54
200 ppm	0.0095	$7.623\cdot 10^{-4}$	92.71

D'après les valeurs du **tableau IV.3**, nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif a une influence importante sur la perte de masse de l'acier, la vitesse de corrosion ainsi que son efficacité.

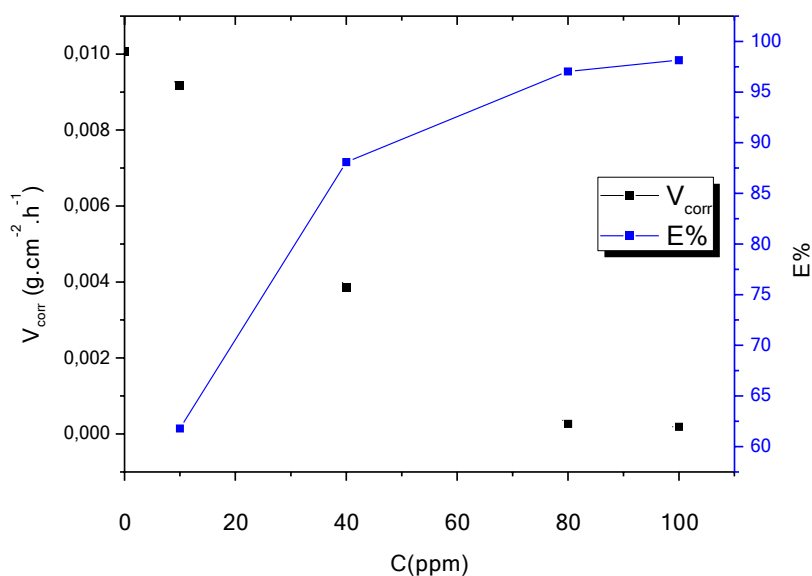


Figure IV.1 : L'évolution de l'efficacité et la vitesse de corrosion inhibitrice de l'acier XC38 en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.

L'évolution des différents paramètres électrochimiques (Fig.IV.1) déduit de l'étude gravimétrique permet de constater que la perte de masse et la vitesse de corrosion diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion. Tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur [1-2]. Ce comportement pourrait être attribué au forte d'interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte d'un taux de recouvrement plus ou moins important des molécules sur la surface du métal [3]. Le mécanisme d'action de l'inhibiteur sur la surface métallique nécessite une étude thermodynamique qui sera mentionnée en perspectives.

Les mesures électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes piloté par un potentiostat-galvanostat (SP 300) le tout est connecté à un ordinateur :

- ❖ L'électrode de référence : Ag/AgCl /KCl saturée
- ❖ L'électrode auxiliaire : La contre électrode, est en platine.
- ❖ L'électrode de travail : une tige en acier.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats obtenus, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur tout en respectant la même distance entre elles. Le potentiel de l'électrode de travail (l'acier) est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion. Ils fournissent des informations thermodynamiques qualitative [4].

La figure IV.2. présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier (E_{corr}) durant 45 min d'immersion pour différentes concentration en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparé à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

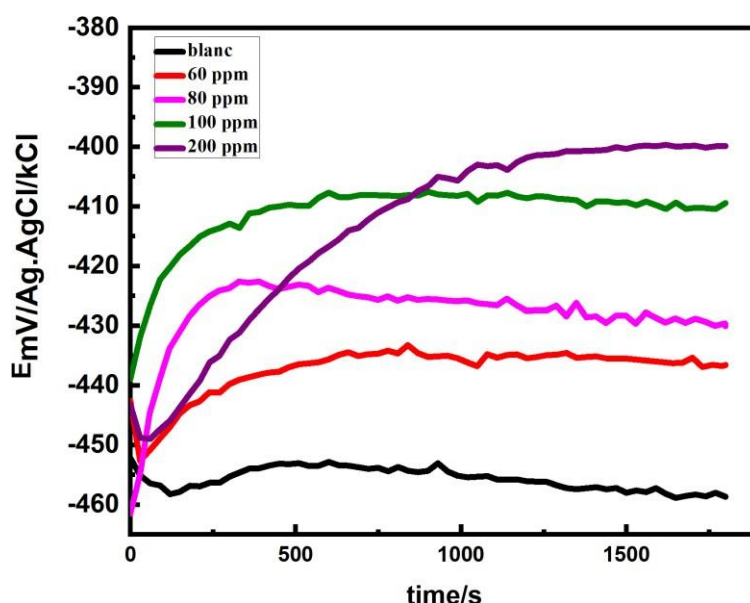


Figure IV.2 : L'évolution du potentiel on fonction du temps.

D'après la (figure VI.2) nous remarquons que, le potentiel se déplace vers des valeurs plus électro négatives en l'absence d'inhibiteur ce processus peut être attribué à dissolutions de l'acier.

La présence de l'inhibiteur a une influence sur les valeurs du potentiel avec toutes les différentes concentrations en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électro positives, ce décalage de potentiel indique la couverture de la surface du métal avec des certains composés de l'inhibiteur, des résultats similaires ont été trouvé par d'autres chercheurs

Les courbes de polarisation

En l'absence et en présence de l'inhibiteur, à différentes concentration, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la Figure IV.3

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mV/s, de -200 à +200 mV/réf. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation. L'électrode est maintenue à son potentiel abandon pendant 30min. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

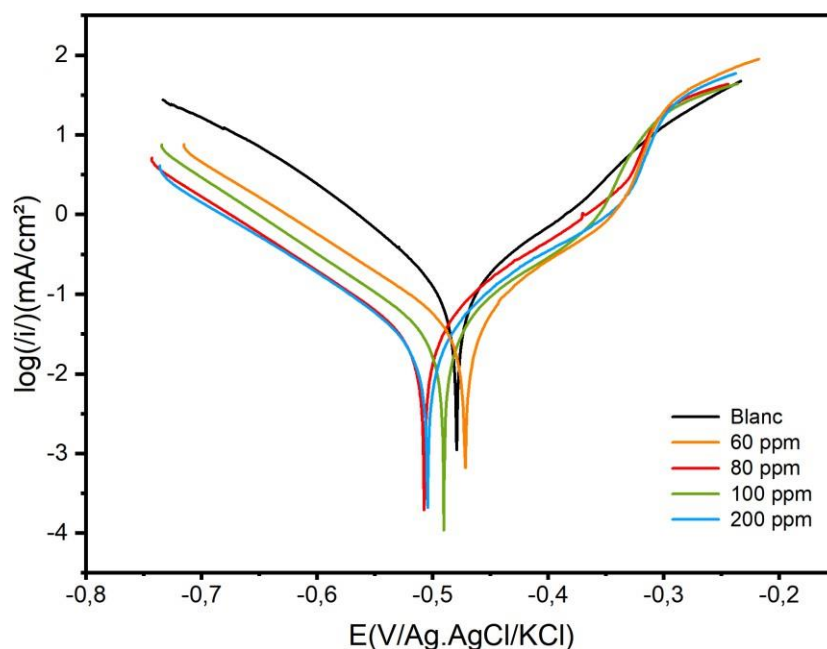


Figure IV.3: Les courbes de polarisation pour l'acier dans l'HCl 1 M, sans Et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations.

Le potentiel de corrosion (I_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les résistances de polarisation, les vitesses de corrosion, les paramètres cinétiques de corrosion (B_a , B_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel et l'efficacité inhibitrice ($E\%$) détermination à partir des courbes de polarisation sont données le Tableau IV.3

L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ est donnée par équation

$$E\% = \left(\frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \right) \times 100 \quad Eq (IV.1)$$

Où : I_0 et I_{inh} représente respectivement les courants de corrosion en absence et présence d'inhibiteur.

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M à différent concentration d'inhibiteur.

C (ppm)	I_{corr} (mA)	E_{corr} (mV)	B_a (mv/des)	B_c (mv/des)	$R_p(\Omega)$	EI%
HCl (Blan)	-436,55	353,45	175 .5	869.9	1,34	/
60	-471,94	79,86	97.6	254.68	71	77,41
80	-507,42	32,58	81.6	300.04	104	90,78
100	-490,41	37,68	273 .6	583.6	136	89,34
200	-504,46	27,69	82 .9	192 .9	189	92,18

L'analyse du tableau IV.3 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

L'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

Les paramètres de corrosion déduits des courbes de polarisation après une heure d'immersion dans HCl 1M sont présentés dans le (tableau IV.3). Les résultats montrent que l'ajout de l'inhibiteur affecte la valeur de la densité du courant de corrosion. En effet l'efficacité inhibitrice augmente significativement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cependant, le potentiel de corrosion fluctue autour de la même valeur ce qui confirme une action mixte de l'inhibiteur.

L'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif se traduit par une légère modification de la pente de droite de Tafel cathodique, ce qui montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pur.

L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites en diminuant la surface active disponible pour la réduction du proton. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Citons dans ce contexte, à titre d'exemple le comportement de l'acier XC38 dans l'acide sulfurique en présence du 2-Mercapto-1-méthyl Imidazole [5].

D'après ces données on a confirmé que les molécules de l'inhibiteur sous investigation peuvent être classées comme inhibiteur mixte.

Le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation de l'acier et la densité du courant dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur l'efficacité de film formé lors du phénomène d'inhibition.

Les résultats obtenus par la technique de RPL montrent que la résistance de polarisation de l'acier augmente et la densité du courant diminue au fur et à mesure de l'augmentation de concentration en inhibiteur de corrosion dans la solution (figure IV.4).

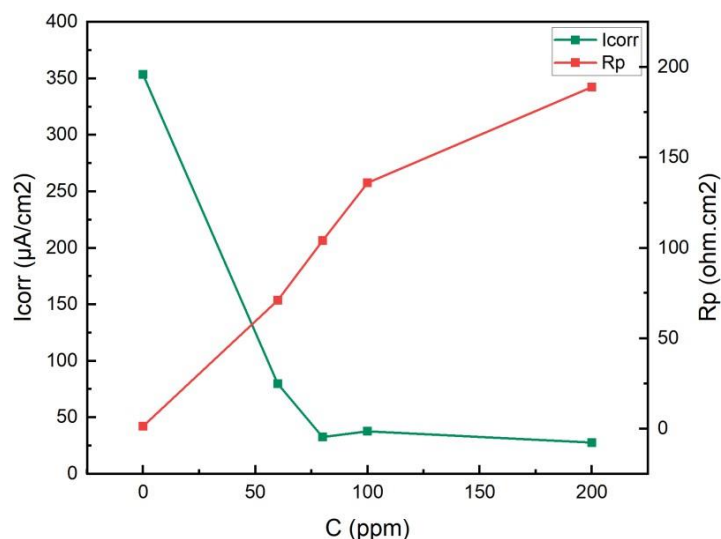


Figure IV.4. L'évolution de la résistance de polarisation, et la densité du courant en fonction de la concentration.

L'élévation de la résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs anodique ou cathodique de la surface métallique de l'acier par suite à la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbé [6].

Spectroscopie d'impédance électrochimie

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} à acier différentes concentrations d'inhibiteur afin d'inhiber dans le milieu HCl 1M, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement d'un acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'inhibiteur.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont:

- ✓ Gamme de fréquence : 100 mHz à 100KHz.
- ✓ Temps d'immersion : 45mn.
- ✓ Gamme de température : Ambiante.
- ✓ Amplitude: 10 Hz.

La figure IV.5. présente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier /solution, obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M à différentes concentration en inhibiteur :

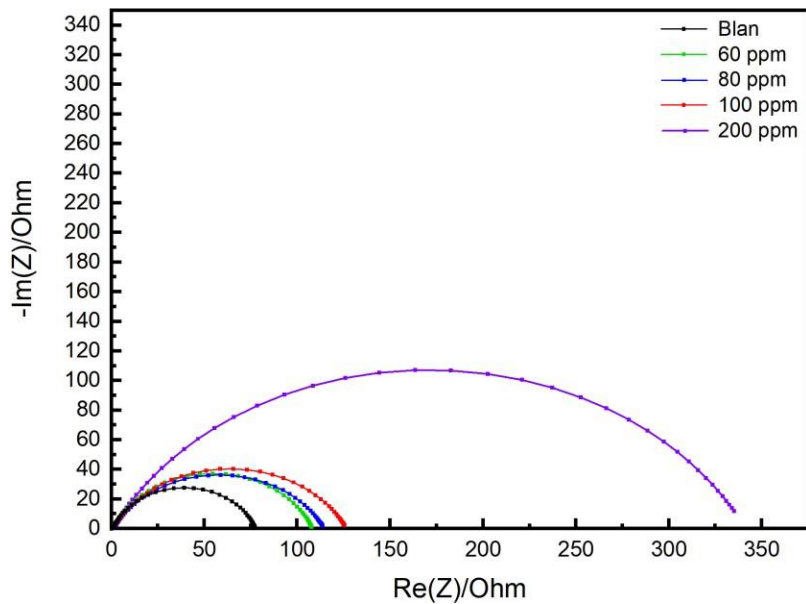


Figure IV.5 : Diagramme de Nyquist de l'acier de carbone XC38 dans un HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations.

Nous remarquons pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive. Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration en inhibiteur, ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres est donné dans la figure III.13. Un élément de constante de phase (CPE) en parallèle à une résistance correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par un logiciel Zsimpwin, le circuit électrique équivalent proposé est présenté sur la figure IV.6 :

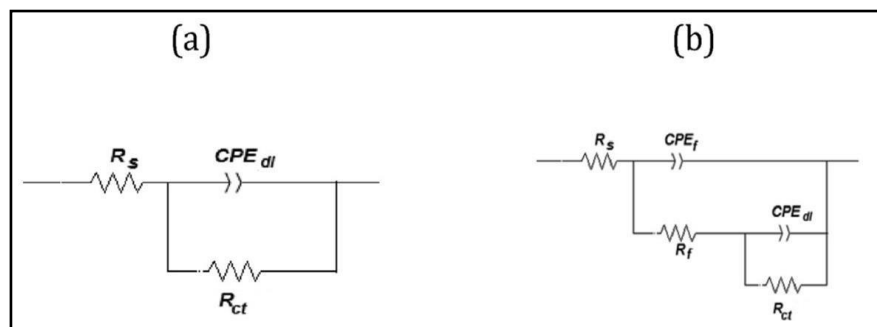


Figure IV.6 : Circuit électrique équivalent.

Le CPE caractérise un condensateur idéal $n=1$. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1 [7].

Les valeurs des paramètres électrochimique déduites à partir de simulation des spectres d'impédance sans et avec l'ajout de différentes concentrations sont réunies dans le tableau VI.4:

L'efficacité inhibitrice (E%) est calculée par l'équation suivante :

$$E (\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t^0}{R_t^{inh}} \quad Eq (IV.2)$$

Tableau IV.4 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone XC38 dans un HCl 1M contenant différentes concentration d'inhibiteur.

C (ppm)	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	CPE (μF.cm ⁻²)	E%
blanc	0.597	28.54	0.745×10^{-3}	/
60 ppm	0.943	72.35	1.107×10^{-3}	60.55
80 ppm	1.231	81.98	1.385×10^{-3}	65.18
100 ppm	0.924	117.67	0.938×10^{-3}	75.74
200 ppm	0.761	148.6	1.035×10^{-3}	80.79

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation de R_t et une diminution de CPE. Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal, le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui protège efficacement contre la corrosion. D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus le recouvrement de la surface et donc l'épaisseur du film croît qui est traduit par une augmentation de l'efficacité (figure IV.7). Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible

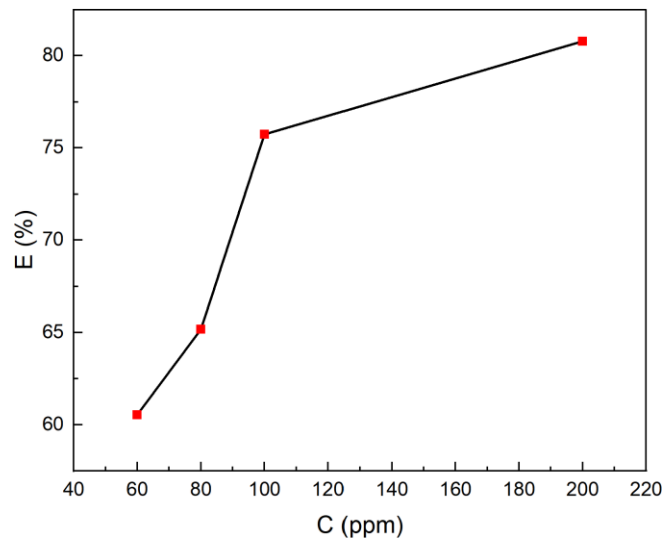


Figure IV.7. L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

IV.IV. La caractérisation par le MEB

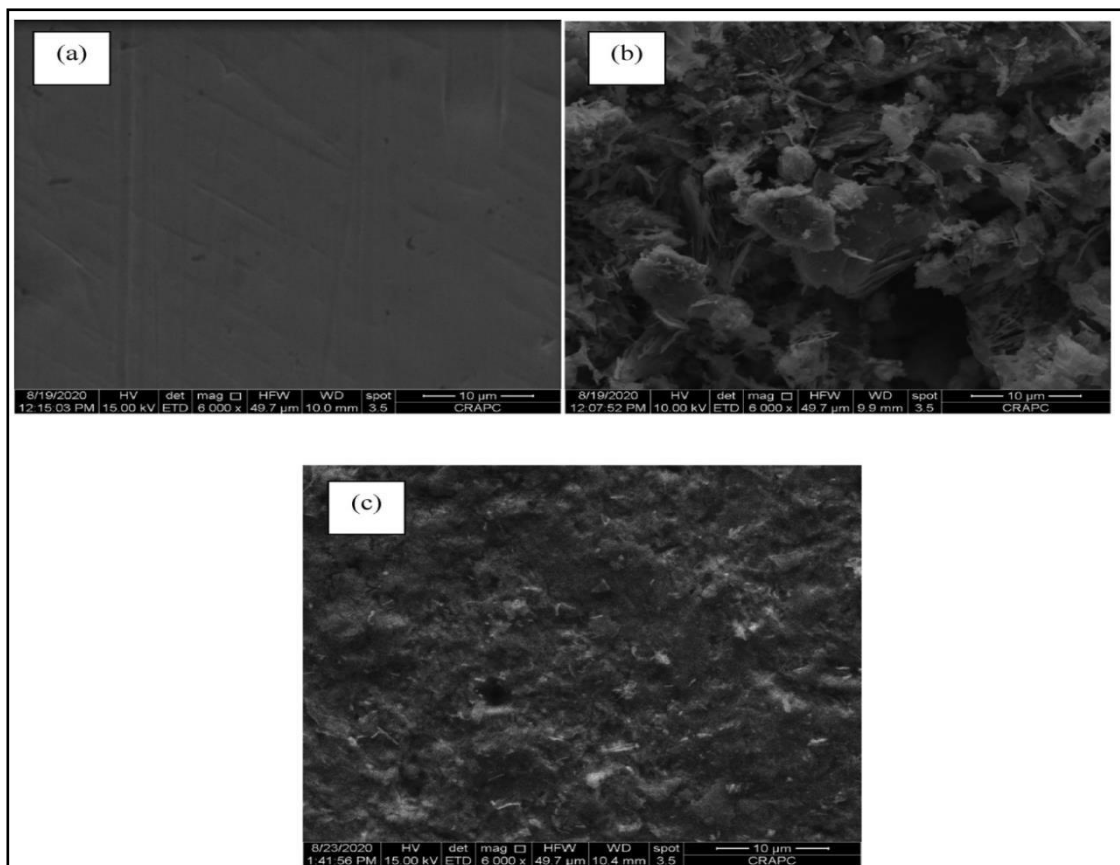


Figure.IV.8:Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 72 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (figure IV.8 (b)) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones endommagées correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

La figure VI.8 (c), montre une surface lisse en présence de l'acide de l'inhibiteur dans la solution HCl 1M. Par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur nous pouvons conclure que la surface de l'acier est presque exempte de corrosion en présence de l'inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'une couche adsorbée d'inhibiteur sur la surface de l'acier. Ces observations montrent que notre inhibiteur empêche la corrosion de l'acier XC38 en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

Nous constatons d'une manière qualitative que les résultats des observations MEB en surface montrent une attaque importante d'un acier après 72 h d'immersion dans une solution à blanc. En revanche l'ajout de l'inhibiteur améliore d'une manière très significative sa résistance à la corrosion. En outre la morphologie du film formé est très homogène et intacte. Cela peut être expliqué par les chemins d'infiltration à travers le film formé qui sont très minces (quelques micromètres).

IV.5. Analyse par diffraction des rayons X

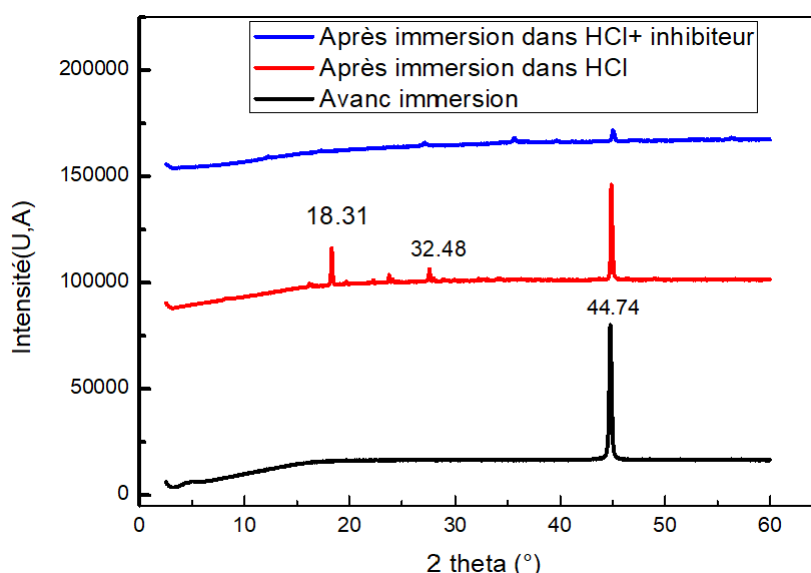


Figure IV. 9 : Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence 200 ppm d'inhibiteur.

Le spectre de métal nouvellement poli (avant immersion) présente un pic à 2θ de $44,74^\circ$, qui est lié à la structure cristalline du fer métallique.

Le diffractogramme obtenu pour la surface du métal après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en l'absence et en présence d'inhibiteurs est montré dans la figure IV.9. L'échantillon d'acier XC38 s'est corrodé dans la solution acide (sans inhibiteurs), ce qui a conduit au développement des oxydes de fer tels que Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et $FeOOH$ ils sont apparus à $2\theta = 18,31^\circ$ et $32,48^\circ$ [8,9].

Le spectre DRX de l'acier au carbone immergé dans une solution HCl à 1M contenant de l'inhibiteur (200 ppm), présente un seul pic à $2\theta = 45,52^\circ$, qui est typique du fer [25, 46]. L'absence de pics d'oxyde de fer s'explique par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC38, entraînant la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [10, 12].

REFERENCES CHAPITRE IV

- [1] Mieczyslaw Scendo, Joanna Trela, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 8. 2013 .
 - [2] I. Ahamada, R. Prasadb, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, *Materials Chemistry and Physics* .(2010).
 - [3] S.D. Toliwal, J. Kalpesh, T. Pavagadhi, Inhibition of Corrosion of Mild Steel 1N HCl Solutions by Schiff Base Derived From Non Traditional Oils, *Journal of Applied Chemical Research*, 12, P 43- 47 (2010).
 - [4] A.Cojocar et all,Ethanol extract of fagus sylvatica leaves as an eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic solution .*Journal of sustainable energy*.Vol11 .2010
 - [5] A. COJOCARU, Estimation of Inhibition Efficiency for Carbon Steel Corrosion in Acid Media by Using Natural Plant Extracts , *REV. CHIM.* 60, 11 , 2009.
 - [6] M.G. Hosseini , M. Ehteshamzadeh , T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H₂SO₄ solution, *Electrochimica Acta* 52 ,P3680-3685 (2007) .
 - [7] S. Rekkab et all, Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution , *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (4) (2012)
 - [8] D. Benmessaoud Left et all, Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oilsand extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium) , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013)
 - [9] M.A. Quraishi et all, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics* 122 (2010)
 - [10] M. Ehteshamzade , T. Shahrabi , M.G. Hosseini , Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science* ,2006 .
 - [11] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
 - [12] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654-3665.
-

CONCLUSION

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier XC38 dans un acide chlorhydrique 1M par un inhibiteur organique par des plusieurs méthodes, à savoir la perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On a pu démontrer que cet inhibiteur possède de bonnes propriétés inhibitrices.

Le seconde est consacré à l'étude de l'effet température par la technique électrochimique stationnaire, afin de déterminer le mode d'action électrochimique et le mécanisme réactionnel de l'inhibiteur. On a pu démontrer que DMTS est un inhibiteur mixte. Les différents résultats obtenus ont permis de dégagés les points suivants :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à l'obtention d'une efficacité moyenne de 92.71% à 200 ppm (25°C).
- Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de l'épaisseur de film formé lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont en bonnes concordances (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance) et montrent que l'extrait a un pouvoir inhibiteur.
- Le tracé des courbes de polarisations relatives à la dissolution d'un acier au carbone XC38 a montré que le mode d'action électrochimique est mixte.

Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants:

- ❖ L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion de ces composés sur d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium dans différents milieux agressifs.
- ❖ L'étude des techniques de caractérisation (MEB, DRX).

Résumé:

Dans cette étude, l'effet de l'addition de l'inhibiteur sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide chlorhydrique a été étudié. Plusieurs méthodes ont été utilisées à savoir des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et des méthodes gravimétriques. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion de l'acier dépend de la structure moléculaire et de la concentration de l'inhibiteur. La comparaison des efficacités inhibitrices montre que l'inhibiteur exhibe une grande capacité à inhiber la corrosion de l'acier. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur atteint une valeur maximale de 92,71 % pour 200 ppm. L'allure des courbes de polarisation indique que l'extrait agit essentiellement comme inhibiteur mixte. D'après les digrammes d'impédance électrochimique, nous avons constaté que l'augmentation des résistances de transfert de charge et la diminution de la capacité de double couche électrique au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans la solution. L'étude thermodynamique a dévoilé que l'adsorption de l'extrait est spontanée et de type physique.

Mots-clés: Acier, Corrosion, Inhibiteur, Adsorption, inhibition, polarisation, impédance.

Abstract:

In this study, the effect of adding the inhibitor on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid medium was investigated. Several methods were used, including electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) and gravimetric methods. The results obtained showed that the corrosion rate of the steel depends on the molecular structure and concentration of the inhibitor. The comparison of inhibitory efficiencies shows that the inhibitor exhibits a high capacity to inhibit the corrosion of the steel. The inhibitory efficiency of the inhibitor reaches a maximum value of 92.71% for 200 ppm. The shape of the polarization curves indicates that the extract acts primarily as a mixed inhibitor. According to the electrochemical impedance diagrams, we observed an increase in charge transfer resistance and a decrease in the capacitance of the double electric layer with increasing inhibitor concentration in the solution. The thermodynamic study revealed that the adsorption of the extract is spontaneous and of a physical nature.

Keywords: Steel, Corrosion, Inhibitor, Adsorption, Inhibition, Polarization, Impedance.

المخلص

في هذه الدراسة، تمت دراسة تأثير إضافة المثبط على تآكل فولاذ الكربون ذي وسط حمض الهيدروكلوريك. تم استخدام عدة طرق بما في ذلك الطرق الكهروكيميائية (منحنيات التحريك وطيفية الانتشار الكهروكيميائية) والطرق الوزنية. أظهرت النتائج المحيطة بها أن سرعة تآكل الفولاذ تتمد على البنية الجزيئية وتركيز المثبط. يشير مقارنة الكفاءات الشبكية إلى أن المثبط يظهر قدرة عالية على منع تآكل الفولاذ. تصل كفاءة الشبكية للمثبط إلى قيمة قصوى تبلغ 17.29% لتتركيز 722 جزء في المليون. تشير شكل منحنيات التحريك إلى أن المثبط يعمل أساساً كمثبط مختلط. ووفقاً للدراسات الدينامية الحرارية للكهرباء، لوحظت زيادة في المقاومة ونقل الشحنة وانخفاض

سعة الطبقة الكهربائية المزدوجة مع زيادة تركيز المثبط في المحلول. كشفت الدراسة الحرارية أن امتصاص المثبط هو عملية تلقائية ومن النوع الفيزيائي.

الكلمات الرئيسية: فولاذ، تآكل، مثبط، امتصاص، تثبيط، تحريك، انتشار.