

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 :

BOUGHAGHA Younes

*L'évolution de l'efficacité des extraits naturels comme inhibiteurs
verts pour la protection des métaux contre la corrosion en milieu
acide*

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury :

Dr. DILIMI	MCA	Univ. de Skikda	Président
Dr.FERKOUS	MCA	Univ. de Skikda	Rapporteur
Dr. KHANCHOUL	MCB	Univ. de Skikda	Examinateur

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 mes frères : Djaber , Ahmed , Zakaria
Hamza , Anis*

A toutes mes sœurs.

A toute ma famille.

Younes

REMERCIEMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

J'exprime toute ma gratitude au Dr. FERKOUS Hana pour sa disponibilité, sa patience et ses conseils.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner mon travail, et de l'enrichir par leurs propositions.

Je tiens également à remercier toutes personnes ayant participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Younes

TABLE DE MATIERE

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1. Définition de la corrosion	3
I.2. L'origine de la corrosion	3
I.3. Impact économique de la corrosion des métaux	4
I.4. Les types de corrosion	5
I.5. Les formes de corrosion	6
I.6. Les facteurs qui influencent la corrosion	11
I.7. L'acier	12
I.8. Protection contre la corrosion	13

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE LA CORROSION

II.1 Définition d'inhibiteur	14
II. 2. Nature de l'inhibiteur	15
II. 2.1 Les inhibiteurs organiques	15
II.2.2. Les inhibiteurs minéraux	15
II.2.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	16
II. 3. Classification des inhibiteurs de corrosion	16
II.3.1. Classification selon la réaction partielle	17
II.3.2 : Classification selon le mécanisme réactionnel	20
II.3.3. Classification selon le domaine d'application	20
II.4. Domaines d'application	22

TABLE DE MATIERE

II. 5. Phénomène d'adsorption	23
II.5.1. Définition	23
II. 5.2.Types d'adsorption	23
II.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	26
II.7.Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	30

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Méthodes électrochimiques	38
III.1.1.. Méthodes stationnaires	39
III.1.2. Méthodes transitoires	44
III.2. Techniques d'Analyse de Surface	52
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.2.2. Microscopie électronique balayage MEB	52
III.2.3. Atomiques force microscopie (AFM)	53
III.2.4. Point de fusion.....	53

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1. Matériau utilisé	55
IV.1.1. Le métal utilisé	55
IV.1.2. Préparation des solutions	57
IV.2: Effet de la concentration sur l'influence de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier	58
IV.2.1. Etude gravimétrique	58
IV.2.2. Les mesures électrochimiques	60
IV.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)	61
IV.2.2.2. Les courbes de polarisations	62
IV.2.2.3. Les impédances électrochimiques	65

TABLE DE MATIERE

IV.3. Caractérisation de la surface de l'acier	69
IV.3.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)	69
IV.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)	72
CONCLUSION	73

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure I-1 : La nature des paramètres dus à la corrosion	4
Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	5
Figure I-3: Corrosion uniforme	6
Figure I-4: Corrosion localisée	6
Figure I-5: Représentation schématique d'une pile de corrosion	8
Figure I-6: Corrosion sous-contrainte	9
Figure I-7 : Corrosion caverneuse	9
Figure I-8:Corrosion par piqûres	10
Figure I-9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	10
Figure I-10:Corrosion érosion	11
Figure II.1 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	16
Figure II-2. Classement des inhibiteurs de corrosion	17
Figure II.3. Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	18
Figure II.4. Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	19
Figure II.5. Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle	19
Figure II.6: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	24
Figure II.7. Structure chimique du (DHATSC)	31
Figure II.8. Structure chimique du (MBHCA)	32

LISTE DES FIGURES

Figure II.9. Structure moléculaire du FSC	32
Figure II.9. Structure moléculaire de la série des inhibiteurs utilisés	33
Figure II.10. Structure moléculaire de (EMOqA)	34
Figure II.11. Structure moléculaire de l'azométhine	34
Figure II.12. Structure moléculaire des dérivés de l'hydroxy acétophénone	35
Figure II.13. Structure moléculaire de mono-et bis-isoxazoline (3)	36
Figure II.14. Structure moléculaire de Le 2-furaldéhyde semi carbazone (FSC)	36
Figure II.15. Structure moléculaire de (AP)	37
Figure III .1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$	39
Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$	41
Figure III.3 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)	42
Figure III .4 : Détermination de la résistance de polarisation	44
Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique	45
Figure III.6: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	45
Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist	46
Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation	48
Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie	49
Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie	49
Figure III.11: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre	50
Figure III.12 : Circuit électrique équivalent proposer pour l'interface métal/électrolyte	51

LISTE DES FIGURES

lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	
Figure IV.1 : Figure IV.1. Micrographies optiques de l'acier XC38 avec grossissement 200X.	56
Figure IV.2. Une polisseuse	56
Figure IV.3. des papiers abrasifs de différentes granulométries	56
Figure IV.4. L'évolution de la perte de masse en fonction du temps.	59
Figure IV.5. l'évolution de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.	59
Figure IV.6. L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.	61
Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'acier dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.	62
Figure IV.8. L'évolution de la résistance de polarisation, et la densité du courant en fonction de la concentration.	65
Figure IV.9. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.	66
Figure IV.10. Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.	67
Figure IV.11. L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur.	68
Figure IV.12. (a). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB avant immersion.	69
Figure IV.12. (b). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h d'immersion.	69
Figure IV.12. (c). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h immersion en présence 500 ppm d'inhibiteur.	69
Figure IV.3. (a). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C avant immersion.	71
Figure IV.13. (b). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h	71

LISTE DES FIGURES

d'immersion dans l'HCl.	
Figure IV.13. (c). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion en présence 500 ppm d'inhibiteur.	71
Figure IV.14. Images AFM 2D et 3D de l'acier doux (a) poli, (b) dans HCl 1 M, (c) dans HCl 1 M en présence de 500 ppm de l'inhibiteur	72

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	page
Tableau.II.1. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	25
Tableau II.2 : Synthèse bibliographique sur les isothermes d'adsorption.	29
Tableau II.3. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.	30
Tableau VI.1. Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier.	55
Tableau VI.2. Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé).	55
Tableau IV.3. Paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids après un différent temps d'immersion à la température ambiante.	58
Tableau IV.4. Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentrations.	63
Tableau IV.5. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur.	67
Tableau IV.6. Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC 38 en milieu 1M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur.	71

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_a :	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 :

L'importance de l'effet de la corrosion des métaux sur l'économie n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie. [1] L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au Moyen Age où les maitres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Par ailleurs, l'inhibition a été employée en chimie et particulièrement en corrosion depuis 1907- 1910 [2].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation [3].

Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [4]. L'acide HCL est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques.

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion [5].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres qui se terminent par une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous présenterons *une synthèse bibliographique* qui contient des généralités sur la corrosion et ces aspects thermodynamiques et électrochimiques ;

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion et décrivons les différentes méthodes permettant la protection contre la corrosion et les mécanismes d'inhibition.

Dans le troisième chapitre, nous le consacrerons pour les dispositifs expérimentaux, le milieu d'étude et le matériau utilisé pour réaliser de ce mémoire.

Dans le quatrième chapitre, nous illustrerons les différents résultats avec discussion des différents paramètres étudiés.

En finalité, nous terminerons avec une *conclusion*, suivie par des perspectives et des recommandations dans le contexte d'étude

Références :

- [1] D. Landot , Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [2] Nassar Dalila . Lazali Nawal, La Protection de l'acier contre la corrosion acide Par l'emploi d'un inhibiteur vert (Citroflavonoides), mémoire de Master, université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana ,2017
- [3] Ratiba Mehibel, Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium ,mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda,2008
- [4] Florina Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, autre .INSA de Lyon, Français, 2011
- [5] K. Abiola, Y. Tobun, Chinese Chemical Letters, 21 vol, pp 1449–1452 ,2010

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LA
CORROSION

La corrosion est un problème majeur qui touche tous les secteurs à travers le monde, en particulier l'industrie pétrolière. Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques notions principales sur la corrosion, ses différents types, ses formes et les facteurs qui contribuent à ce problème.

1.1. Définition de la corrosion:

La corrosion est un phénomène de dégradation d'un matériau qui se produit par une réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Cette réaction se produit généralement aux points de contact entre le matériau et le milieu environnant [1]. Elle est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement, qui entraîne des modifications dans les propriétés du métal et souvent une détérioration de sa fonctionnalité, ainsi que celle de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

1.2. L'origine de la corrosion :

Effectivement, les causes de la corrosion sont nombreuses et complexes. Elles résultent généralement d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques-unes des principales causes de corrosion :

➤ *Composition chimique et microstructure du métal :*

La composition chimique du matériau peut influencer sa résistance à la corrosion. Certains métaux, comme l'aluminium et l'acier inoxydable, ont une meilleure résistance à la corrosion que d'autres. De plus, la microstructure du métal, telle que la présence de défauts ou d'inclusions, peut également favoriser la corrosion.

➤ *Composition chimique de l'environnement :*

La présence de substances chimiques corrosives dans l'environnement peut accélérer la corrosion. Par exemple, la présence de sels, d'acides ou d'humidité peut être préjudiciable pour de nombreux métaux.

➤ *Paramètres physiques :*

Certains paramètres physiques tels que la température, l'irradiation, la pression, l'humidité et la vitesse d'écoulement du fluide environnant peuvent influencer les processus de corrosion. Par exemple, une température élevée peut accélérer la corrosion, tandis qu'une pression élevée peut réduire la vitesse de corrosion.

➤ Sollicitations mécaniques :

Les contraintes, les chocs, les vibrations et le frottement peuvent contribuer à la corrosion en endommageant la couche protectrice du matériau ou en augmentant les réactions chimiques à la surface.

Il est important de noter que les phénomènes de corrosion dépendent à la fois du matériau utilisé et de l'environnement dans lequel il se trouve. Différents matériaux peuvent présenter des comportements de corrosion différents dans le même environnement, et un matériau donné peut réagir différemment selon l'environnement dans lequel il est exposé.

La compréhension de ces interactions complexes est essentielle pour la prévention et le contrôle de la corrosion dans de nombreuses applications industrielles [3].



Figure I-1 : La nature des paramètres dus à la corrosion

I.3. Impact économique de la corrosion des métaux:

La corrosion est un processus naturel de dégradation des matériaux due à des réactions chimiques avec leur environnement. Elle peut se produire dans différents milieux tels que l'eau, l'atmosphère et les hautes températures, affectant les métaux, les céramiques et les polymères. Les conséquences de la corrosion sont significatives, touchant des secteurs tels que la construction, les transports et les industries chimique et pétrolière. Les coûts liés à la corrosion peuvent représenter jusqu'à 4% du produit national brut d'un pays [4].

Pour prévenir ces effets néfastes, des mesures telles que l'utilisation de revêtements protecteurs, de systèmes de protection cathodique et de matériaux résistants à la corrosion sont mises en place.

La recherche continue dans le domaine de la corrosion vise à développer de nouvelles techniques et technologies pour prévenir, détecter et minimiser les effets néfastes de ce phénomène [5].

1.4. Les types de corrosion :

La corrosion d'un métal peut être influencée par divers facteurs, tels que l'environnement dans lequel il se trouve et son comportement dans cet environnement. En fonction de ces facteurs, différents types de corrosion peuvent se produire. Voici quelques-uns des principaux types de corrosion liés à l'environnement et au comportement métallique :

➤ Corrosion chimique :

C'est le type de corrosion le plus courant. Elle est causée par des réactions électrochimiques entre le métal, l'électrolyte et l'oxygène de l'air. Elle peut être accélérée par la présence de contaminants, de sels, d'acides ou d'alcalins dans l'environnement [6].

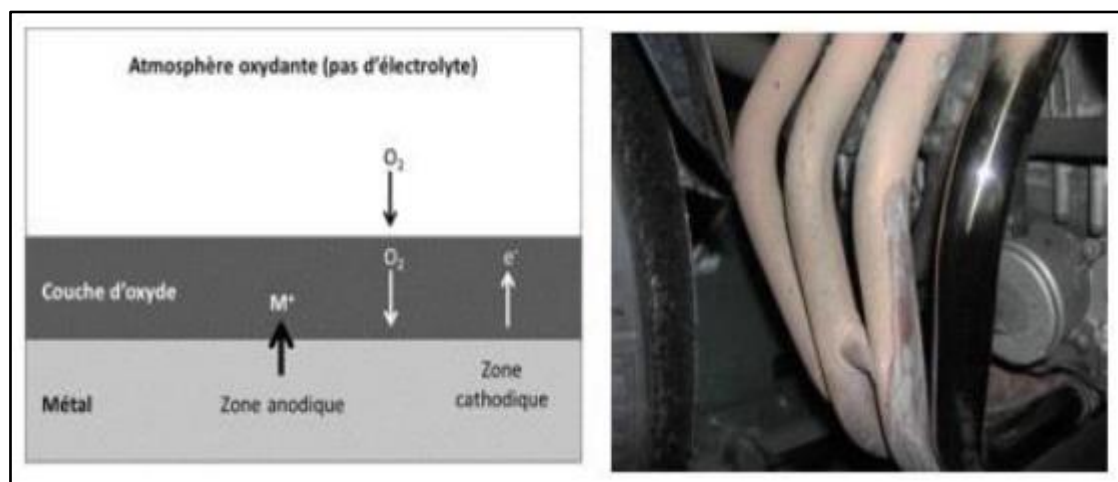
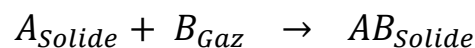


Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

➤ Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est causée par la croissance de bactéries anaérobies dans des milieux riches en sulfates, ce qui entraîne la production d'acide sulfurique qui corrode les métaux. Pour lutter contre ce phénomène, des méthodes biologiques sont utilisées, telles que l'injection de produits bactéricides spécifiques pour éliminer ou freiner la croissance des bactéries responsables de la corrosion. D'autres approches consistent à modifier l'environnement pour réduire la présence de sulfates, à utiliser des revêtements protecteurs, des techniques cathodiques et à mettre en place des pratiques de gestion de l'eau et de contrôle de la contamination bactérienne. La recherche continue de développer de nouvelles méthodes et technologies pour améliorer la prévention et le traitement de la corrosion bactérienne.

➤ Corrosion électrochimique (humide) :

La corrosion électrochimique est un processus de détérioration des métaux en présence d'un réactif liquide. Elle est principalement causée par l'oxydation des métaux en ions ou oxydes, tandis que l'agent corrosif dans la solution électrolytique est réduit. Ce processus implique des transferts d'électrons entre le métal et la solution électrolytique, ce qui entraîne la circulation d'un courant électrique.

L'électrolyte liquide fournit un milieu conducteur qui permet le déplacement des électrons. Certains liquides peuvent être inertes, mais si un liquide contient des substances corrosives ou possède des propriétés électrolytiques, il peut favoriser la corrosion électrochimique des métaux exposés [7,12].



1.5. Les formes de corrosion :

➤ Corrosion uniforme ou généralisée :

La corrosion uniforme est un processus de dissolution uniforme de la surface d'un métal en contact avec un électrolyte. Il s'agit d'une attaque homogène par l'agent corrosif [13]. Pour prévenir ou contrôler ce type de corrosion, des revêtements protecteurs tels que des peintures ou des alliages résistants à la corrosion peuvent être utilisés.

Cependant, il est nécessaire de considérer la composition chimique du métal, les conditions environnementales et les contraintes mécaniques pour mettre en place

des mesures de protection efficaces [14]. La corrosion uniforme se produit principalement dans des milieux acides ou alcalins.

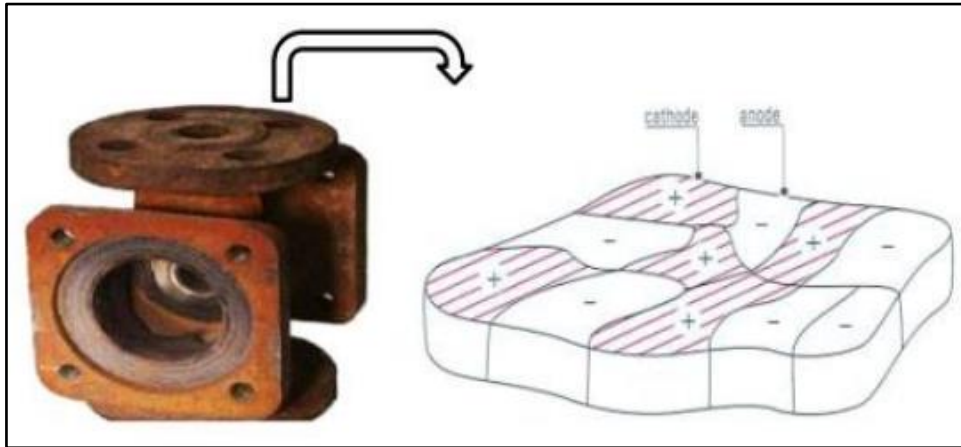


Figure I-3: Corrosion uniforme

➤ Corrosion localisée :

La corrosion localisée se produit lorsque des conditions sélectives favorisent la réaction de corrosion dans des zones spécifiques de la surface d'un matériau. Cela peut se manifester sous forme de piqures, de crevasses ou de fissures. Les différences de composition, de structure ou de propriétés locales, ainsi que la présence d'inclusions ou de défauts de revêtement, peuvent contribuer à la formation de zones réactives. De plus, les variations locales de composition, de pH ou de température dans l'environnement peuvent créer des conditions électrochimiques propices à la corrosion. La corrosion localisée peut entraîner des dommages concentrés, compromettant l'intégrité structurelle du matériau [15].



Figure I-4: Corrosion localisée

➤ Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique est un processus électrochimique qui se produit lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents entrent en contact dans un électrolyte conducteur, tel qu'un liquide ou un milieu humide. Voici les étapes du processus de corrosion galvanique :

Contact des matériaux : Deux matériaux différents, souvent appelés couples galvaniques, entrent en contact direct dans un environnement contenant un électrolyte. Ces matériaux peuvent être des métaux différents ou des métaux avec des revêtements différents.

Différence de potentiel électrochimique : Chaque matériau a un potentiel électrochimique caractéristique, qui est la mesure de sa tendance à subir une réaction d'oxydation ou de réduction. Lorsque deux matériaux avec des potentiels différents entrent en contact, une différence de potentiel se crée entre eux [16].

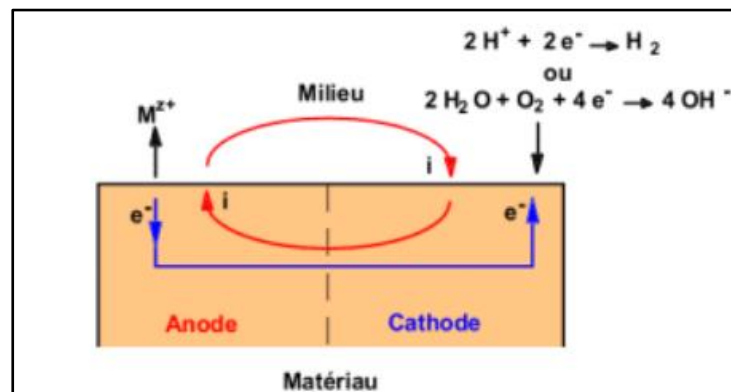


Figure I-5: Représentation schématique d'une pile de corrosion

➤ Corrosion sous-contrainte:

L'attaque ou la rupture localisée causée par l'interaction de facteurs mécaniques et de la corrosion est un phénomène complexe où les contraintes mécaniques et les réactions chimiques interagissent pour accélérer la détérioration d'un matériau. Cette interaction peut se manifester de différentes manières, telles que la concentration de contrainte, la corrosion sous contrainte et la fatigue corrosive. Il est crucial de prendre en compte ces deux facteurs lors de la conception et de l'utilisation des matériaux afin de prévenir les risques d'attaque ou de rupture localisée. Cela peut être réalisé en choisissant des matériaux résistants à la corrosion et en gérant les contraintes mécaniques de manière appropriée [17].

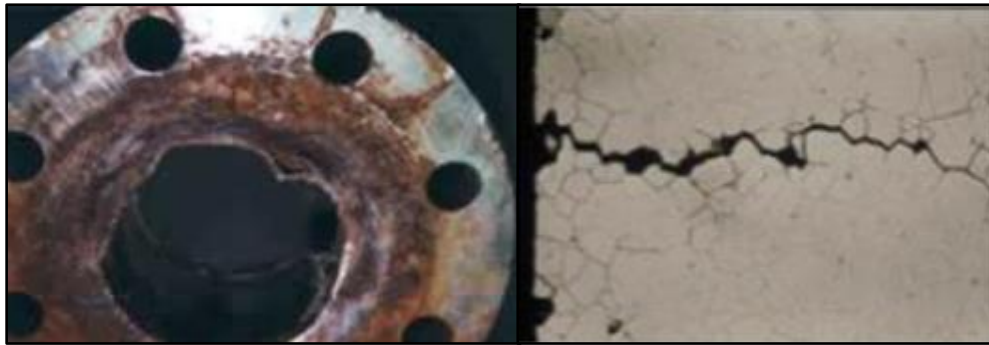


Figure I-6: Corrosion sous-contrainte

➤ Corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est un processus de corrosion où de petites quantités de solution stagnante s'accumulent dans des cavités, des joints ou des crevasses, créant un environnement corrosif. Cela entraîne une diminution de la concentration d'oxygène et une acidification de la solution, favorisant des réactions électrochimiques qui conduisent à la dissolution du métal et à la formation de produits de corrosion.

La corrosion caverneuse peut causer des dommages importants aux structures métalliques. La prévention implique d'éviter la stagnation de la solution en améliorant la conception et l'entretien des structures, ainsi que de contrôler l'environnement et les conditions de service [7].



Figure I-7 : Corrosion caverneuse

➤ Corrosion par piqûres :

Les attaques ponctuelles dans la corrosion électrochimique se produisent lorsque de petites anodes se forment près d'une cathode plus large, entraînant une attaque localisée intense. Cela crée des puits dans le matériau métallique, pouvant conduire à une perforation. Ces attaques sont courantes dans des environnements corrosifs contenant des agents chimiques agressifs ou des ions corrosifs.

Des facteurs tels que la composition du matériau, les impuretés, la température et le pH de l'électrolyte affectent la gravité de l'attaque. La protection cathodique et une conception appropriée des systèmes électrochimiques sont utilisées pour prévenir ces attaques [14].

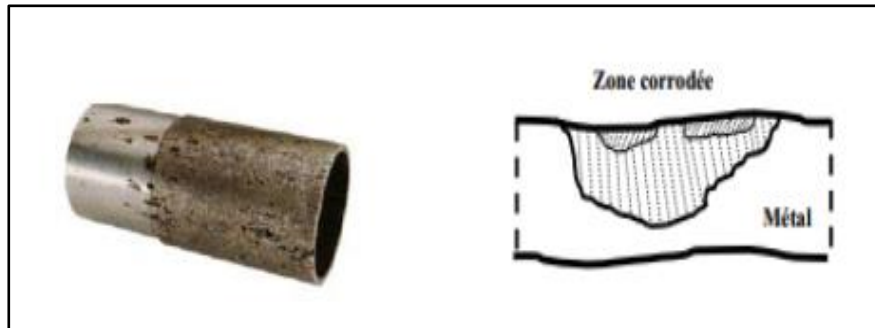


Figure I-8 : Corrosion par piqures

➤ Corrosion inter granulaire :

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion sélective qui se produit au niveau des joints de grains d'un matériau, entraînant la dégradation de l'alliage et la perte de ses propriétés mécaniques. Cela est dû à la présence d'impuretés dans les joints, à des variations locales de composition ou à la formation de phases lors des traitements thermiques. Pour prévenir la corrosion intergranulaire, il est recommandé d'utiliser des alliages résistants, de contrôler les impuretés, de maîtriser les traitements thermiques et d'appliquer des revêtements protecteurs [6].

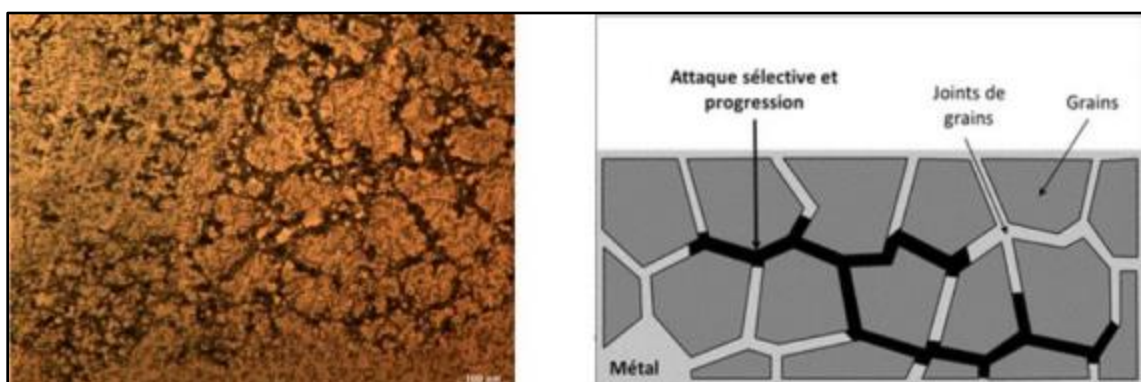


Figure I-9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

➤ Corrosion érosion :

La corrosion est le résultat de l'interaction entre un fluide corrosif et une surface métallique en mouvement relatif. Ce phénomène se traduit par la formation de structures altérées telles que des sillons, des vallées, des surfaces ondulées et des trous, qui exhibent une directionnalité caractéristique en fonction du mouvement du fluide. La corrosion a des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques du matériau métallique, ce qui nécessite la mise en place de mesures préventives pour minimiser ses effets [18].

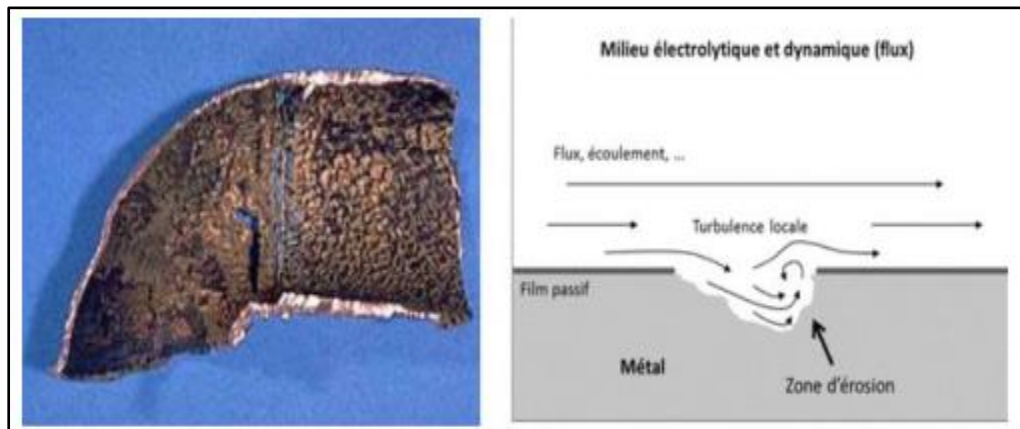


Figure I-10 : Corrosion érosion

I.6. Les facteurs qui influencent la corrosion :

La corrosion est un processus naturel de dégradation des matériaux causé par des réactions chimiques avec l'environnement. Elle peut se produire dans divers milieux et affecte une grande variété de matériaux tels que les métaux, les céramiques et les polymères. Les conséquences de la corrosion sont importantes et entraînent des coûts élevés pour les secteurs tels que la construction, les transports et les industries chimique et pétrolière. La prévention et le contrôle de la corrosion sont essentiels pour réduire ces coûts et assurer la durabilité des matériaux et des infrastructures. Des mesures telles que l'utilisation de revêtements protecteurs, la protection cathodique et la sélection de matériaux résistants à la corrosion sont mises en place. La recherche continue vise à développer de nouvelles techniques pour prévenir et contrôler la corrosion.

Facteurs du milieu corrosif :

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- P^H du milieu
- Température
- Pression

Facteurs métallurgiques :

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impureté
- Traitement thermique
- Traitement mécanique

Facteurs définissant les conditionsd'emploi :

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

Facteurs dépendant du temps :

- Vieillissement
- Tensions mécaniques
- Modification des revêtements protecteurs [16,17]

I.7. L'acier

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone, dans des proportions comprises entre 0,02% et 2% en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer qui ne sont pas des aciers comme les fontes et les ferronickels par exemple [19].

➤ Structure des aciers :

Les aciers présentent différentes structures métallographiques en fonction de leur composition chimique (teneur en carbone et en éléments d'alliage) et des traitements thermiques ou thermomécaniques qu'ils subissent lors de leur fabrication. Ces structures comprennent la ferrite (solution solide du carbone dans le fer), la perlite (agrégat de ferrite et de cémentite), la lédurite (agrégat de perlite et de cémentite), la bainite (structure en forme d'aiguille ou en plaques), la troostite (structure intermédiaire entre la perlite et la martensite) et la martensite (structure très dure et fine).

La formation de ces structures dépend des conditions de chauffage, de refroidissement et de la présence d'éléments d'alliage spécifiques, et elles sont modifiées pour obtenir des propriétés mécaniques souhaitées pour des applications spécifiques [20].

➤ Corrosion dans des milieux acides :

Dans les milieux acides, la surface des métaux peut être dépourvue de couche protectrice, mais elle peut être recouverte d'hydrogène atomique adsorbé et de produits de corrosion insolubles.

Les inhibiteurs organiques sont les plus utilisés pour ralentir la corrosion. Ils agissent en formant une couche inhibitrice à la surface des métaux, empêchant le contact direct avec le milieu corrosif. Cette couche peut être formée par adsorption physique ou chimique. Les inhibiteurs modifient les réactions électrochimiques et créent une barrière qui réduit la vitesse de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs dépend de facteurs tels que la composition du milieu, la température, la concentration et la nature du métal.

Des études expérimentales sont nécessaires pour évaluer leur efficacité dans des conditions spécifiques [21].

1.8. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières. Ses trois principes sont les suivants :

- Application de revêtement.
- Emploi d'alliage passable.
- Protection par inhibiteur [22].

- [1] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujde.
 - [2] GUETTOUCH SAMIRA, Mémoire de Magister "Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion" (2003). Université d'Ouargla.
 - [3] :R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
 - [4] Vu quang kinh. Corrosion et protection des matériaux métalliques coopération avec le vietnam.
 - [5] D. Landot , Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
 - [6] Dr.BENSABRA, H.Cours de Corrosion et Protection des Métaux ; Université de JIJEL 2016
 - [7] K. Rouibah, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", 2003.
 - [8] S. Bensaada. Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2+Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant $NaCl$, Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra, 2013.
 - [9] ISBN, corrosion et inhibition des puits et collectes , édition technip, Paris, 1981.
 - [10] S .Kherraf, comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur , mémoire de magister, université de Skikda , Algérie , 2008
 - [11] A. Habchi, étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H_2SO_4 20 % , mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie , 2013
 - [12] R .G .Buchhet, A compilation of corrosion petentiels reported for intermetallic phase in alluminum alloys, J,Electrochem .soc, 1995
 - [13] H.H. Uhlig, corrosion and corrosion control, Wiley, New York,1971
 - [14] Saadoune Souhila, 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. Picure
-

- [15] Boukhatem Asma. Aouf Rabiaa, contribution à l'étude des propriétés antioxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *serratia marcescens* , mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef , Algérie, 2016
- [16] K. Chaouche, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse". Université d'Ouargla, 2010.
- [17] N. Madora. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H₂SO₄", Université d'Ouargla 2011
- [18] D. William, Jr. Callister, Science et génie des matériaux, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520
- [19] M. Amine Khenadeki, Étude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de schiff en milieu acide chlorhydrique ,mémoire de magister ,université de Tlemcen, 2013
- [20] Des matériaux (Jean-Paul Bailon).
- [21] Knight Group ,Belgium
- [22] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale , Masson édition, France, 1969
-

CHAPITRE II :
GENERALITE SUR LES
INHIBITEURS DE LA
CORROSION

La corrosion des métaux a un impact économique important, nécessitant des coûts élevés pour la réparation et la maintenance des équipements endommagés. Pour lutter contre ce problème, des méthodes telles que l'application de revêtements protecteurs, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique, l'utilisation d'alliages résistants à la corrosion.

Des recherches continuent d'être menées pour développer de nouvelles méthodes et technologies afin de lutter contre la corrosion, en prenant en compte également les matériaux non métalliques.

- Choix judicieux des matériaux
- Forme adaptée des pièces
- Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits ;
- Utilisation de revêtements (métallique ou par revêtement non métallique)
- Protection électrochimique (La protection cathodique ou anodique)

Dans ce chapitre on essaye présenter quelques notions sur les inhibiteurs de corrosion.

II.1 Définition d'inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu corrosif, réduit la vitesse de corrosion d'un matériau métallique en formant une couche protectrice à sa surface. Cette couche peut être une barrière physique ou chimique qui empêche l'interaction entre le métal et les agents corrosifs présents dans l'environnement.

L'inhibiteur peut agir directement en formant la couche protectrice sur le métal, ou indirectement en modifiant les conditions du milieu corrosif, telles que le pH ou la formation de complexes avec les espèces corrosives [1,2].

Le choix de l'inhibiteur dépend des caractéristiques du matériau métallique et des conditions environnementales. Différents types d'inhibiteurs, tels que les inhibiteurs organiques ou inorganiques, sont utilisés pour protéger le métal contre la corrosion.

Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif [3]. Les inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), les canalisations, l'industrie alimentaire...

➤ Conditions d'utilisations et propriétés

Le choix d'un inhibiteur de corrosion implique l'évaluation de plusieurs critères essentiels liés au cas particulier [4]. Cela nécessite souvent un compromis entre l'idéal, les ressources disponibles et les propriétés techniques des matériaux. Outre sa capacité à réduire la corrosion, la stabilité (thermique et chimique) est une propriété cruciale des inhibiteurs.

Le choix de l'inhibiteur peut être basé sur une plage cible de stabilité, en fonction de son utilisation permanente ou temporaire. Avant d'être sélectionné pour des essais en situation réelle, un inhibiteur doit respecter plusieurs critères, notamment la réduction de la vitesse de corrosion sans affecter les caractéristiques physiques du métal, son efficacité à faible concentration, sa stabilité en présence des autres constituants du milieu corrosif, sa stabilité à différentes températures, son absence d'effet sur la stabilité d'autres espèces présentes, sa conformité aux normes de toxicité et son rapport performance-coût favorable.

II. 2. Nature de l'inhibiteur

II. 2.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont de plus en plus préférés aux inhibiteurs inorganiques en raison de leur faible toxicité [5,6]. Ils sont généralement dérivés de sous-produits de l'industrie pétrolière et contiennent des atomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore qui agissent comme centres actifs pour se fixer sur les métaux et prévenir la corrosion. Cependant, l'utilisation d'inhibiteurs organiques peut être limitée par leur instabilité thermique, ce qui réduit leur efficacité à des températures élevées. Des recherches sont en cours pour développer des inhibiteurs organiques plus stables à chaud afin d'étendre leur utilisation dans des environnements à températures élevées [7].

II.2.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont principalement utilisées en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, pour inhiber la corrosion. Leur effet inhibiteur est dû aux produits de dissociation, notamment les anions et les cations. Parmi les cations inhibiteurs, le Ca^{2+} et le Zn^{2+} sont couramment utilisés, formant des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle. Les anions inhibiteurs les plus importants sont les oxoanions de type XO_n^- , tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates. Des molécules organiques contenant du soufre (mercaptans, sulfures,

thiazoles) ou du phosphore (phosphorates) peuvent également être utilisées comme inhibiteurs. Cependant, l'utilisation de ces produits peut être limitée par leur stabilité thermique. De nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} , etc.) ont été développés comme inhibiteurs de corrosion efficaces et non toxiques [8].

II.2.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion ne suivent pas un mode d'action unique, mais plutôt un ensemble de mécanismes qui dépendent du système de corrosion dans lequel ils sont utilisés. Ces mécanismes comprennent la formation de films protecteurs, la modification de la cinétique des réactions de corrosion, l'adsorption sélective et l'inhibition des réactions cathodiques. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interagir avec la surface métallique et la solution corrosive de différentes manières, ce qui entraîne une protection contre la corrosion. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend des caractéristiques spécifiques du métal, de la solution corrosive et des exigences de protection contre la corrosion.

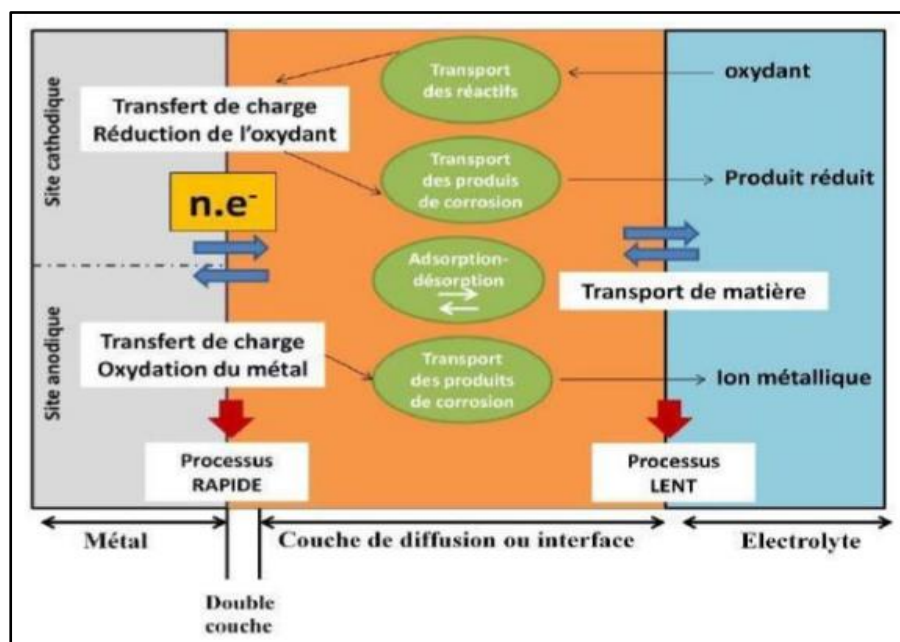


Figure II.1 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

II. 3. Classification des inhibiteurs de corrosion

De manière générale, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est l'un ou plus de ces trois sites ci-dessous [9] :

- ❖ L'inhibiteur est adsorbé sur la surface du métal, formant une couche protectrice qui inhibe la corrosion, ou par une attraction électrostatique entre les groupes fonctionnels polaires des molécules de l'inhibiteur et la surface métallique.
- ❖ L'inhibiteur oxyde les atomes métalliques à la surface, formant ainsi une couche d'oxyde qui protège le métal par passivation.
- ❖ L'inhibiteur réagit avec une espèce corrosive dans le milieu agressif, formant ainsi un complexe, ce qui diminue le pouvoir oxydant de l'électrolyte.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon trois critères suivants :

- ❖ Selon la réaction partielle.
- ❖ Selon le mécanisme réactionnel.
- ❖ Selon le domaine d'application.

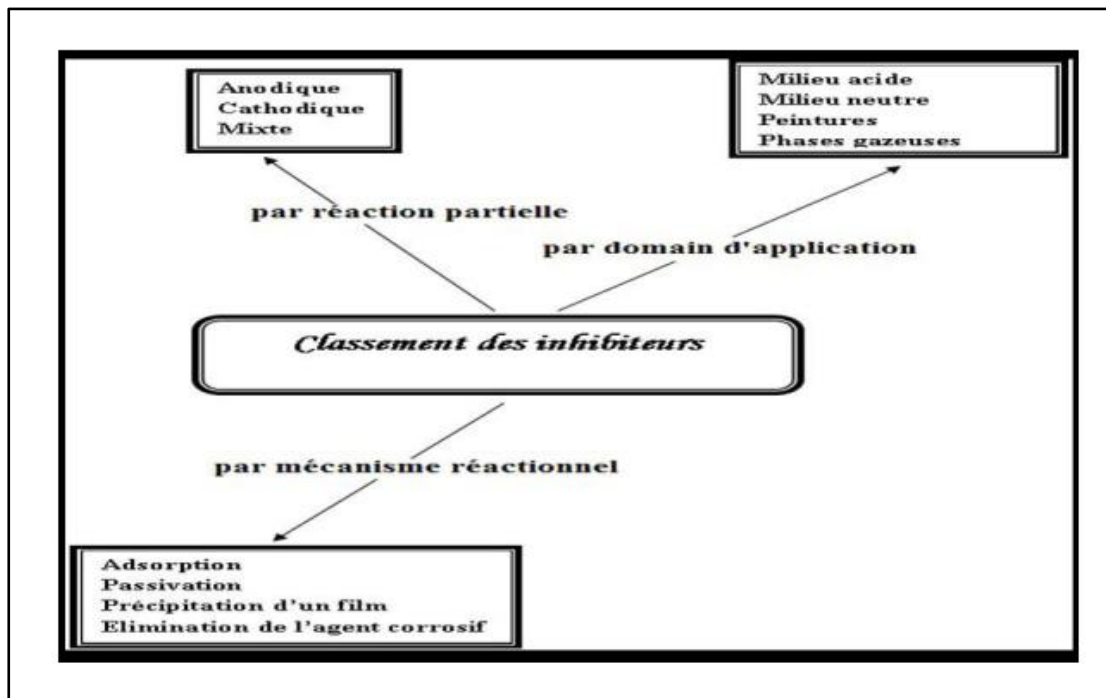


Figure II-2. Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.3.1. Classification selon la réaction partielle

➤ Inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques sont des substances inorganiques qui agissent en ralentissant la réaction anodique partielle et favorisent la passivation de la surface métallique. Ils réagissent avec les produits de corrosion pour former un film cohésif et insoluble, créant ainsi une barrière protectrice sur la surface métallique. L'adsorption joue un rôle essentiel dans l'action des inhibiteurs anodiques en permettant leur fixation

directe sur la surface métallique et leur interaction avec les réactions électrochimiques. En résumé, les inhibiteurs anodiques agissent par le biais de la passivation, la formation d'un film protecteur, et l'adsorption pour prévenir la corrosion de la surface métallique [10,11].

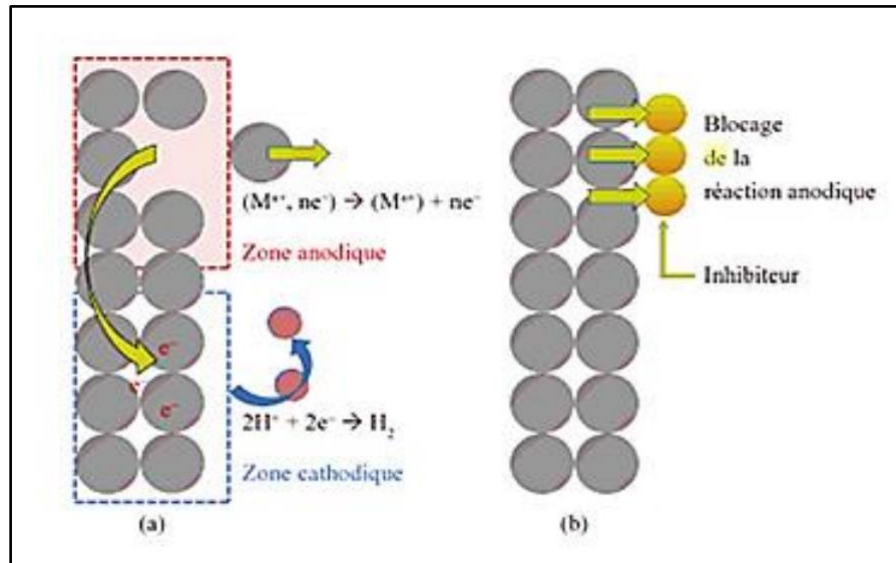


Figure II.3. Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

➤ Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques sont des composés inorganiques contenant des ions métalliques utilisés pour prévenir la réaction cathodique lors du processus de corrosion des métaux. Ils agissent en produisant des composés insolubles grâce à des réactions chimiques avec l'alcalinité du milieu corrosif. Ces composés insolubles se précipitent sélectivement sur les sites cathodiques, limitant ainsi la réaction cathodique.

De plus, les inhibiteurs cathodiques forment une couche compacte et adhérente sur la surface métallique par adsorption. Cette couche inhibitrice augmente l'impédance de la surface métallique, restreignant la diffusion des espèces réductibles nécessaires à la réaction cathodique de corrosion. Par conséquent, les inhibiteurs cathodiques entraînent une inhibition cathodique élevée, réduisant significativement la vitesse de corrosion du métal.

Il convient de souligner que les inhibiteurs cathodiques peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres méthodes de protection contre la corrosion, telles que les revêtements protecteurs ou la protection cathodique par courant imposé. Leur utilisation est particulièrement avantageuse dans les environnements corrosifs où d'autres méthodes de protection sont inefficaces ou impraticables [10,11].

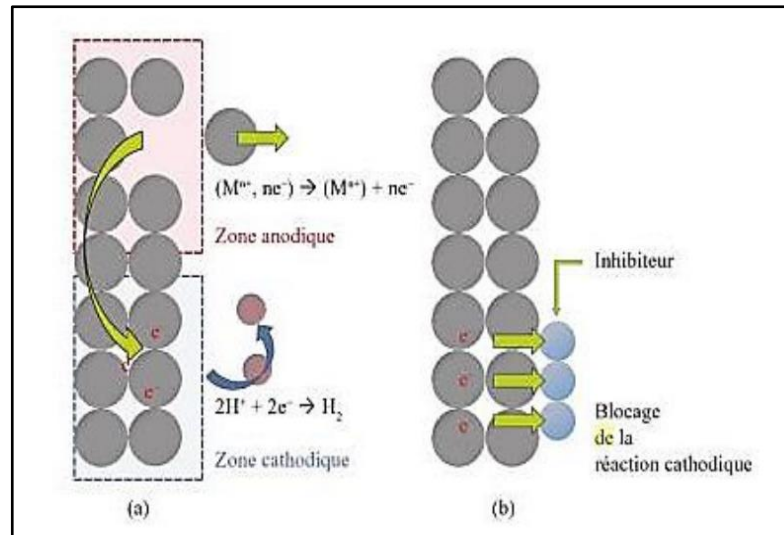


Figure II.4. Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

➤ Inhibiteurs mixte :

Les inhibiteurs organiques, y compris les extraits de plantes, sont généralement des inhibiteurs mixtes de la corrosion. Ils agissent simultanément sur les surfaces anodiques et cathodiques, ce qui entraîne une diminution de la vitesse des réactions partielles de corrosion. Cependant, ils ont un effet minimal sur le potentiel de corrosion global. Ainsi, lorsqu'un inhibiteur mixte est utilisé, le potentiel de corrosion ne diffère pas significativement du potentiel sans inhibiteur, conformément à la théorie. Cela suggère que les inhibiteurs mixtes n'altèrent pas fondamentalement la réaction de corrosion, mais plutôt qu'ils interfèrent avec les réactions chimiques spécifiques impliquées dans la corrosion sans perturber le processus global de corrosion [12].

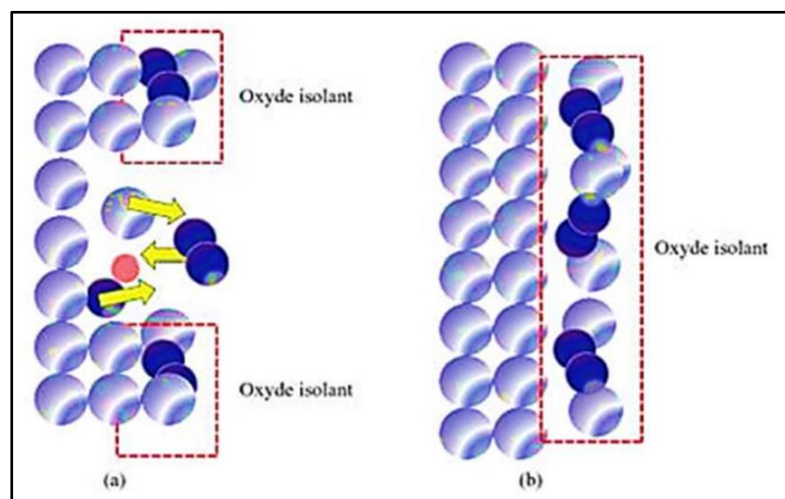


Figure II.5. Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.

II.3.2 : Classification selon le mécanisme réactionnel

➤ Inhibition de corrosion par adsorption :

La chimisorption est un processus d'adsorption dans lequel une molécule inhibitrice se lie chimiquement à la surface du métal en tant que donneur d'électrons, tandis que le métal agit en tant qu'accepteur d'électrons. Cette interaction renforce la liaison entre l'inhibiteur et le métal, formant ainsi une couche protectrice qui ralentit la corrosion. Les inhibiteurs organiques agissent principalement par adsorption, empêchant ainsi l'action corrosive des agents agressifs en se fixant sur la surface métallique. Cependant, l'efficacité des inhibiteurs peut diminuer avec le temps et dépend des conditions environnementales et des propriétés du métal [13].

➤ Inhibition de corrosion par précipitation :

Certains inhibiteurs de corrosion provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface métallique et bloquent partiellement la dissolution anodique [14].

Les inhibiteurs agissent en formant des barrières physiques qui empêchent l'oxygène de réagir avec le métal et limitent la dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte. Ces inhibiteurs sont généralement des sels d'acide faible et de base forte tels que les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [15].

➤ Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif :

Le paragraphe décrit l'utilisation de l'inhibition chimique dans les systèmes fermés, tels que les circuits d'eau chaude des centrales thermiques, pour prévenir la corrosion. L'ajout de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) à l'eau dégazée et dé-ionisée réduit les niveaux d'oxygène dissous, ce qui empêche la corrosion des métaux présents dans le système. Le sulfite de sodium et l'hydrazine agissent comme des agents réducteurs, réagissant avec l'oxygène pour le neutraliser. Cependant, il est important de manipuler ces produits chimiques avec précaution en raison de leur toxicité, en respectant les mesures de sécurité appropriées [15].

II.3.3. Classification selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en fonction de leur utilisation dans des milieux aqueux, gazeux ou organiques. Dans les milieux aqueux, leur choix dépend du pH. Les inhibiteurs acides sont utilisés dans les milieux aqueux acides ($\text{pH} <$

7), les inhibiteurs alcalins dans les milieux aqueux alcalins ($\text{pH} > 7$) et les inhibiteurs neutres dans les milieux aqueux proches d'un pH de 7. Pour les milieux gazeux, il existe des inhibiteurs spécifiques adaptés aux gaz corrosifs tels que l'oxygène, le dioxyde de soufre, le chlorure d'hydrogène, etc. Dans les milieux organiques, on trouve des inhibiteurs de corrosion pour les peintures, les lubrifiants et l'essence, qui sont utilisés pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion dans des environnements organiques spécifiques. Le choix de l'inhibiteur de corrosion approprié dépend du milieu dans lequel il sera utilisé et des conditions particulières de corrosion auxquelles les matériaux seront exposés.

➤ Inhibition en milieu acide :

Les inhibiteurs organiques sont largement utilisés en milieu acide pour prévenir la corrosion de l'acier lors des opérations de décapage ou de détartrage. Leur efficacité repose sur leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques, formant une couche protectrice qui bloque les sites électro-actifs. Ces inhibiteurs organiques possèdent des groupes fonctionnels tels que des amines, des amides, des phosphonates, des thiols, des imidazolines, etc., qui sont responsables de leur capacité d'adsorption. La partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse de ces inhibiteurs facilite leur attraction et leur fixation sur la surface de l'acier, empêchant ainsi l'attaque chimique par l'acide. En résumé, les inhibiteurs organiques en milieu acide agissent en formant une couche protectrice adsorbée sur l'acier, bloquant les réactions électrochimiques responsables de la corrosion [16].

➤ Inhibition en milieu neutre :

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin sont utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement en réduisant la corrosion. La corrosion en milieu neutre est causée par l'attaque de l'oxygène dissous, mais elle peut être ralentie en diminuant le transfert d'oxygène vers la surface métallique. Cela réduit la réduction cathodique. La passivation du métal et l'adsorption de molécules sont d'autres méthodes pour diminuer la corrosion. L'inhibition par précipitation crée des films protecteurs qui bloquent les espèces électro-actives vers les sites cathodiques. Les inhibiteurs oxydants et les agents tampons favorisent la formation de composés peu solubles, tels que les oxydes et les hydroxydes, ce qui protège l'acier et les autres métaux dans les systèmes de refroidissement [16].

➤ Inhibition en phase gazeuse :

Ces inhibiteurs sont appliqués pour une protection temporaire des pièces métalliques durant leur transport et stockage. Exemples de telles pièces métalliques sont les machines et les pièces électroniques pour les applications en phase gazeuse, des composés organiques avec des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés [17].

➤ Inhibiteurs pour le milieu organique :

Les inhibiteurs organiques sont couramment utilisés dans les peintures, les lubrifiants pour moteurs et l'essence. L'application de peinture se fait généralement en deux étapes : la couche primaire suivie de la finition. Une couche d'apprêt est appliquée avant la peinture primaire pour servir de liant. L'interface entre la peinture et la surface métallique forme une interphase avec des propriétés spécifiques telles que la diffusion entre les phases et les réactions chimiques. Pour renforcer la stabilité et la résistance de cette interface, il est efficace d'intégrer une région interphase spécialisée. Cette région peut être conçue pour améliorer l'adhérence, la résistance à la corrosion et la durabilité de la peinture, grâce à l'incorporation d'inhibiteurs. En somme, l'ajout d'inhibiteurs et l'intégration d'une région interphase spécialisée dans les peintures contribuent à améliorer la protection contre la corrosion et les performances globales du système peinture/surface métallique [18].

➤ Inhibiteurs naturels de corrosion :

Les inhibiteurs naturels sont des composés organiques extraits de plantes qui agissent comme des inhibiteurs en se fixant sur les surfaces métalliques par adsorption. Cette adsorption empêche l'action des milieux agressifs en formant une couche protectrice sur la surface métallique. Les inhibiteurs naturels présentent une fonction active qui favorise leur fixation, tandis que d'autres parties polaires peuvent également être adsorbées. En raison de leur origine naturelle, ces inhibiteurs ne nécessitent pas de purification ou de prétraitements supplémentaires et sont considérés comme respectueux de l'environnement, tout en étant non toxiques [18].

II.4. Domaines d'application

Les inhibiteurs sont largement utilisés dans divers domaines tels que le traitement des eaux, l'industrie pétrolière et l'industrie des peintures sur métaux pour prévenir la corrosion des surfaces métalliques. Dans le traitement des eaux, ils forment une couche protectrice qui empêche la corrosion des équipements et des tuyauteries. Dans l'industrie pétrolière, ils protègent les équipements et les pipelines contre la

corrosion causée par les environnements corrosifs et les produits chimiques agressifs présents dans le pétrole. Dans l'industrie des peintures sur métaux, ils sont utilisés comme additifs pour former une barrière protectrice entre la surface métallique et l'environnement, empêchant ainsi la corrosion et la dégradation. Ces applications traditionnelles ne sont pas exhaustives, car les inhibiteurs peuvent également être utilisés dans d'autres industries où la protection contre la corrosion est essentielle pour assurer la durabilité des structures métalliques [19].

II. 5. Phénomène d'adsorption

II.5.1. Définition

L'adsorption est un processus dans lequel des molécules se lient à la surface d'un solide, formant un film ou une couche. L'absorption, en revanche, implique la pénétration des molécules à l'intérieur de la masse d'un matériau. L'adsorption est principalement due aux forces intermoléculaires, tandis que l'absorption résulte souvent d'interactions chimiques. L'adsorbât est le corps qui s'adsorbe à la surface, tandis que le substrat ou l'adsorbant est le support sur lequel se produit l'adsorption. [5].

II. 5.2. Types d'adsorption

L'adsorption est un processus de fixation de molécules ou d'ions à la surface d'un matériau solide. Dans la liaison inhibiteur/surface métallique, deux types d'adsorption prédominent : la physisorption et l'adsorption chimique. La physisorption est une interaction faible basée sur les forces de Van der Waals, les interactions dipôle-dipôle et les forces de London. Elle est réversible et dépend des conditions environnementales. En revanche, l'adsorption chimique est une interaction plus forte où les liaisons chimiques des molécules adsorbées et de la surface métallique sont modifiées. Elle peut se produire par formation de liaisons covalentes, échange ionique ou coordination. La nature du métal, sa charge, la formule chimique des composés organiques et le type d'électrolyte influencent les types d'adsorption observés. La distinction entre la physisorption et l'adsorption chimique peut être floue, et les deux peuvent coexister [20].

L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.5.

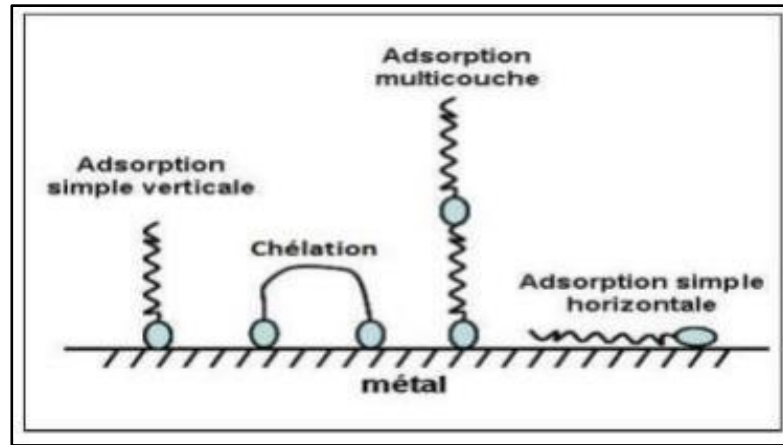


Figure II.6: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

➤ Adsorption physique :

Les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques entre une espèce inhibitrice et la surface métallique chargée jouent un rôle essentiel dans l'inhibition de la corrosion. Les forces de Van der Waals résultent des fluctuations des charges électroniques et créent une attraction entre l'inhibiteur et la surface métallique. Les forces électrostatiques sont dues aux charges électriques présentes dans l'inhibiteur et la surface métallique, et elles peuvent modifier les réactions électrochimiques liées à la corrosion. Le potentiel de corrosion du métal, par rapport à son potentiel de charge nulle, définit sa charge électrique. L'inhibiteur peut influencer cette charge en adsorbant sur la surface métallique, modifiant ainsi les réactions électrochimiques ou en bloquant l'accès des espèces corrosives. Ces interactions électrostatiques contribuent à prévenir la corrosion [21].

Si $E_{corr} = E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

➤ chimisorption :

La chimisorption, qui est la formation de liaisons chimiques stables entre la molécule inhibitrice et la surface métallique, est en effet plus fréquente que la physisorption, qui est une simple interaction physique entre la molécule et la surface. La chimisorption conduit à une plus grande efficacité de l'inhibiteur, car les liaisons chimiques formées sont plus solides et plus durables [22].

Dans le processus de chimisorption, il peut y avoir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice. Ce transfert d'électrons peut se produire de deux manières : la molécule donneur transfère des électrons au métal accepteur, ou le métal donneur transfère des électrons à la molécule accepteur [22].

La présence d'électrons libres, comme ceux présents dans les systèmes d'électrons π , favorise le transfert électronique et donc la chimisorption. C'est pourquoi les molécules organiques contenant des liaisons insaturées, telles que les doubles liaisons carbone-carbone, peuvent être plus efficaces comme inhibiteurs dans des milieux acides.

De plus, l'électronégativité des atomes fonctionnels dans une série de molécules organiques joue un rôle dans l'adsorption. L'adsorption augmente lorsque l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue. Par exemple, dans l'ordre $O < N < S < Se < P$, l'adsorption augmente à mesure que l'on passe d'un atome d'oxygène à un atome de phosphore [23,24].

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs ont généralement une partie non polaire, hydrophobe et volumineuse, composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi qu'une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercaptan), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphate), etc. La partie polaire se lie à la surface métallique par le biais de son groupement fonctionnel, tandis que la partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

Tableau.II.1. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Nature des interactions</i>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals)
<i>Quantité adsorbée</i>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<i>Caractère de la surface</i>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Caractéristique du phénomène</i>	Spécifique	Non spécifique
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Ne dépasse pas 50 kJ mol ⁻¹	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹
<i>Vitesse d'adsorption</i>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<i>Réversibilité du phénomène</i>	Limitée	Très marquée
<i>Mobilité des espèces Adsorbées</i>	Limitée	Très grande
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

II.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Effectivement, en chimie et en physique des surfaces, il existe plusieurs types d'isothermes qui décrivent la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur. Parmi les isothermes classiques, les deux plus couramment utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Temkin. Voici une description de ces deux isothermes :

➤ Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est basée sur l'hypothèse que la surface d'adsorption est homogène et que les sites d'adsorption sont indépendants les uns des autres. Elle suppose également qu'il y a une interaction entre les molécules adsorbées, ce qui limite la formation d'une monocouche. L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation suivante

$$\theta = \frac{(K \times C)}{1 + (K \times C)} \quad \text{Eq (II. 1)}$$

Où θ représente la fraction de sites d'adsorption occupés, C'est la concentration en inhibiteur, et K est la constante d'adsorption.

➤ Temkin :

L'isotherme de Temkin est basée sur l'idée que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface. Elle tient compte de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé en utilisant un terme logarithmique. L'isotherme de Temkin est décrite par l'équation suivante

$$\theta = \left(\frac{RT}{b}\right) \times \ln(A \times C) \quad \text{Eq (II. 2)}$$

Où θ représente la fraction de sites d'adsorption occupés, C'est la concentration en inhibiteur, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, A est le facteur d'adsorption, et b est le coefficient d'adsorption.

Il convient de noter que ces deux isothermes sont des modèles simplifiés et qu'ils ne représentent pas tous les systèmes d'adsorption. D'autres types d'isothermes, tels que l'isotherme de Freundlich, BET (Brunauer – Emmett – Teller), ou encore Dubinin-Radushkevich, sont également utilisés pour décrire des situations spécifiques d'adsorption en fonction de la concentration en inhibiteur [25].

➤ Isotherme de Freundlich :

Freundlich a posé une équation de la forme logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\ln(\theta) = \ln(K) + n \ln(C_{inh}) \quad \text{Eq (II. 3)}$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

n : intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme ; [26]

$2 < n < 10$ l'adsorption est importante.

$0,5 < n < 2$ l'adsorption est faible.

$n < 0,5$ l'adsorption est très difficile.

En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement et on a :

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{ads}H_0 - \alpha \ln \theta \quad \text{Eq (II. 4)}$$

α : constante

θ : taux de recouvrement de la surface du solide.

$\Delta_{ads}H$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

$\Delta_{ads}H_0$: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand θ tend vers zéro.

Cependant, l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich (ou de type Langmuir) ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interaction aux interfaces liquide solide faisant intervenir aussi des interactions latérales.

➤ Isotherme de Frumkin

Frumkin [27] a étudié pour la première fois l'influence exercée par les corps tensioactifs sur la structure de la double couche électrique et sur l'allure des courbes électro capillaires. L'électrode considérée dans ce cas est une électrode en mercure.

Un principe important de la théorie de Frumkin a trait au choix de l'isotherme d'adsorption. Frumkin s'inspire de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de tout corps organique obéit à l'équation de Langmuir. Cette équation ainsi que l'équation fondamentale de l'électrocapillarité (Eq I.5):

$$d\sigma = -d - RT\Gamma \ln C = -d - RT\Gamma_{\infty} \ln C \quad \text{Eq (II. 5)}$$

Font ressortir que l'abaissement de la tension superficielle σ sous l'effet de l'adsorption du corps organique, à un potentiel E donné est égal à :

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \ln(1 - \theta) \quad Eq (II. 6)$$

Où :

q : charge à l'interface mercure – solution

ϕ : Différence du potentiel E et du potentiel Em.c.é correspondant au maximum de la courbe électro capillaire ($\phi = E - E_{m.c.é}$)

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de l'électrolyte

Γ_{∞} : Adsorption limite correspondant à $C \rightarrow \infty$

Frumkin a *introduit* un terme additionnel $RT\Gamma_{\infty} a\theta^2$ qui fait entrer l'interaction entre les molécules adsorbées du corps organique.

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} [\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \quad Eq (II. 7)$$

Ou a est la constante d'interaction par attraction ou répulsion.

En résolvant les équations ci-dessus Eq (1.10), Eq (1.11) et Eq (1.12), après en avoir éliminé E, on trouve une isotherme nouvelle :

$$KC_{inh} = \frac{\theta e^{-2a\theta}}{1 - \theta} \quad Eq (II. 8)$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

$a > 0$: cela indique que il y a une répulsion entre les molécules adsorbantes et le métal ;

$a < 0$: cela indique que il y a une attraction entre les molécules adsorbantes et le métal.

Sous le nom d'isotherme de Frumkin. Cette équation qui à l'origine a été trouvée pour une électrode de mercure, s'est étendue par la suite à toutes les électrodes métalliques.

Le tableau II.1 présente une synthèse bibliographique sur les différentes isothermes utilisées dans différentes études, le modèle de Langmuir est le plus adapté par rapport aux autres différents modèles. Nous remarquons aussi que le coefficient d'adsorption K varie avec la variation de la température d'essai, le milieu étudié et le type d'inhibiteur qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger (Tab.I.2).

Tableau II.2 : Synthèse bibliographique sur les isothermes d'adsorption.

Référence	L'inhibiteur	Milieu étudié	Le modèle d'adsorption	T (°C)	Paramètres	
					Coefficient d'adsorption K	Autre coefficient
(Badiea et Kikkeri, 2008)	Sodium Benzoate	Eau industriel	Freundlich	30 à 80	97-114,9 l/mol	—
(Joseph et Vincent, 2012)	Extrait de Vernonia amygdalina	H ₂ SO ₄ 0.2 M	Frumkin	30 à 50	5 à 4 x10 ⁻⁵ l/mg	a =3,23 à 3,52
(Ormellese, <i>etal.</i> , 2010)	Sodium Benzoate	NaCl 0.1M	Temkin	25	4,7 10 ⁵ l/mol	a=-14,278
(Azooz, 2016)	EDTA	0.5 MHCl		30 à 60	3.9 à 5.1 x10 ⁴ l/mol	a= -1,84 à -2,64
(Muthukrishnan, <i>et al.</i> , 2013)	Extrait de Hyptis suaveolens leaf	H ₂ SO ₄ 1M	Langmuir	35 à 55	14,4 à 4,6 l/mg	—
(Messaoudi, 2014)	Extrait decaféine	NaCl 3,5 %		20	3,02 10 ³ l/mol	—
(Verma et Khan, 2015)	Feuilles Kalanchoe pinnata	HCL 0.5M		25-55	2.05 à 6.66 l/mol	—
(Ating, <i>et al.</i> , 2010)	Extrait d'ananas	HCL 1M		30 à 60	0,029 à 0,142 l/mg	—
(Ichchou, 2011)	dérivé de lathiourée	HCL 1M		25	3,07 10 ⁻⁵ l/mol	—
(Zohdy, 2015)	EDTA	HCl 0,5M		25-60	0,94 à 1,85x10 ⁴ l/mol	—

Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

II.7.Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont couramment utilisés à des fins industrielles. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans de telles conditions dépend du système de corrosion en jeu, notamment de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Dans le cas de l'inhibition en milieu acide, trois principales classes de composés sont utilisées : les composés azotés, qui contiennent un centre actif azoté, tels que les amines ; les composés soufrés, qui contiennent un centre actif soufré ; et les alcools acétyléniques. Ces classes de composés sont spécifiquement choisies pour leur efficacité dans la prévention de la corrosion en milieu acide.

Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau I.3 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu (tab.II.3)

Tableau II.3. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composé	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[28]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[29]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[30,31]
	Dérivés du bipyrazole	[32,33]
	Oxadiazoles	[34]
	Dérivés de la quinoléine	[34,35]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[36]
	Dérivés de la pyridine	[37]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[30,38]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[16,30]
	Thiadiazole et ses dérivés	[15,39]
Oxygénés	Lactones	[40]
	Acides carboxyliques (succinique,β indolacétique,...)	[33,41]

Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés organiques :

L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC) (Fig.II.7) a été testé par **Said BOUKERCHE *et al***, pour sa capacité à supprimer la corrosion sur l'acier doux XC38 en mesurant ses effets par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), perte de poids (WL) et polarisation potentiodynamique (PDP). En utilisant des tests de perte de poids et de polarisation potentiodynamique, l'efficacité d'inhibition de corrosion (IE) du DHATSC pour le MS XC38 dans une solution d'HCl 1,0 M a été calculée. Les données ont montré que le DHATSC était hautement inhibiteur, avec une efficacité croissante à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmentait. Dans l'HCl 1 M, les courbes PDP ont montré que le DHATSC était un inhibiteur de type mixte. En plus des résultats de l'EIS, l'adsorption du DHATSC a également été validée en analysant les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) de la surface du MS XC38. À température ambiante, l'efficacité d'inhibition de corrosion la plus remarquable, déterminée par la perte de poids, était de 78 % ; cependant, la méthode PDP a obtenu 94 % à une concentration de 200 ppm. Avec une énergie libre standard (G_{ads}) de $-6,90 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour l'étape d'adsorption, l'isotherme de Langmuir offrait la description la plus précise de l'adsorption du DHATSC. L'inhibiteur a une structure nanocristalline, mesurée par diffraction des rayons X (XRD), avec une taille de cristallite moyenne (D) de 56,11 nm. Les analyses par microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont confirmé l'analyse de surface de l'acier doux. Les calculs théoriques étaient généralement en accord avec les résultats expérimentaux à un degré élevé [42].

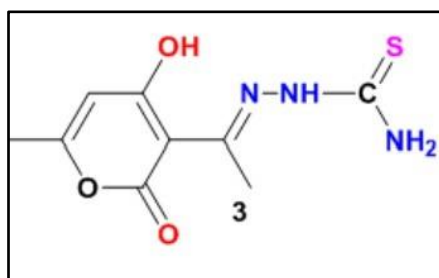


Figure II.7. Structure chimique du (DHATSC).

Hana Ferkous *et al*, Le 2-(2-méthoxybenzylidène) hydrazine-1-carbothioamide (MBHCA) (Fig.II.8), une base de schiff, est testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans un acide chlorhydrique (1M). L'effet de l'addition de ce composé sur le comportement du métal est suivi à l'aide de tests de polarisation potentiodynamique

et d'une méthode gravimétrique. Les résultats montrent la réduction significative de la vitesse de corrosion de l'acier avec l'augmentation de la concentration de la base de schiff ; l'efficacité d'inhibition du MBHCA atteint une valeur maximale de 97,9 % à 200 ppm. Les mesures de polarisation révèlent que la présence de MBHCA diminue le courant et déplace considérablement le potentiel de corrosion vers des valeurs plus élevées indiquant que cette base de schiff agit comme un inhibiteur mixte à prédominance cathodique. [50]

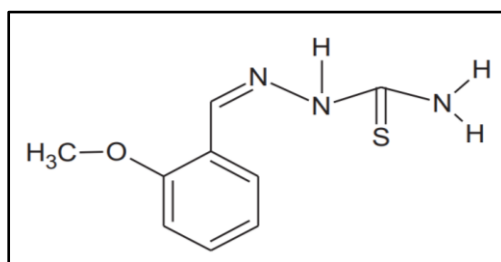


Figure II.8. Structure chimique du (MBHCA).

Boulechfar *et al.*, [44]. Synthétisent le 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC), une base de Schiff sans danger pour l'environnement, et le testent pour la première fois comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone XC38 dans un environnement acide. Les propriétés anticorrosion de ce composé sont évaluées à l'aide de techniques électrochimiques, analytiques et de caractérisation (fig.II.9). À 293 K et à une concentration de FSC de 500 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de FSC, atteignant un maximum d'environ 91,5 %. En outre, une augmentation de la température de 303 à 323 K a augmenté la vitesse de corrosion, très probablement en raison de la désorption de l'agent inhibiteur de la surface de l'acier. L'examen de la surface métallique au microscope électronique à balayage (MEB) et par fluorescence X (XRF) a révélé que la présence de FSC entraîne le développement d'une couche protectrice. Nous avons également découvert que cette base de Schiff (inhibiteur) est un type mixte d'inhibiteur (anodique/cathodique).

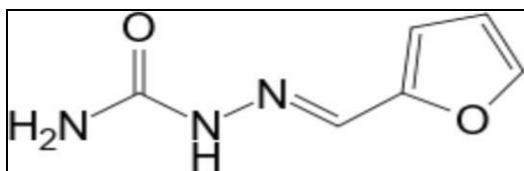


Figure II.9. Structure moléculaire du FSC.

Bhawna Chugh *et al.*, ont étudié l'inhibition rentable de la corrosion de l'acier doux à l'aide de matériaux respectueux de l'environnement est un sujet hautement prioritaire pour les industries de nos jours. Par conséquent, dans ce travail, une série de

N-(benzo[d]thiazol-2-yl)-1-phényléthan-1-imines [N-(benzo[d] thiazole-2-yl)-1-phényléthan-1-imine (BTPEI), N -(benzo[d] thiazole-2-yl)-1-(3-chlorophényl)éthan-1-imine (BTCPEI),N-(benzo[d]thiazole-2-yl)-1-(m- tolyl) éthan-1-imine(BTTEI), et N-(benzo[d]thiazole-2-ylimino)éthyl)aniline(BTPIA) pour la protection de l'acier doux dans du HCL1M ont été explorées en adoptant des méthodes telles que l'analyse gravimétrique, les isothermes d'adsorption et des méthodes électrochimiques, par exemple la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation .

potentiodynamique. Les résultats expérimentaux ont confirmé que tous les inhibiteurs se sont avérés très efficace pour lutter contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Les paramètres thermodynamique et d'activations déterminées ont été utilisés pour fournir une meilleure compréhension du mécanisme de l'activité inhibitrice. [45]

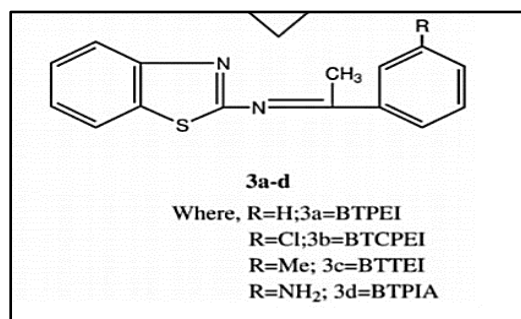


Figure II.9. Structure moléculaire de la série des inhibiteurs utilisés.

Mohcine Missioui et all, ont synthétisé un nouvelle composé, nommé éthyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinixalin-1-yl) acétate (EMOqA)a été synthétisé avec succès et caractérisé en utilisant la RMN¹ H, la RMN¹³ C et la spectroscopie FTIR. La cristallographie monocristalline aux rayons Xa été utilisée pour établir la structure moléculaire et cristalline d'EMOqA, et CrystalExplorea été utilisé pour effectuer des analyses de surface de Hirshfeld (HS). Ses performances d'inhibition pour l'acier doux (MS) en milieu acide 1M HCL ont été étudiées en utilisant une combinaison de méthodes expérimentales et informatiques.

Les techniques électrochimiques ont été réalisées par une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des mesures de courbes de polarisation (PC). L'EMOqA présente une efficacité élevée d'inhibition de la corrosion de 90,9 % avec 1 mM à 298 K. L'adsorption d'EMOqA sur la surface de l'acier doux a suivi l'isotherme de Langmuir. La mesure des courbes de polarisation illustre le comportement de type mixte d'EMOqA. Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les

simulations de dynamique moléculaire (MD) d'EMOqA ont été utilisés pour mieux comprendre les impacts structuraux et électroniques sur les capacités anticorrosion. [46]

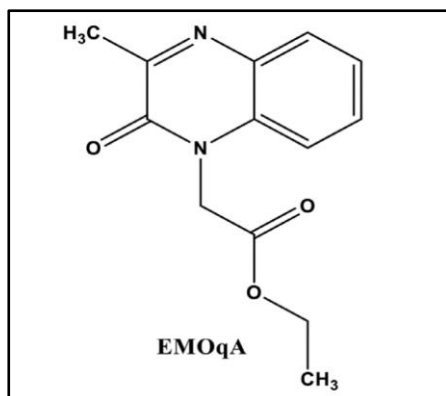


Figure II.10. Structure moléculaire de (EMOqA).

Bhawna chugh et all, ont étudié l'avènement des molécules organiques en tant qu'inhibiteurs dans le domaine de la surveillance de la corrosion a connu une expansion exponentielle au cours des dernières années, ce qui a élargi les possibilités d'innovation dans les polymères en tant qu'inhibiteurs potentiels de la corrosion. La recherche actuelle s'est concentrée sur le développement d'un fragment benzothiazole fonctionnalisé à l'azométhine contenant quatre résines phénol-formaldéhyde désignées PF1, PF2, PF3, et PF4 ; dans le butte de lutter contre les dégradations imminentes due à la corrosion des aciers bas carbone en milieu acide corrosif. Le présent travail comprend des techniques gravimétriques et électrochimiques empiriques pour analyser l'inhibition de la corrosion comportement des résines développées, suivi d'une caractérisation de surface ultérieure utilisant différentes procédures analytiques.

Ses performances anticorrosion ont été trouvées dans l'ordre : PF4 > PF2 > PF1 > PF3, établi à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux. [47]

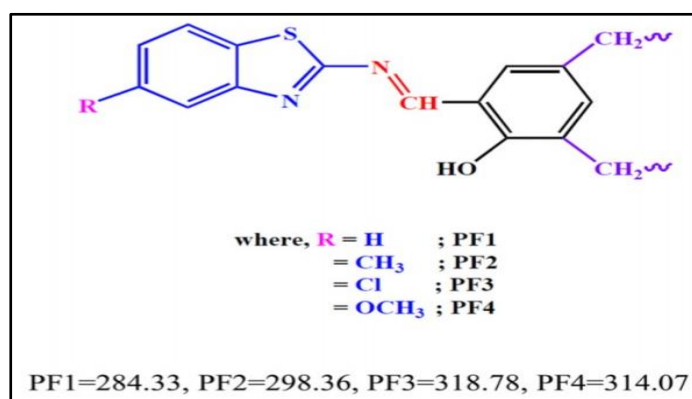


Figure II.11. Structure moléculaire de l'azométhine.

Ashish Kumar Singh et all, cette étude présente la synthèse d'inhibiteurs de corrosion bénins pour l'environnement, dérivés de l'hydroxy acétophénone, à savoir le N' - (1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) acétohydrazide (ATOH), le N'- (1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) benzohydrazide (BZOH), 2-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazine-1-carbothioamide (TSCOH) et N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazinecarbothiohydrazide (TCBOH) et étude complète de leur capacité de protection contre la corrosion du MS en milieu HCL 1M. Une variété de techniques expérimentales électrochimiques, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique couplées à différentes techniques microscopiques, à savoir la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la spectroscopie photoélectronique à rayon X ont été utilisées pour évaluer le comportement de résistance à la corrosion des inhibiteurs. [48]

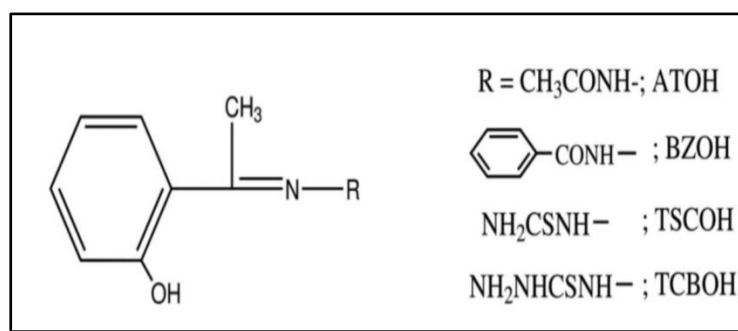


Figure II.12. Structure moléculaire des dérivés de l'hydroxy acétophénone.

T.Ghailane et all, ont étudié l'effet de nouveaux composé hétérocyclique, à savoir 2-aryl-benzothiazin-3-one (P1) et 3-aryl-benzothiazin-2-one (P2) sur la corrosion de l'acier doux dans 1M HCLa été étudié à l'aide de mesures électrochimiques. Les résultats ont indiqué que l'efficacité de l'inhibition dépend de la concentration et de la structure moléculaire des composés étudiés. On constate également que l'inhibition de P1est supérieure à P2. L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition de corrosion a été étudié à l'aide des calculs DFT. Les paramètres structuraux et électroniques ont été calculés et discutés. Les résultats obtenus montrent que les études expérimentales et théoriques concordent bien et confirment que P1est le meilleur inhibiteur. [49]

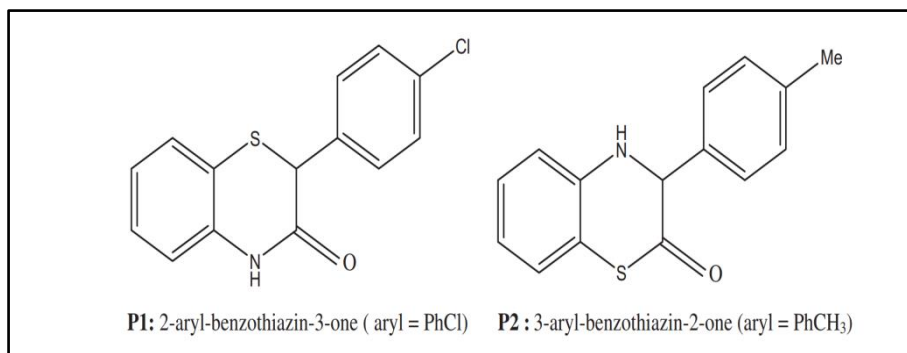


Figure II.13. Structure moléculaire du P1 et P2.

Esseddik Elqars et all, ont été préparées à partir de (R)-carvone 1 dans une procédure en deux étapes. Tout d'abord, la (R)-carvone a été traitée avec de l'O-méthoxy-benzaldoxime via une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire. La mono-isoxazoline 2 résultante a ensuite été transformée en bis-isoxazoline (3), suivi d'une étude d'optimisation du rendement en faisant varier le nombre d'équivalent d'O-méthoxy-benzaldoxime. Les structures de mono-et bis-isoxazoline (3) nouvellement synthétisées ont été entièrement identifiées sur la base de leurs données spectrales HRMS et RMN. Le composé bis-isoxazoline a été utilisé pour évaluer l'effet anticorrosion. Les propriétés inhibitrices de la bis-isoxazoline-carvone (3) ont été évaluées à l'aide de diverses méthodes, notamment la perte de poids (WI), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP), l'analyse de la morphologie de surface (SEM), les calculs de chimie quantique (DFT) et simulation de Monte Carlo (MC), les résultats de (PDP) montrent que le composé (3), qui est un inhibiteur de type mixte [50].

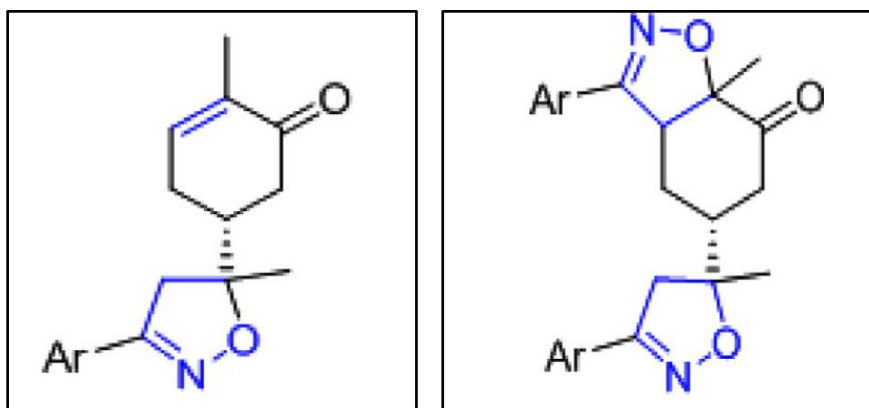


Figure II.14. Structure moléculaire de mono-et bis-isoxazoline (3).

A.Thoume et al, ont été étudié un nouvel inhibiteur de corrosion nommé diéthyl(4-méthylphényl)-N-(phényl)aminométhylphosphonate (AP) a été exploité contre la corrosion de l'acier au carbone (CS) dans 0,5 MH_2SO_4 . L'effet de l'inhibiteur de l'AP sur la corrosion du CS a été étudié à l'aide de courbes de polarisation potentiodynamique et de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à 298 K. Les résultats ont montré que l'AP agissait comme un inhibiteur mixte à prédominance anodique, dont l'action d'inhibition était améliorée en augmentant sa concentration. La performance d'inhibition (IE) a été améliorée par l'introduction d'ions halogénures dans le procédé. L'adsorption du composé AP sur la surface de l'acier au carbone obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les calculs quantiques ont été effectués en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'interaction entre l'inhibiteur et la surface Fe (1 0 0) a été évaluée par simulation de dynamique moléculaire (DM). [51]

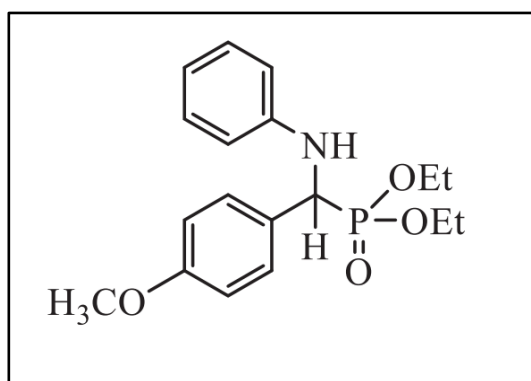


Figure II.15. Structure moléculaire de (AP).

- [1] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
 - [2] J. C. Scully. (1995). Corrosion protection, Ed. Masson
 - [3] S. BENZAADA. Corrosion.
 - [4] R. Vera, R Schrebler , P Cury , R Del Rio and H Rometrom. (2007). J Appl Electronchem, 37, 519 – 525
 - [5] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour d DESA. Université Mohammed 1 – oujde.
 - [6] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda
 - [7] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, (2002) 245.
 - [8] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
 - [9] N.Shanthini, T.Jeyaraj, (2012). Archives of of applied science research, 4(5):2213-2222
 - [10] Gentil, V. (2003). Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC
 - [11] Roberge, P.R. (1999). Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook. .
 - [12] O.K.Abiol , N.C.Ofork , E.E.Ebens , N.M.Nwinuka, (2007). Anti – Corrosion Methods Mater, , 54, 219
 - [13] A.J. Coleman , H.N. McMurra , G. Williams , A. Afseth , G. Seamans, (2006). Sci. Forum, 519 – 521 (PART
 - [14] Mendoza, A.R. (2000). Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo,Ontario, Canada. pp 126
 - [15] Landolt, D. (1997). Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne.
 - [16] TRABANELLI, G., (1987.). Marcel Dekker. Y., Mansfield, F., Corrosion Mechanism, p 119.
 - [17] Scully, J.C. (1975). The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology, 2nd Ed. Pergamon International, Oxford, Vol. 17
 - [18] T.R. Thomas. (1982). Rough Surfaces, Longman, New York
 - [19] Hamani Hanane, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff , Université Ferhat Abbas, Setif-1 ,2015.
-

- [20] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [21] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth's, London, (1962)147. [22] :N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And. Eng. Chem. 46, (1954) 523.
- [23] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. (1979) 279.
- [24] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York,(1987) 119.
- [25] Azooz RE. EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study. Journal of Electrochemical Science and Engineering 2016;6:235–51. <https://doi.org/10.5599/jese.300>.
- [26] Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoauratecharbon actif - TEL - Thèses en ligne n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845070/> (accessed June 29, 2022).
- [27] Hammett LP. Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants. ACS Publications 2002. <https://doi.org/10.1021/cr60056a010>.
- [28] Bayol E, Kayakırılmaz K, Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. Materials Chemistry and Physics 2007;104:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>.
- [29] Aljourani J, Raeissi K, Golozar MA. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. Corrosion Science 2009;51:1836–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.011>.
- [30] Singh A, Lin Y, Obot IB, Ebenso EE, Ansari KR, Quraishi MA. Corrosion mitigation of J55 steel in 3.5% NaCl solution by a macrocyclic inhibitor. Applied Surface Science 2015;356:341–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.094>.
- [31] Al-Uqaily RAH, Al-Bayaty SAH, Khadom AA, Kadhim MM. Inhibitive performance of 4-Methoxyphenethylamine on low-carbon steel in 1 M hydrochloric acid: Kinetics, theoretical, and mathematical views. Journal of Molecular Liquids 2022;350:118523. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118523>.
- [32] Outirite M, Lagrenée M, Lebrini M, Traisnel M, Jama C, Vezin H, et al. ac impedance, Xray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)- 1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. Electrochimica Acta 2010;55:1670–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.048>.

- [33] Rafiquee MZA, Saxena N, Khan S, Quraishi MA. Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel. *Materials Chemistry and Physics* 2008;107:528–33.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.08.022>.
- [34] Saliyan VR, Adhikari AV. Quinolin-5-ylmethylene-3-[[8-(trifluoromethyl)quinolin-4-yl]thio]propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *Corrosion Science* 2008;50:55–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.035>.
- [35] Abboud Y, Abourriche A, Saffaj T, Berrada M, Charrouf M, Bennamara A, et al. 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Materials Chemistry and Physics* 2007;105:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.037>.
- [36] Abd El-Maksoud SA, Fouda AS. Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Materials Chemistry and Physics* 2005;93:84–90.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.020>.
- [37] Soltani N, Behpour M, Ghoreishi SM, Naeimi H. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases. *Corrosion Science* 2010;52:1351–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.045>.
- [38] Martin JA, Valone FW. The Existence of Imidazoline Corrosion Inhibitors. *Corrosion* 1985;41:281–7. <https://doi.org/10.5006/1.3582003>.
- [39] Ebenso EE, Ekpe UJ, Ita BI, Offiong OE, Ibok UJ. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. This paper is based on part of a contribution to the 31st Annual Conference of the Nigeria Mining and Geosciences Society (NMGS) held at Calabar, Nigeria, 12–16 March, 1995.1. *Materials Chemistry and Physics* 1999;60:79–90.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00074-7).
- [40] Surov AO, Volkova TV, Churakov AV, Proshin AN, Terekhova IV, Perlovich GL. Cocrystal formation, crystal structure, solubility and permeability studies for novel 1,2,4-thiadiazole derivative as a potent neuroprotector. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2017;109:31–9. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.07.025>.
- [41] Elsharif AM, Abubshait SA, Abdulazeez I, Abubshait HA. Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of polyunsaturated fatty acid derivatives on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids* 2020;319:114162. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114162>.
- [42] S. BOUKERCHE, H. FERKOUS, A. DELIMI, A. SEDIK, A. DJEDOUANI, K. OTMANE RACHEDI, H. BOUCHOUKH, M. BERREDJEM, M. ZAHZOUH, A. HIMOUR, S.

- Bellucci, M. ALAM, Y. BENGUERBA, Anti-corrosion performance of dehydroacetic acid thiosemicarbazone on XC38 carbon steel in an acidic medium, *Arabian Journal of Chemistry* (2023), doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105061>
- [43] Ferkous H, Djellali S, Sahraoui R, Benguerba Y, Behloul H, Çukurovali A. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids* 2020;307:112957. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>.
- [44] Boulechfar C, Ferkous H, Djellali S, Amin MA, Boufas S, Djedouani A, et al. DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium. *Journal of Molecular Liquids* 2021;344:117874. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117874>.
- [45] Chugh B, Thakur S, Pani B, Murmu M, Banerjee P, Al-Mohaimed AM, et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution. *Journal of Molecular Liquids* 2021;330:115649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115649>.
- [46] Missioui M, Bouziani Idrissi M, Benhiba F, Atioğlu Z, Akkurt M, Oudda H, et al. Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and anti-corrosion on mild REFERENCES CHAPITRE I steel in 1M HCl of ethyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxaline-1-yl)acetate. *Journal of Molecular Structure* 2022;1251:132047. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132047>.
- [47] Benali O, Larabi L, Traisnel M, Gengembre L, Harek Y. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄. *Applied Surface Science* 2007;253:6130–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.075>.
- [48] Chugh B, Thakur S, Pani B, Murmu M, Banerjee P, Al-Mohaimed AM, et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution. *Journal of Molecular Liquids* 2021;330:115649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115649>.
- [49] Sadeghi Meresht E, Shahrabi Farahani T, Neshati J. 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. *Corrosion Science* 2012;54:36–44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.052>.
- [50] Elqars E, Oubella A, Byadi S, Hachim ME, auhmani aziz, Guennoun M, et al. Synthesis, spectroscopic characterization, and prevention of carbon steel corrosion in hydrochloric acid of a new bis-isoxazoline-carvone. *Journal of Molecular Structure* 2022;1256:132526. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132526>.

- [51] Thoume A, Benmessaoud Left D, Elmakssoudi A, Benhiba F, Zarrouk A, Benzbiria N, et al. Chalcone oxime derivatives as new inhibitors corrosion of carbon steel in 1 M HCl solution. *Journal of Molecular Liquids* 2021;337:116398.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116398>.
-

CHAPITRE III :
METHODES ET
MATERIELS

La corrosion peut être étudiée à travers différentes méthodes, en fonction de l'objectif de l'évaluation et des propriétés physico-chimiques des échantillons. Pour une évaluation qualitative, des observations visuelles peuvent être effectuées, éventuellement avec des microscopes. Pour une évaluation quantitative, différentes méthodes sont utilisées :

- La gravimétrie permet une mesure directe de la corrosion et est facile à mettre en œuvre.
- L'analyse chimique du milieu corrodant, en particulier les méthodes électrochimiques, est utilisée car la corrosion en milieu humide est de nature électrochimique.
- Les courbes de polarisation sont utilisées pour les méthodes stationnaires, tandis que la technique d'impédance électrochimique est utilisée pour les méthodes transitoires.

L'étude de la topographie de surface utilise des méthodes telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de surface (EDX), le microscope optique (MO), et le profilomètre. Ces méthodes complémentaires permettent d'obtenir des informations détaillées sur la structure et les caractéristiques des surfaces corrodées.

III.1 Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées pour étudier la corrosion peuvent être classées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

- Les méthodes stationnaires : sont utilisées pour obtenir des mesures stables et constantes sur une longue période. Elles comprennent la polarisation potentiostatique, la polarisation galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- les méthodes transitoires : permettent d'observer les changements rapides dans les réactions électrochimiques. Ces méthodes comprennent la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

En combinant ces méthodes, il est possible d'acquérir une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion et de développer des stratégies de protection contre ce phénomène [1].

III.1.1. Méthodes stationnaires

➤ Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Le potentiel de l'électrode de travail, (OCP), est une mesure du potentiel électrochimique d'un matériau par rapport à une électrode de référence. Il est déterminé en l'absence de courant électrique, ce qui permet d'évaluer le comportement du matériau sans perturber le système étudié.

Le suivi du potentiel permet d'analyser la tendance à la corrosion et de déterminer le degré de noblesse du [2]. Cette mesure fournit des informations sur les processus préliminaires, tels que la corrosion et la passivation, qui se produisent à l'interface entre le métal et l'électrolyte.

Les différentes allures des courbes $E/réf = f(t)$ sont présentées dans la (fig.III.1):

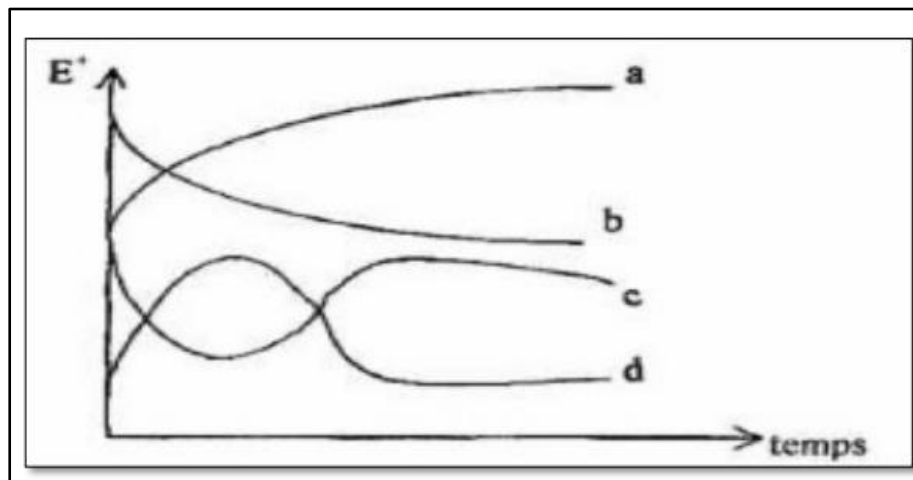


Figure III .1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$ [3].

La courbe a : représente la passivation du métal, c'est-à-dire la formation d'une couche protectrice à sa surface. Au fur et à mesure que la passivation se produit, le potentiel du métal devient de plus en plus noble, c'est-à-dire qu'il augmente.

La courbe b : représente la dissolution du métal, où le potentiel est lié à l'oxydation. Dans cette courbe, le potentiel devient de moins en moins noble, c'est-à-dire plus négatif, ce qui indique une augmentation de la réactivité du métal à l'oxydation.

La courbe c est composée de deux parties distinctes. Dans la première partie, le potentiel devient plus négatif, ce qui indique le début de l'oxydation du métal. Cependant, cette oxydation n'est pas durable. Dans la deuxième partie de la courbe, le potentiel tend vers des valeurs plus positives, ce qui indique une passivation ultérieure.

du métal. Pendant cette phase, le métal forme des complexes qui contribuent à sa protection.

Enfin, la courbe d est également composé de deux parties. Dans la première partie, le potentiel devient plus noble, indiquant la présence d'une couche protectrice préexistante sur le métal au moment de son immersion. Cette couche se développe au fil du temps. Cependant, dans la deuxième partie, le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives, ce qui indique que la couche protectrice est détruite, exposant le métal à une corrosion ultérieure.

Ces différentes courbes représentent les différentes réactions et transformations que peut subir un métal lorsqu'il est exposé à des conditions corrosives.

- **La première partie :** le métal est recouvert d'une couche de passivation
- **La deuxième partie :** le métal est nu, il subit une oxydation.

➤ Courbes de polarisation intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel sont utilisées pour étudier la corrosion des matériaux et comprendre leur comportement électrochimique. Elles représentent la variation de l'intensité du courant électrique en fonction du potentiel appliqué à l'électrode étudiée par rapport à une électrode de référence. L'expérience consiste à mesurer l'intensité du courant entre les deux électrodes tout en faisant varier le potentiel. Les données obtenues permettent de tracer la courbe intensité-potentiel, fournissant des informations sur les processus de corrosion et le comportement électrochimique des matériaux.

La courbe obtenue permet de comprendre le comportement électrochimique du matériau étudié en milieu corrosif. Elle peut révéler différentes zones caractéristiques, telles que la région de passivation, la région de corrosion active ou la région de corrosion par piqûres. Ces informations sont précieuses pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux et pour concevoir des systèmes de protection appropriés [4]. Les courbes intensités potentielles $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Fig.III.2).

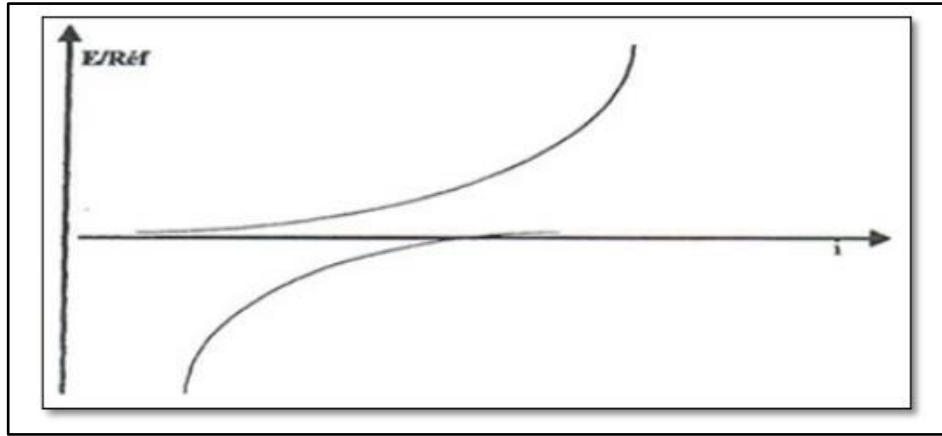


Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'analyse des courbes électrochimiques permet d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement d'un métal immergé dans un électrolyte, notamment en ce qui concerne la passivation, la corrosion et les mécanismes de réaction.

Ces courbes, obtenues par la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail, offrent des indications sur la propension du métal à se passiver ou à se corroder. Elles permettent également d'identifier les mécanismes de corrosion tels que le transfert de charge, le transfert de matière et l'adsorption des espèces chimiques sur l'électrode.

De plus, les courbes de polarisation permettent de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur les réactions anodique et cathodique à l'électrode de travail. Il convient de noter que la forme des courbes et les potentiels caractéristiques sont influencés par des facteurs tels que l'état de surface du métal, la composition de l'électrolyte et la présence d'impuretés dans le réactif.

➤ Droites de Tafel

Les droites de Tafel sont des courbes tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log(i) = f(E)$, [5]. En effectuant des balayages anodique et cathodique. Elles permettent d'obtenir le potentiel de corrosion et le courant de corrosion, ainsi que les coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β) à partir des pentes de ces courbes

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte.

La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq (III.1)}$$

La réaction d'oxydation à l'anode dans une cellule électrochimique. Dans ce domaine, la densité de courant anodique augmente de manière exponentielle avec l'augmentation de la surtension anodique. [6].

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

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad \text{Eq (III. 2)}$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i_0 \quad \text{Eq (III. 3)}$$

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

$$b_a = 2,303\beta_a \quad \text{Eq (III. 4)}$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique : $i_c = i_0 \exp(-RT\alpha c F(\eta - \eta c_0))$

$$i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq (III. 5)}$$

$$b_c = 2,303\beta_c \quad \text{Eq (III. 6)}$$

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

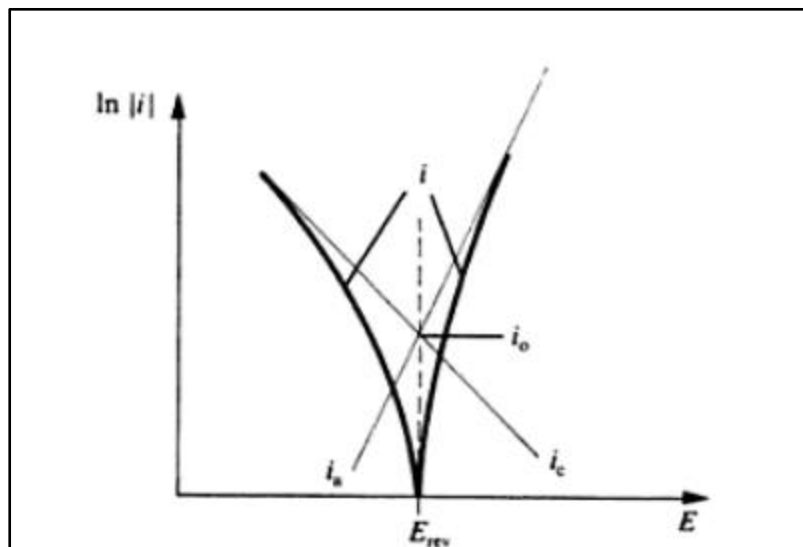


Figure III.3 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

Résistance de polarisation :

Pour déterminer la résistance de polarisation à partir de la courbe $E = f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à $\pm 200 \text{ mV}$, vous pouvez suivre les étapes suivantes:

- Choisissez un point de la courbe de polarisation situé à $\pm 200 \text{ mV}$ du potentiel de corrosion. Notez les coordonnées de ce point sous la forme (E_1, I_1) .
- Trouvez un autre point sur la courbe de polarisation situé à $\pm 200 \text{ mV}$ du premier point sélectionné. Notez les coordonnées de ce point sous la forme (E_2, I_2) .
- Calculez la différence de potentiel ΔE en soustrayant les valeurs de tension : $\Delta E = E_2 - E_1$.
- Calculez la différence de courant ΔI en soustrayant les valeurs de courant $\Delta I = I_2 - I_1$.
- Calculez la résistance de polarisation en divisant la différence de potentiel par la différence de courant : $R_p = \Delta E / \Delta I$.

L'unité de mesure de la résistance de polarisation est exprimée en Ω/cm^2 [6].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2,3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad \text{Eq (III. 7)}$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq (III. 8)}$$

En posant

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq (III. 9)}$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E = f(I)$ au voisinage de E_{corr} (fig.III.4)

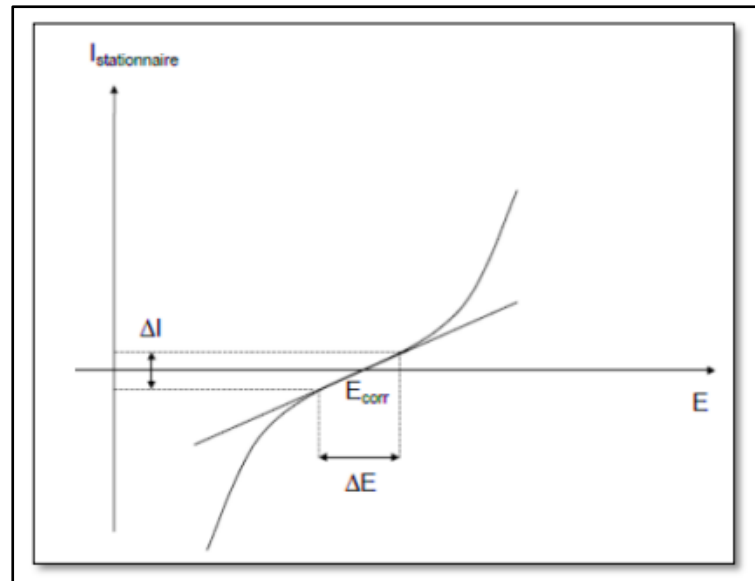


Figure III.4 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.1.2. Méthodes transitoires

➤ La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode qui utilise des analogies entre les réactions électrochimiques et les circuits électriques équivalents pour analyser le comportement des systèmes électrochimiques soumis à des perturbations temporelles. Elle se base sur l'idée que les processus électrochimiques peuvent être représentés par des éléments de circuit tels que des résistances et des capacités (fig.III.5).

En appliquant des signaux sinusoïdaux à différentes fréquences, on mesure l'impédance de la chaîne électrochimique, qui est une grandeur complexe représentant la résistance et la réactance à cette fréquence.

Le schéma électrique utilisé pour décrire la chaîne électrochimique comprend des résistances, des capacités et d'autres éléments représentant les différentes étapes de la réaction électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations précieuses sur les caractéristiques de la chaîne électrochimique, telles que la résistance de transfert de charge, la capacité de la double couche électrochimique et les cinétiques de réaction, ce qui aide à optimiser les performances des systèmes électrochimiques [7].

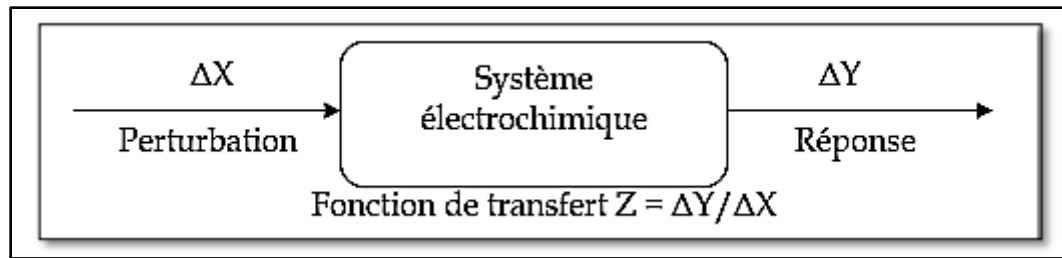


Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [7].

Expérimentalement, la méthode consiste à appliquer une tension sinusoïdale ou un courant sinusoïdal à une cellule électrochimique, puis à mesurer la réponse en courant ou en tension résultant de cette excitation. Une perturbation en potentiel peut être utilisée lors de cette étude.

La fonction de transfert est alors définie comme le rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence du potentiel sinusoïdal (fig.III.6). En effectuant ces mesures à différentes fréquences, il est possible de caractériser la réponse du système électrochimique et d'obtenir des informations sur son comportement électrochimique.

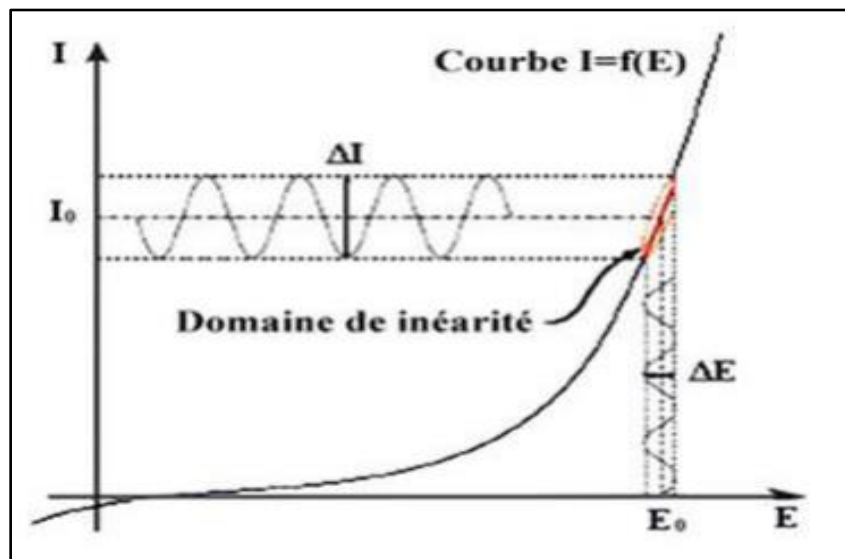


Figure III.6: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe (ω) résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Eq (III. 10)}$$

Où :

$\Delta(\omega)$: est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 .

$\Delta(\omega)$ La réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .
L'impédance (ω) est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{Eq(III.11)}$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad \text{Eq(III.12)}$$

Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance $Z = ZR_e + jZI_m$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module Z et l'angle de déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Diagrammes de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z (limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part.

La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle (fig.III.7) [8].

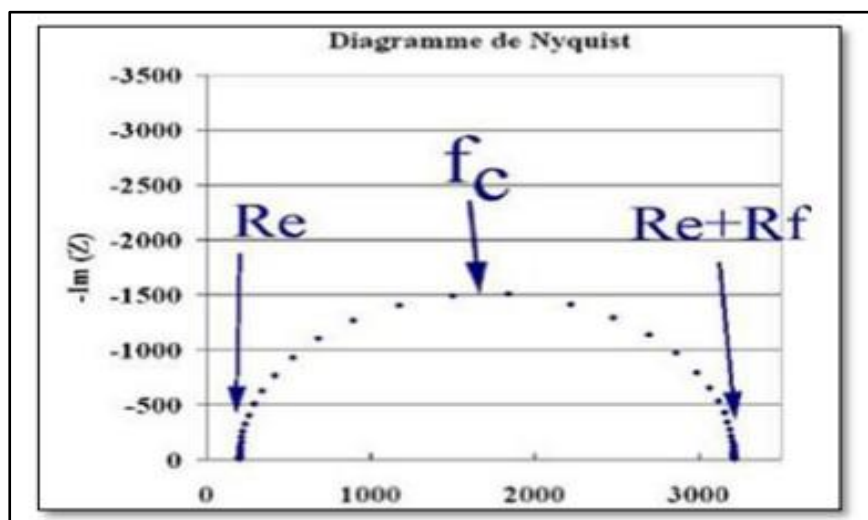


Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

Lorsque les processus à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent peut être utilisé pour modéliser le diagramme de Nyquist obtenu

par spectroscopie d'impédance. Ce circuit équivalent est une représentation simplifiée des différentes réactions électrochimiques qui se produisent lors de la corrosion.

Un exemple courant de circuit équivalent utilisé en corrosion est le circuit Randles, qui est composé d'une résistance en série (R_t) représentant la résistance de transfert de charge et d'une capacité en parallèle (C_d) représentant la capacité de double couche. Ce couple R_t - C_d apparaît généralement à des fréquences élevées.

La résistance de transfert de charge (R_t) caractérise la réaction électrochimique à l'interface métal/électrolyte. Elle est associée à la conduction électronique à travers l'électrode et peut fournir des informations sur la cinétique de la réaction de corrosion. Une R_t élevée indique généralement une réaction lente, tandis qu'une R_t faible indique une réaction plus rapide.

La capacité de double couche (C_d) est liée à l'adsorption des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode et à la formation d'une couche d'ions près de l'interface. Elle est associée à la rapidité de la réaction électrochimique. Une C_d élevée indique généralement une adsorption importante et une réaction plus lente, tandis qu'une C_d faible indique une adsorption réduite et une réaction plus rapide.

Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent généralement dans le domaine de fréquences plus basses. Ainsi, en analysant le diagramme de Nyquist, on peut observer différents profils qui indiquent les processus prédominants à l'interface métal/électrolyte. [9]

Il est important de noter que la complexité des réactions électrochimiques peut nécessiter l'utilisation de circuits équivalents plus complexes pour représenter avec précision les processus à l'interface. Cependant, dans les cas où les processus sont relativement simples, le circuit équivalent R_t - C_d peut être utilisé pour modéliser les réponses en spectroscopie d'impédance en corrosion [10].

Transfert de charge :

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la (fig.III.8) :

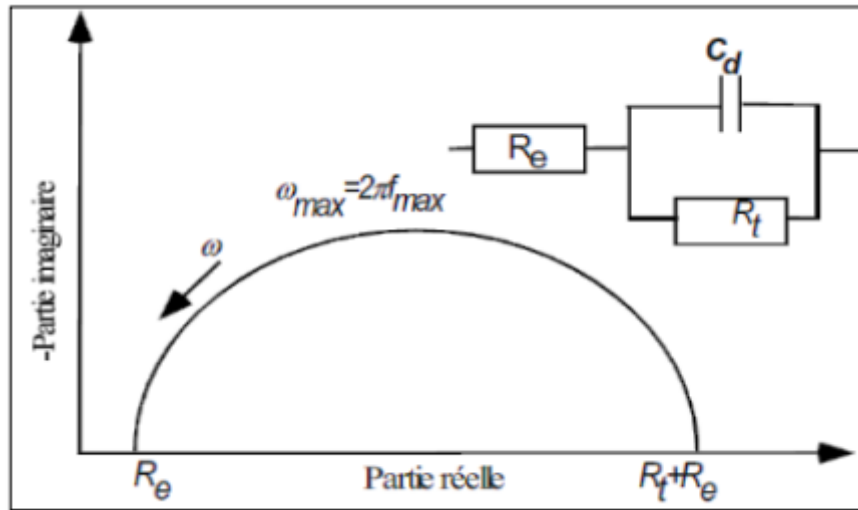


Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Les deux composantes apparaissent dans la figure :

- la résistance de l'électrolyte R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte.
- la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (fig.II.9), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de Warburg W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

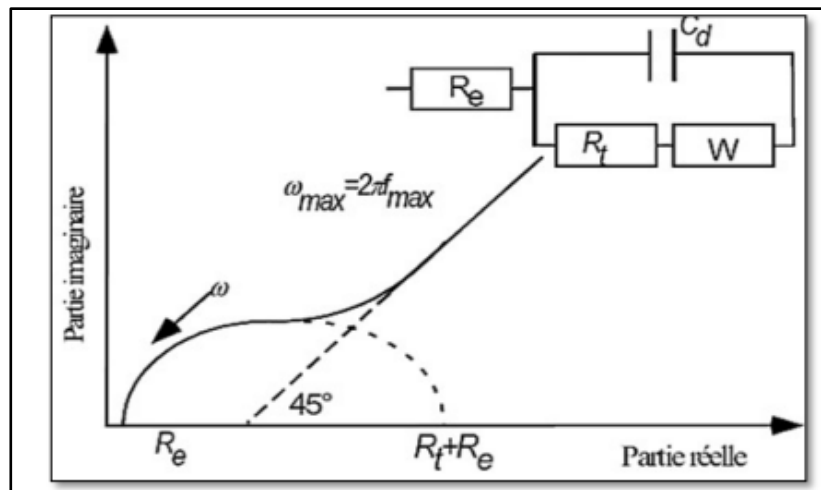


Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donnée sur la (Fig.III.10)

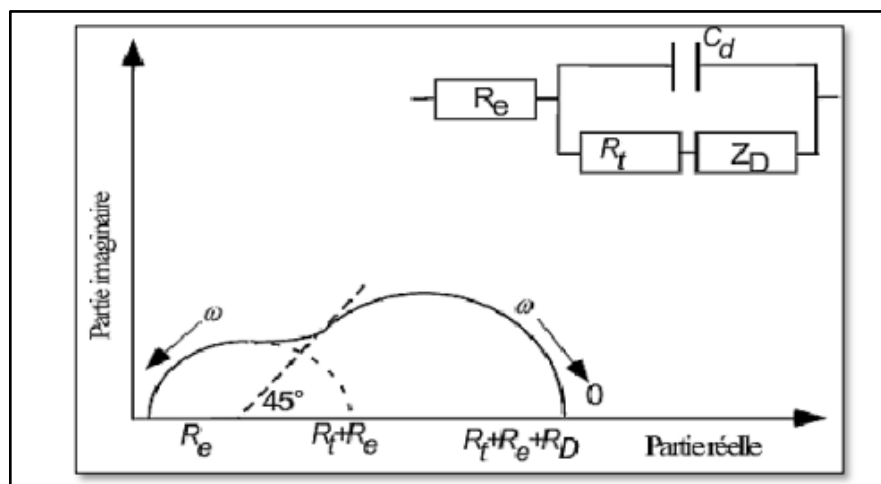


Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Impédance électrochimie d'inhibiteurs

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

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est généralement représenté par une boucle capacitive. Cette boucle peut être plus ou moins aplatie, ce qui signifie que sa forme peut varier en fonction des conditions expérimentales.

La boucle capacitive est caractéristique d'une interface électrochimique comportant une réaction d'adsorption. Lorsque l'inhibiteur est adsorbé à la surface de l'électrode, il forme une couche qui interfère avec les réactions électrochimiques normales. Cette couche d'adsorbats peut avoir des propriétés capacitives, ce qui se reflète dans le spectre d'impédance.

La forme de la boucle capacitive peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la concentration de l'inhibiteur, le potentiel appliqué, la nature de l'électrolyte, la vitesse de balayage, etc. Une boucle plus aplatie peut indiquer une adsorption plus forte de l'inhibiteur, tandis qu'une boucle plus arrondie peut indiquer une adsorption plus faible.

Il est également possible que la boucle présente un déphasage par rapport à l'axe des réels. Cela signifie que la réponse en phase de l'impédance est décalée par rapport à la composante résistive. Ce déphasage peut être dû à des processus de relaxation associés à l'adsorption de l'inhibiteur (FigIII.11). [10].

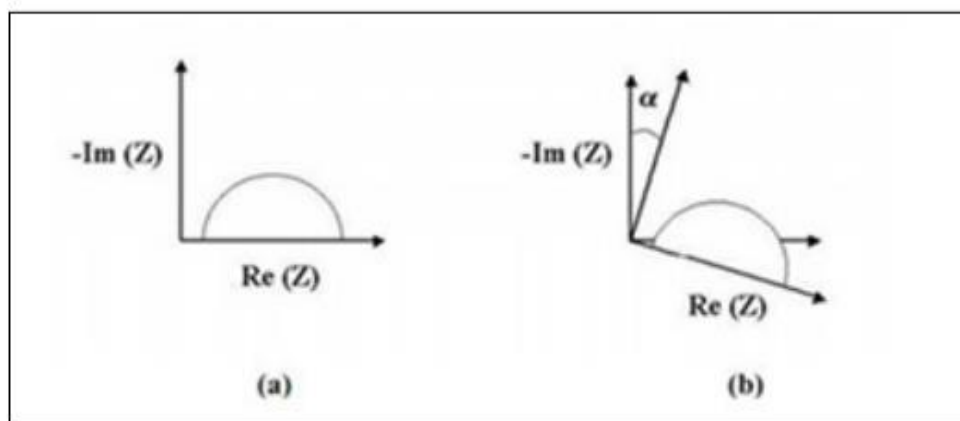


Figure III.11: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre

Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [11].

Dans de nombreux travaux, le déphasage α observé est généralement expliqué par les inhomogénéités présentes à la surface de l'électrode. Ces inhomogénéités

peuvent résulter de la formation de produits de corrosion ou de l'oxydation du métal, ce qui entraîne une modification de la surface active de l'électrode. Par exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas observé sur une électrode de mercure, car celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique, tout comme un liquide.

D'autres chercheurs attribuent également ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou d'un revêtement présent à la surface de l'électrode. Pour tenir compte de ces inhomogénéités de surface, on utilise souvent un élément à phase constante (CPE) dans les modèles, en introduisant le coefficient α . Dans un cas idéal où l'accès à la surface active est uniforme (comme dans le cas de l'électrode de mercure), le coefficient α a une valeur de 1, et la modélisation physique correspond à celle d'un condensateur plan.

Le Circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la (fig.III.12).

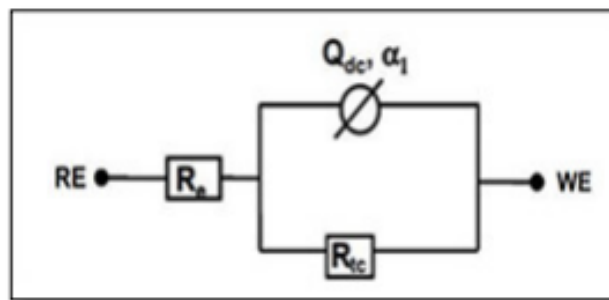


Figure III.12 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = Q_{dc}(\omega_{max})^{\alpha-1} \quad Eq(III.13)$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} [12].

II.2. 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.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette méthode d'analyse permet de caractériser la structure des composés minéraux en utilisant un faisceau incident de rayons X, conformément à la loi de diffraction de Bragg, Eq (II.14).

$$2d \sin \theta = n\lambda \qquad \text{Eq(II.14)}$$

En se basant sur cette loi, elle fournit des informations sur la distance d entre les plans réticulaires du composé analysé, à partir de la longueur d'onde λ du faisceau diffracté. En outre, cette technique est également utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles présentes à la surface d'un matériau, résultant par exemple de sa mise en forme, grâce à la variation de la distance réticulaire qu'elles engendrent.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est largement utilisée pour observer la topographie des surfaces à l'échelle microscopique. Contrairement aux microscopes optiques, la MEB présente l'avantage considérable de ne pas souffrir de limitations de profondeur de champ [13]. En effet, le pouvoir de résolution d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible, ce qui signifie qu'aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons finement localisé, puis à collecter les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés à l'aide de détecteurs spécifiques. Ces signaux sont ensuite transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Il est essentiel que le matériau analysé soit

conducteur pour éviter les effets de charge causés par les électrons. Par conséquent, une métallisation avec du carbone ou de l'or peut être réalisée.

Lorsque le faisceau d'électrons accélérés frappe l'échantillon, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont sélectivement collectés par des détecteurs qui transmettent ensuite un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'objet observé. [14].

II.2.3. La Microscopie à Force Atomique (AFM) :

La Microscopie à Force Atomique (AFM en anglais pour Atomic Force Microscopy) est une technique de microscopie à sonde locale utilisée pour observer des surfaces à l'échelle nanométrique. Elle permet d'obtenir des informations détaillées sur la topographie, la rugosité, les propriétés mécaniques et électriques des échantillons.

Le principe de l'AFM repose sur l'interaction entre une sonde fine et la surface de l'échantillon. La sonde, généralement une pointe très fine fixée à un levier flexible, est amenée en contact avec la surface et balayée de manière latérale. Pendant le balayage, une force de répulsion entre la sonde et la surface est mesurée et utilisée pour cartographier les variations de la topographie de l'échantillon.

L'AFM peut fonctionner selon deux modes principaux : le mode de contact et le mode non-contact. Dans le mode de contact, la sonde reste constamment en contact physique avec la surface, tandis que dans le mode non-contact, la sonde oscille au-dessus de la surface sans contact direct. Ces modes offrent des avantages et des limitations spécifiques en termes de résolution, de sensibilité et de perturbation de l'échantillon.

Les principales informations fournies par l'AFM sont la topographie en trois dimensions de la surface de l'échantillon, la rugosité, la taille des particules, la dureté, la conductivité électrique, la force d'adhérence et les propriétés mécaniques locales. Cette technique offre une résolution sub-nanométrique en hauteur et en latéral, ce qui en fait un outil puissant pour l'étude des nanomatériaux et des nanostructures.

II.2.4. 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.

- [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] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* Vol 134.1989
 - [3] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
 - [4] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, *Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion*, (1990).
 - [5] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009
 - [6] Dieter Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993
 - [7] H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2007.
 - [8] E. K Boukas, *Systèmes asservis*. Editions de l'école polytechnique, Montréal, P251, (1995)
 - [9] C. Gabrielli H. Takenouti, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion – Techniques stationnaire*, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris 2010.
 - [10] J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005
 - [11] C.A. Schiller, w. Strunz, *Electrochim.Acta*, 46 .2001
 - [12] A. Salhi, A. Bouyanzer, I. Hamdani. The use of essential oil and extract of *Tetraclinis articulata* eco-friendly corrosion inhibitors of carbon steel in hydrochloric acid solution (2015) p 141
 - [13] C. Ribaut, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
 - [14] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
-

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

IV.1. Matériau utilisé

IV.1.1. Le métal utilisé

➤ Composition chimique de l'acier utilisé

Le matériau choisi pour servir d'électrode de travail dans cette étude est un parallélépipède en acier au carbone non allié, spécifiquement de la nuance C35 (anciennement désignée sous le nom classique de XC38). Les dimensions de l'électrode sont de 0,28 cm². La composition chimique et la masse du matériau sont consignées dans le tableau III.1.:

Tableau VI.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

Les concentrations des éléments constitutifs habituels, à savoir le manganèse (Mn), le silicium (Si), le soufre (S) et le phosphore (P), dans le matériau sont relativement faibles, se situant dans la plage de quelques millièmes de pourcentages.

Cette faible proportion permet de se référer au diagramme Fer-Carbone, où l'incidence de ces éléments sur les limites de phases est négligeable. Cependant, malgré leur faible teneur, ces éléments "résiduels" exercent une influence considérable sur le comportement mécanique de l'acier.

➤ Essais de traction et dureté

Les résultats des essais de traction et de dureté réalisés à la température ambiante sur des éprouvettes d'un tronçon en acier XC38 sont représentés respectivement dans le tableau III.2 :

Tableau VI.2. Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé).

Rm N/mm ²	Re N/mm ²	A %	Dureté HB
550	280	19	130

➤ Observation métallographique

L'observation microscopique optique de sections polies prélevées au cœur d'échantillons du clapet, à différents grossissements et dans différentes zones, a révélé une structure fine et relativement homogène, présentant une prédominance ferrito-perlitique. L'analyse microscopique optique met en évidence la présence des deux phases distinctes. Comme illustré dans la figure III.1, la ferrite ou phase α est nettement plus claire que la perlite, qui est composée de ferrite α et de cémentite (Fe_3C)

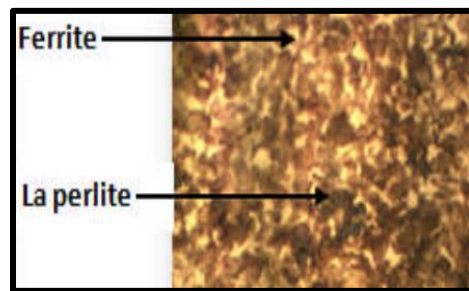


Figure IV.1. Micrographies optiques de l'acier XC38 avec grossissement 200X.

➤ Préparation des surfaces

Étant donné que la corrosion est un phénomène interfacial entre le métal et son environnement, l'état de surface joue un rôle crucial dans le comportement de corrosion du métal. Ainsi, la préparation des surfaces des échantillons a été réalisée par polissage mécanique.

Le processus de polissage a été effectué en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries (400-2500) afin d'obtenir une surface appropriée. Par la suite, les échantillons ont été soigneusement rincés à l'eau distillée, nettoyés avec de l'acétone et séchés à l'air jusqu'à complète évaporation.



Figure IV.2. Une polisseuse



Figure IV.3. des papiers abrasifs de différentes granulométriesI

IV.1.3. 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 100, 20, 300, 400, et 500ppm.

IV.2: Effet de la concentration sur l'influence de l'inhibiteur sur la corrosion de l'acier

IV.2.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse constituent une première approche dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'équipement complexe.

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un tube à essai d'une capacité de 100 ml, avec un volume d'électrolyte de 10 ml. Les échantillons d'acier utilisés étaient de forme parallélépipédique et ont été immergés verticalement dans la solution corrosive, avec et sans l'ajout de l'inhibiteur. Avant chaque mesure, les échantillons ont été préparés en polissant leur surface à l'aide de papier abrasif de granulométrie décroissante jusqu'à 2000, suivis d'un rinçage à l'eau distillée, d'un dégraissage à l'acétone, et d'un séchage à l'air. Ils ont ensuite été immergés pendant une durée de 14 jours [1]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6.

Tableau IV.3. Paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids après un différent temps d'immersion à la température ambiante.

<i>C (ppm)</i>	Δm (g)	W ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)* 10^{-5}	<i>E%</i>
HCl	0,2685	5,854	/
100	0,0934	1,86	68,23
200	0,0621	1,4	76,08
300	0,0412	1,084	81,48
400	0,0368	0,6275	89,28
500	0,0131	0,2675	95,43

D'après les données présentées dans le tableau III.6 et la figure III.7, il a été observé que:

En absence d'inhibiteur, la perte de masse de l'acier immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion [2]. Cela indique une dissolution continue du métal dans un milieu agressif. Cependant, on remarque que l'ajout de l'inhibiteur réduit de manière significative la perte de masse et

ralentit son évolution au fil du temps d'immersion.

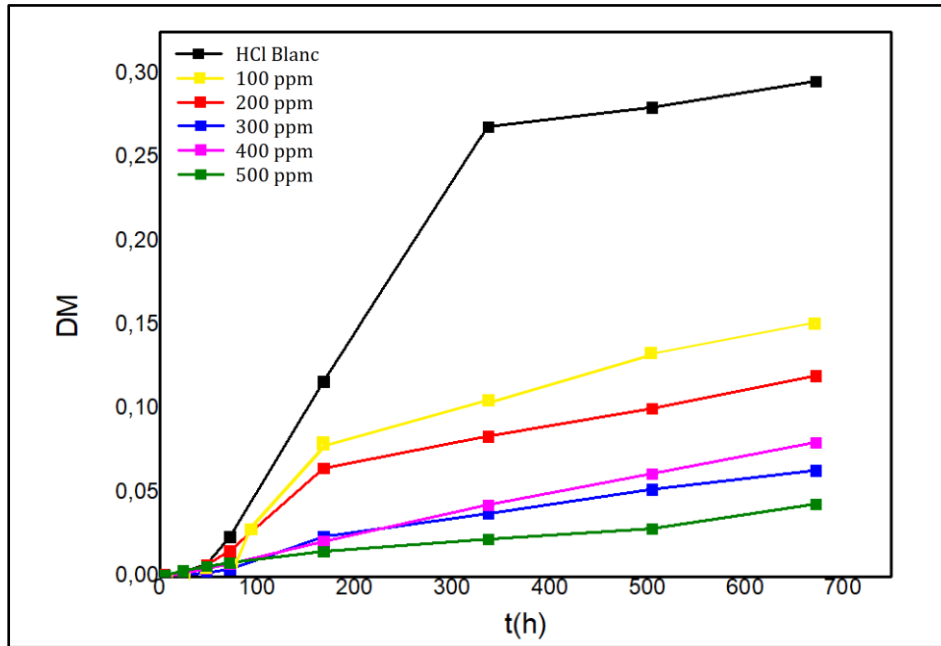


Figure IV.4. L'évolution de la perte de masse en fonction du temps.

La figure (III.8) représente la variation de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, dans HCl 1M.

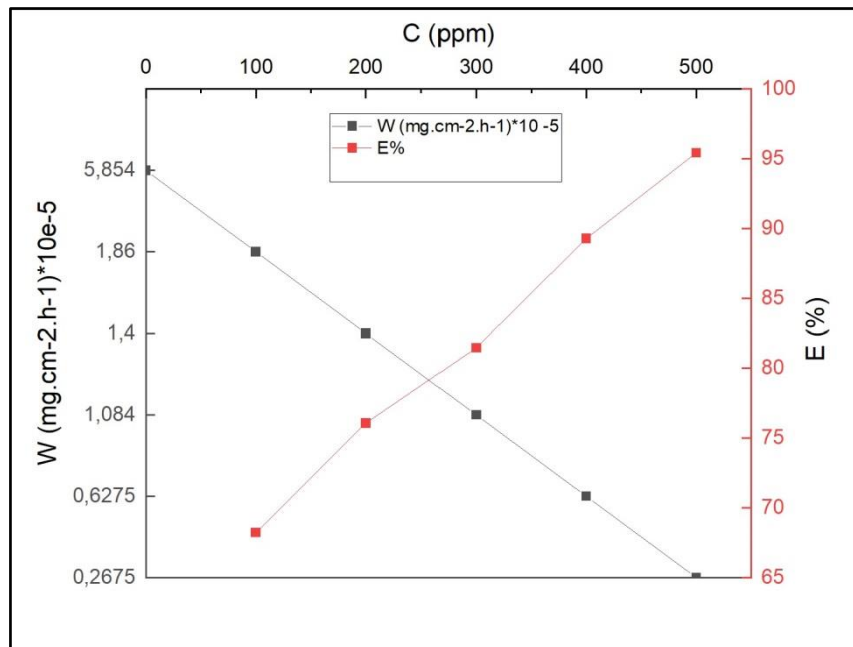


Figure IV.5. l'évolution de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

L'analyse des résultats présentés dans la figure III.8 met en évidence une

diminution de la vitesse de corrosion, ce qui se traduit par une augmentation de l'efficacité de l'inhibition avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'efficacité d'inhibition atteint une valeur maximale de 95,43 % pour une concentration de 500 ppm.

Cette réduction de la vitesse de corrosion peut être attribuée à l'interaction importante entre les inhibiteurs et la surface du métal, résultant de l'adsorption des molécules sur cette surface. Des résultats similaires ont également été observés par d'autres chercheurs [3-5].

IV.2.2. Les mesures électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, basée sur la perte de poids, ne permet pas d'approcher les mécanismes sous-jacents impliqués dans la corrosion. En revanche, les mesures électrochimiques constituent une approche plus complète, car elles étudient directement le phénomène de corrosion et les processus électrochimiques associés.

La méthode électrochimique stationnaire présente une limite importante, car elle ne permet de prendre en compte que les étapes les plus lentes se produisant à l'interface métal/solution. Par conséquent, nous avons utilisé une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la mesure de l'impédance électrochimique afin d'explorer les différents processus impliqués dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat-galvanostat (SP 300), connecté à un ordinateur :

- L'électrode de référence : Ag/AgCl/KCl saturé.
- L'électrode auxiliaire : La contre-électrode, constituée de platine.
- L'électrode de travail : Une tige en acier.

Pour assurer une meilleure reproductibilité des résultats, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur et maintenues à une distance constante l'une de l'autre. Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

IV.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'informations directes sur la cinétique de corrosion, mais plutôt des indications qualitatives d'ordre thermodynamique [6,7].

La figure III.9 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert (E_{corr}) de l'acier au cours de 30 minutes d'immersion, pour différentes concentrations d'inhibiteur. Les courbes obtenues sont comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

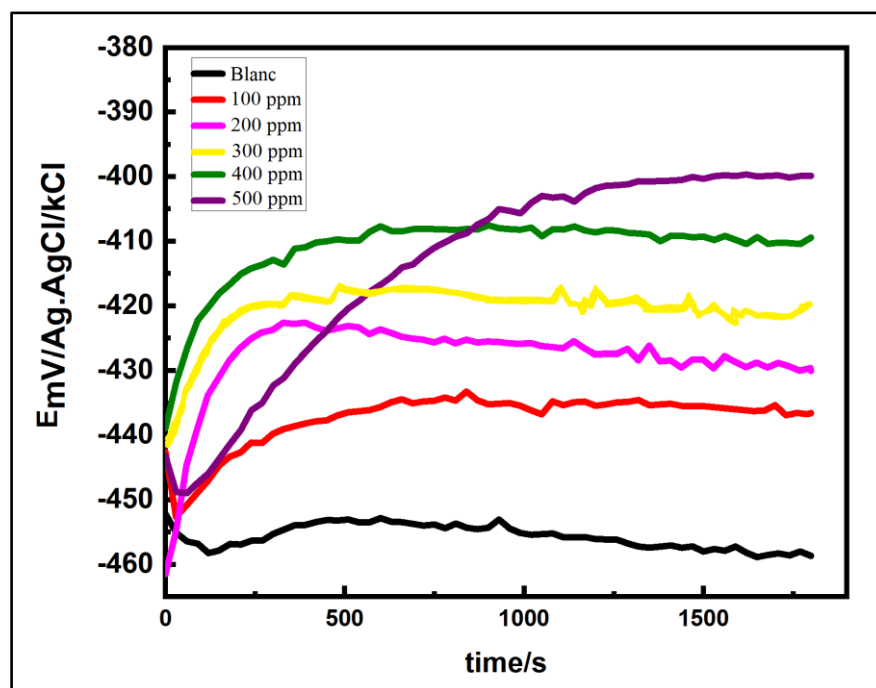


Figure IV.6. L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.

D'après la figure III.8, il est observé que le potentiel se déplace vers des valeurs plus électro-négatives en l'absence d'inhibiteur, ce phénomène pouvant être attribué à la dissolution de l'acier.

La présence de l'inhibiteur a une influence sur les valeurs du potentiel, quelle que soit la concentration utilisée, en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électropositives. Ce décalage du potentiel indique la formation d'une couche protectrice à la surface du métal, constituée de certains composés de l'inhibiteur. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [8].

IV.2.2.2. Les courbes de polarisations :

Les courbes de polarisation ont été obtenues pour différentes concentrations à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon a été progressivement varié de -200 à +200 mV, avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Une vitesse de balayage relativement lente a été choisie afin de se trouver dans un régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant a été mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode en platine. Avant de tracer ces courbes, l'électrode de travail a été maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes.

La figure III.10 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M, à une température de 25°C, en absence et en présence d'inhibiteurs à différentes concentrations. Les mesures ont été réalisées après que le potentiel d'abandon a atteint une stabilité.

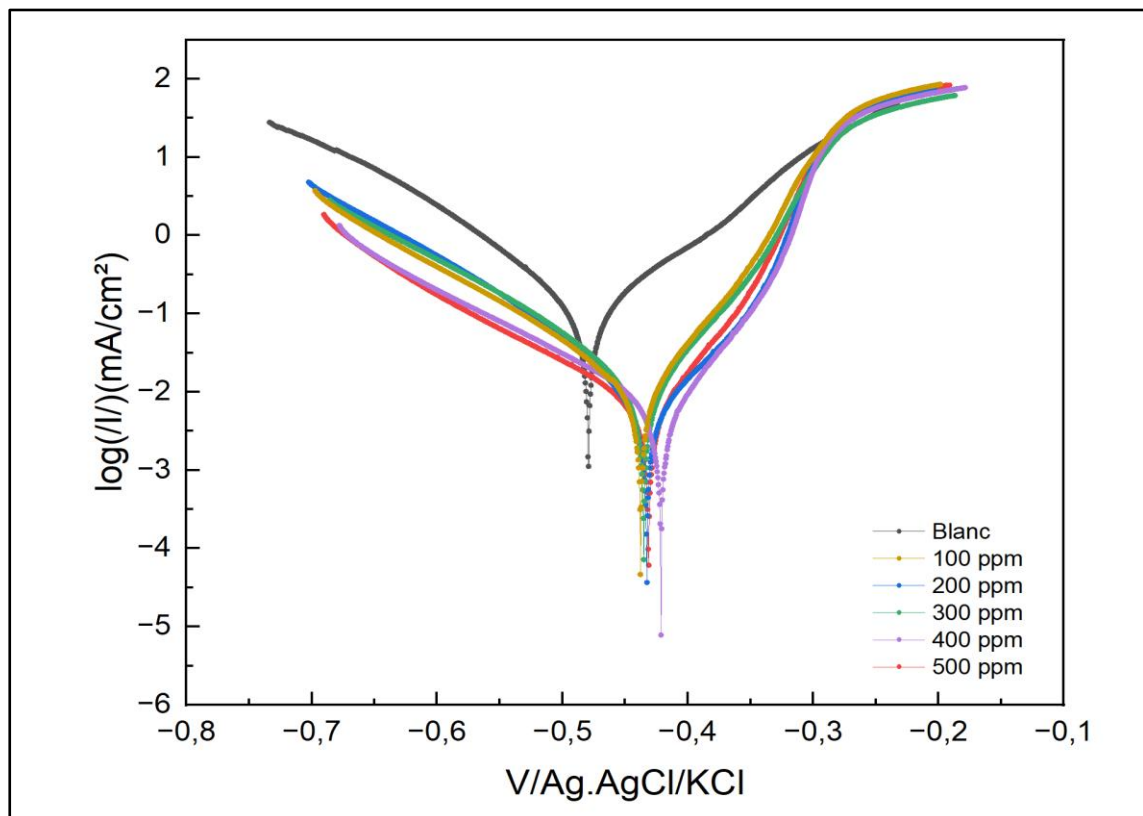


Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'acier dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques, tels que la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion (E), ont été déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues. Les densités de courant ont été obtenues en extrapolant les droites de Tafel cathodiques et anodiques jusqu'au potentiel de corrosion.

Ces paramètres ont été évalués à partir des analyses des courbes de polarisation pour fournir une compréhension plus approfondie du comportement électrochimique du système étudié. Le tableau III.7 présente les valeurs de ces paramètres.

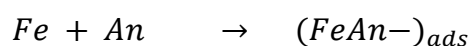
Tableau IV.4. Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentrations.

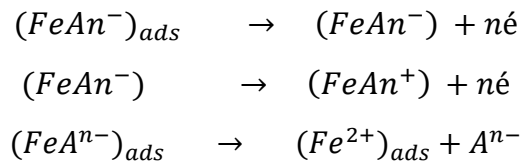
<i>C</i> (ppm)	$E_{corr/Ag/AgCl}$ (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm.cm ²)	$E\%$ (I)	$E\% R$
Blanc	-436,55	353,45	175 .5	869.9	13,4	/	/
100	-472,67	79,52	96.9	253.85	72	77,5	81,33
200	-504,46	32,58	79.24	300.04	143	90,78	90,62
300	-490,41	57,68	89.67	583.6	136	83,68	90,15
400	-516,76	27,69	82.78	367.67	176	92,17	92,39
500	-563,98	23,38	76.3	476 .34	192	93,39	93,02

L'analyse du tableau III.7 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

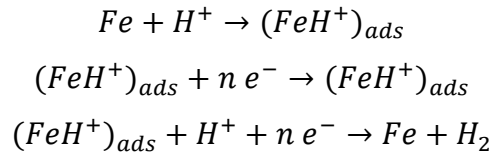
L'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

Dans le domaine anodique : correspondant à la cinétique de dissolution de l'acier dans des milieux acides peuvent être décrite par le mécanisme suivant [9-11]:





Dans le domaine cathodique : correspondant à la réduction des protons :



L'incorporation de l'inhibiteur dans le milieu corrosif entraîne une légère modification de la pente de la courbe de Tafel cathodique, indiquant que la réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas altérée par l'inhibiteur et suit un mécanisme d'activation pur.

L'inhibiteur se fixe d'abord à la surface de l'acier, agissant ensuite en bloquant simplement les sites actifs et réduisant ainsi la surface disponible pour la réduction des protons. Un comportement similaire a été observé dans de nombreuses études, notamment dans le cas de l'acier XC38 dans l'acide sulfurique en présence de 2-Mercapto-1-méthyl Imidazole [12].

Pour classer les inhibiteurs de corrosion en tant qu'inhibiteur anodique, cathodique ou mixte, plusieurs chercheurs ont proposé les critères suivants [13-15] :

- Si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion du matériau sans inhibiteur, l'inhibiteur est considéré comme cathodique ou anodique.
- Si le déplacement est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur est considéré comme de type mixte.
- Si les valeurs de βa et βc ne changent pas de manière régulière, l'inhibiteur est également considéré comme de type mixte.

Sur la base de ces critères, les molécules de l'inhibiteur étudiées peuvent être classées comme inhibiteur mixte [16]. Cette classification est soutenue par les résultats de suivi de la résistance de polarisation et de la densité de courant dans le milieu corrosif, avec et sans ajout de l'inhibiteur. Les résultats obtenus par la technique de RPL (Résistance de Polarisation Linéaire) montrent une augmentation de la résistance de polarisation de l'acier et une diminution de la densité de courant à mesure que la

concentration de l'inhibiteur augmente, comme illustré dans la figure III.11.

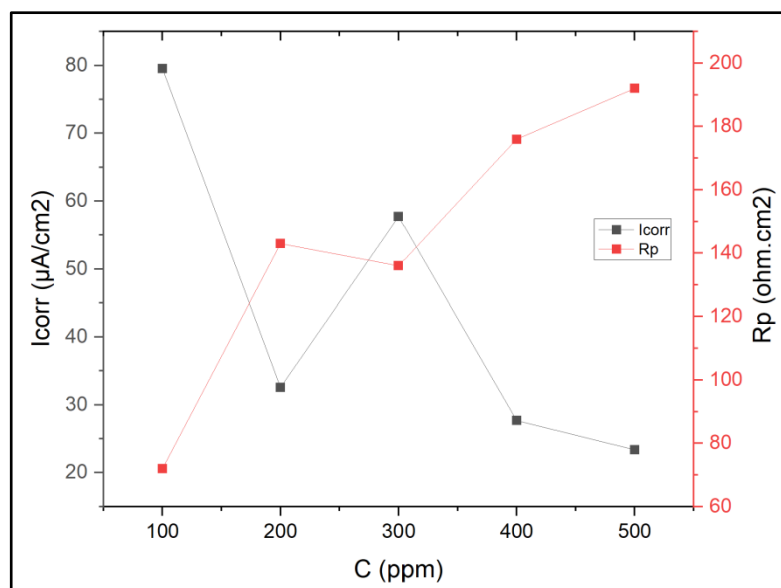


Figure IV.8. L'évolution de la résistance de polarisation, et la densité du courant en fonction de la concentration.

L'augmentation de la résistance de polarisation est induite par l'obstruction des sites actifs anodiques ou cathodiques à la surface métallique de l'acier, résultant de la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbé [17].

IV.2.2.3. Les impédances électrochimiques :

De nombreuses études antérieures [18,19] ont démontré que les mesures d'impédance électrochimique sont capables de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et/ou de protection. Des travaux précédents menés dans notre laboratoire [20,21] sur l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique semblent confirmer que cette technique est particulièrement adaptée pour déterminer le mode d'action des inhibiteurs. Dans notre étude, à partir des diagrammes d'impédance obtenus, nous avons pu accéder à la résistance de transfert (R_t), à la capacité double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur. Les mesures ont été effectuées sur une plage de fréquence de 50 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

La figure III.12 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier/solution obtenus au potentiel d'abandon dans une solution d'HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur.

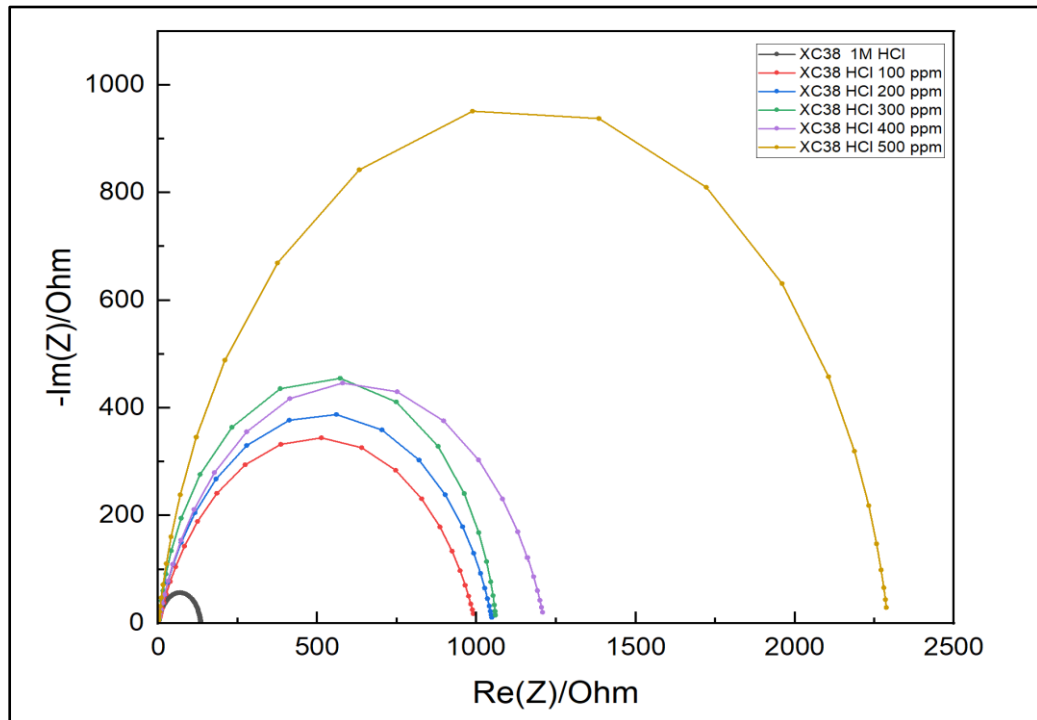


Figure IV.9. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.

Nous observons que, pour toutes les concentrations utilisées, il y a la présence d'une seule boucle capacitive sur les diagrammes d'impédance. Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent en fonction de 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 présentant une surface hétérogène et irrégulière.

L'analyse des diagrammes d'impédance nous conduit à rechercher des schémas électriques équivalents capables de représenter le comportement de l'interface entre le métal et la solution. Ainsi, le circuit équivalent qui permet une bonne description de ces types de spectres est présenté dans la figure III.13. Il comprend un élément de phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance correspondant à la résistance de transfert de charge (R_t), et cet ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondant à la résistance de l'électrolyte ou de la solution (R_s).

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par un logiciel Zsimpwin, le circuit électrique équivalent propose est présenté sur la figure III.13 :

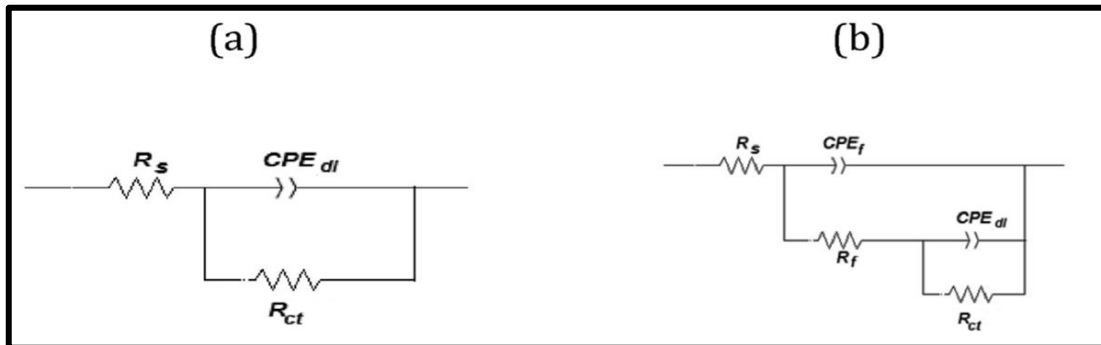


Figure IV.10. Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et sont réunies dans le tableau III.8.

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge comme suit :

$$E (\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t^0}{R_t^{inh}} \quad (III.1)$$

Tableau IV.5. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur.

<i>C</i> (ppm)	<i>R_S</i> (ohm.cm ²)	<i>R_{ic}</i> (ohm.cm ²)	<i>CPE</i> (μF.cm ⁻²) × 10 ⁻³	<i>E</i> %
<i>blanc</i>	0.597	28.54	0.745	/
100	0.984	73.98	1.163	61.42
200	1.108	84.56	1.421	66.25
300	0.821	138.94	0.912	79.46
400	0.689	162.65	1.129	82.45
500	0.634	171.34	1.382	83.34

En se basant sur ce tableau, plusieurs observations peuvent être formulées :

- Avec l'addition de l'inhibiteur, on constate que les valeurs du paramètre CPE varient, passant de $0.745 \times 10^{-3} \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'échantillon sans inhibiteur à $1.382 \times 10^{-3} \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une concentration de 500 ppm de l'inhibiteur. Cette variation est attribuée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier [22,23].

- L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, présente une évolution similaire à celle de la résistance de transfert de charge (R_t), atteignant une valeur maximale de 83.34 % à une concentration de 500 ppm (figure III.14). Ce résultat est en accord avec les observations obtenues à partir des mesures de la courbe de polarisation.

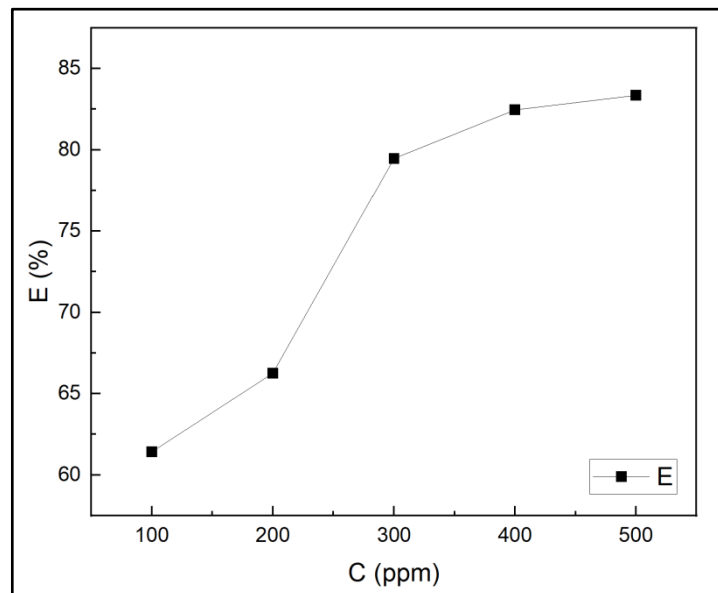


Figure IV.11. L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration del'inhibiteur.

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. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible [5,24].

IV.3. Caractérisation de la surface de l'acier

IV.3.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

➤ Analyse de la surface de l'acier par le MEB en milieu HCl

Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier XC38 avant l'immersion (Figure IV.12 (a)), après 72h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (Figure IV.12 (b)) et avec addition de 500 ppm d'inhibiteur dans l'électrolyte (figure IV.12(c)).

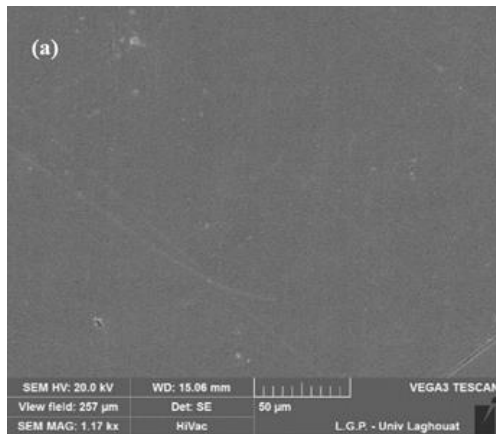


Figure IV.12. (a). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB avant immersion.

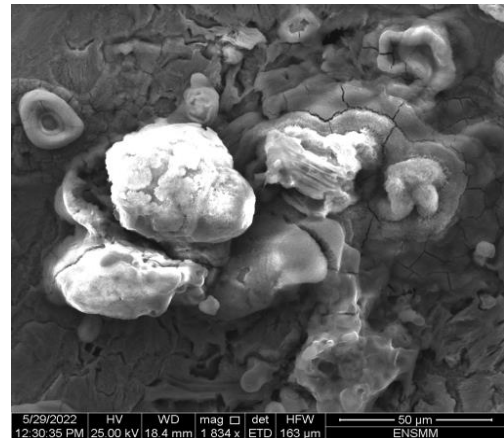


Figure IV.12. (b). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h d'immersion.

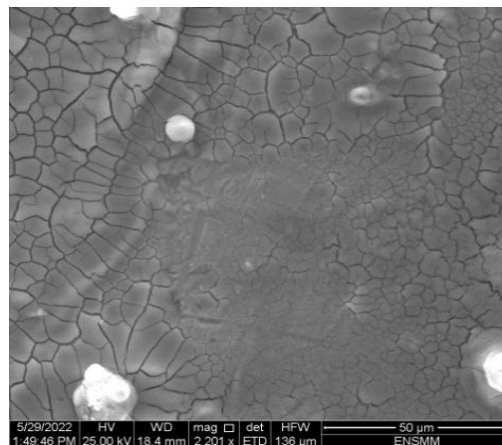


Figure IV.12. (c). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h immersion en présence 500 ppm d'inhibiteur.

L'examen de l'image de la surface de l'acier après 72 heures d'immersion à 25 °C dans une solution de HCl 1M seule (figure IV.12 (b)) révèle des dommages importants

sous forme d'amas gris et de quelques piqûres. Cela indique clairement que l'acier subit une corrosion généralisée sur toute sa surface en l'absence de l'inhibiteur. Les zones endommagées correspondent aux dépôts d'oxyde de fer.

En revanche, la figure IV.12 (c) montre une surface lisse en présence de l'inhibiteur dans la solution de HCl 1M. En comparant les images obtenues avec et sans inhibiteur, nous pouvons conclure que la surface de l'acier est pratiquement exempte de corrosion en présence de l'inhibiteur. Cela est dû à la formation d'une couche adsorbée d'inhibiteur sur la surface de l'acier. Ces observations démontrent que notre inhibiteur prévient la corrosion de l'acier XC38 en limitant l'accès de l'électrolyte à la surface.

➤ Interprétation des spectres EDX

La figure IV.13 (a) présente les spectres EDX obtenus à partir de la surface de l'acier XC38 avant l'immersion. Les figures IV.13 (b) et (c) représentent respectivement les spectres obtenus après 72 heures d'immersion dans l'HCl et dans le système (inhibiteur + HCl 1M) à 25 °C. La comparaison de ces spectres met en évidence la formation d'oxyde de fer résultant de la corrosion de l'acier en présence de HCl 1M, comme en témoigne la présence du pic d'oxygène dans le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. Après 72 heures d'immersion, on observe également l'apparition du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément à la surface.

La figure IV.13 (c) présente le spectre EDX global obtenu à partir de la surface de l'acier XC38 après 72 heures d'immersion dans une solution contenant HCl 1M + 500 ppm d'inhibiteur, avec la présence des pics d'azote et de soufre.

Les spectres présentent une similitude frappante avec la présence des pics de fer et d'oxygène. Pour les pics de fer, les pourcentages atomiques étaient de 100%, 56% et 47%, tandis que pour les pics d'oxygène, les pourcentages atomiques étaient de 0%, 39,5% et 30% pour l'échantillon de référence, l'acier en milieu 1M de HCl et l'acier en milieu HCl + inhibiteur respectivement (Tableau IV.6).

Les spectres (Figure IV.13 (c)) de l'acier corrodé dans HCl 1M montrent clairement que les pics de chlore et d'oxygène diminuent considérablement avec la présence des deux pics de soufre et d'azote. Ces observations confirment que l'acide l'inhibiteur semble arrêter la corrosion de l'acier en formant une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface. La présence d'azote (2.84%) et de soufre (0,3%) est attribuée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier.

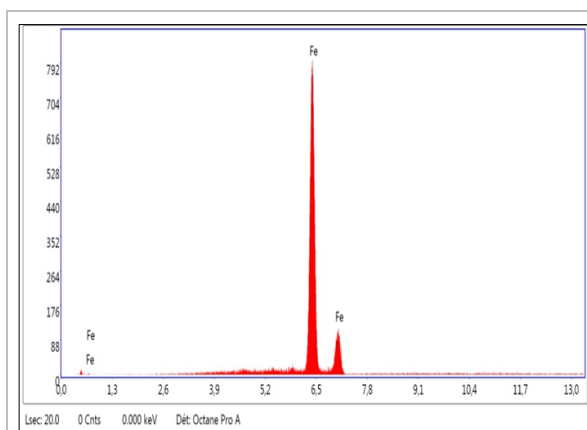


Figure IV.3. (a). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C avant immersion.

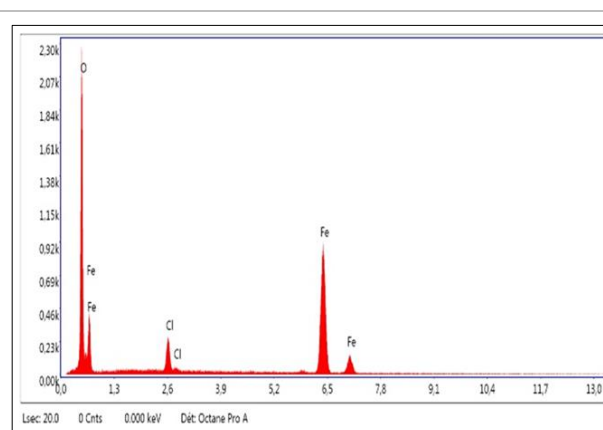


Figure IV.13. (b). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h d'immersion dans l'HCl.

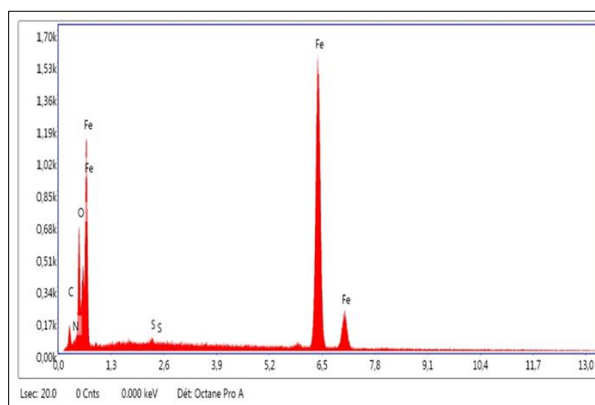


Figure IV.13. (c). EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion en présence 500 ppm d'inhibiteur.

Tableau IV.6. Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC 38 en milieu 1M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur.

<i>Éléments</i>	<i>% atome de XC38</i>	<i>% atome XC38+HCl</i>	<i>% atom XC38 + HCl + Inhibiteur</i>
<i>Fe</i>	100	55.98	49.56
<i>O</i>	-	39.58	25.26
<i>C</i>	-	-	22.04
<i>Cl</i>	-	4.44	-
<i>N</i>	-	-	2.84
<i>S</i>	-	-	0.30

IV.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

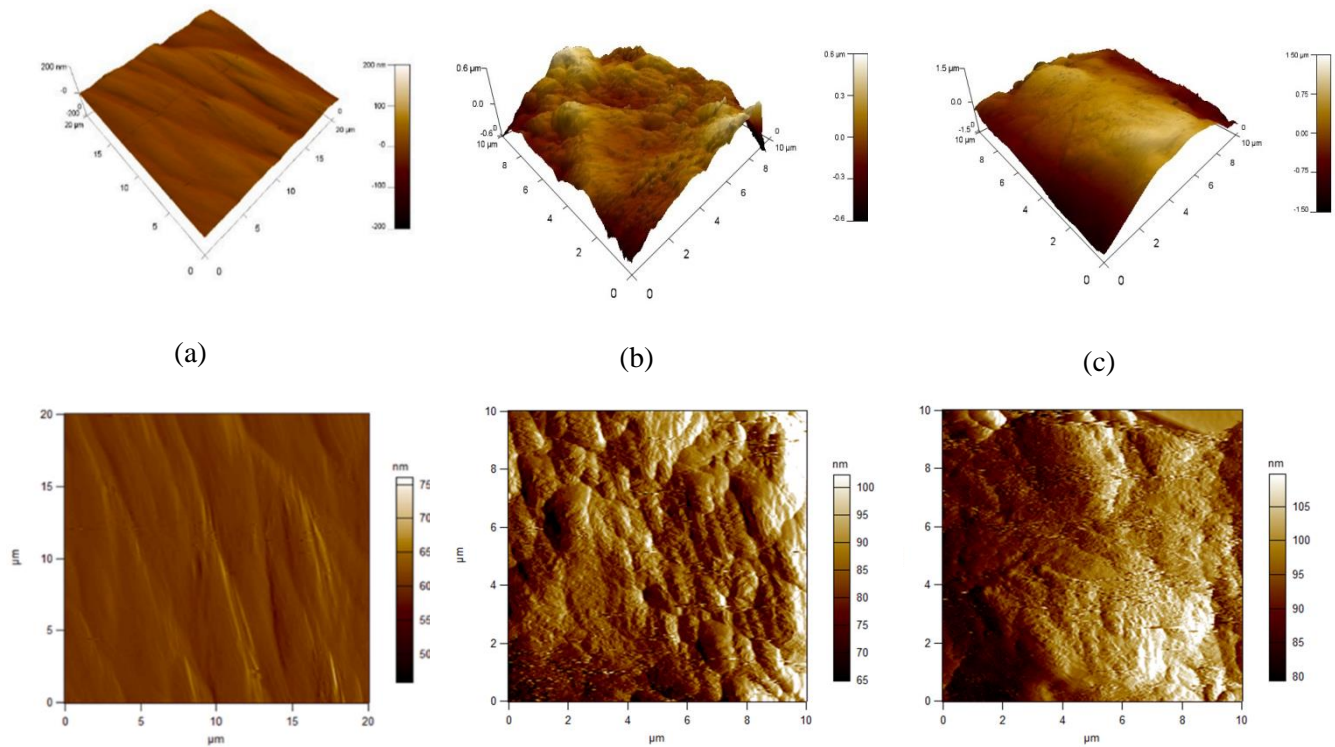


Figure IV.14. Images AFM 2D et 3D de l'acier doux (a) poli, (b) dans HCl 1 M, (c) dans HCl 1 M en présence de 500 ppm de l'inhibiteur

Les images en 2D et 3D de l'échantillon d'acier avant immersion sont présentées dans la Fig.IV.14. (a), avec une rugosité moyenne de surface (R_a) de 9,73 nm. Après immersion de l'échantillon d'acier dans la solution acide sans inhibiteur, cette valeur augmente à 115,94 nm, et la surface devient plus rugueuse, comme illustré dans la Fig.IV.14. (b). En revanche, le R_a diminue à 62,87 nm lorsque l'inhibiteur est présent dans la solution acide. Comme illustré dans la Figure Fig.IV.14. (c), cette réduction rend la surface plus lisse. De plus, grâce au dépôt des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier, une couche protectrice s'est formée, assurant une performance robuste d'inhibition de la corrosion à la concentration optimale de 500 ppm d'extrait.

- [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 al, Ethanol extract of *Fagus sylvatica* leaves as an eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic solution .*Journal of Sustainable Energy*. Vol 1 .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 al, 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 et al, *Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and 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 al, 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] R.Solmaz et al. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1, 3,4-thiadiazol-2-ylidene)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Materials Chemistry and Physics* , Vol 125 .2011.
- [11] M. Belkhaouda , Avocado Nuts Extract (ANE) : An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013).
- [12] D.Yadav et al. Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 52.2010.
-

- [13] Wei-hua Li, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *J Appl Electrochem* (2008) .
- [14] N. Djeddi, et al. Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution. *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-014-1555-3.
- [15] Xianghong Li, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* Vol 51.2009.
- [17] R.D. Armstrong et al, A method for automatic impedance measurement and analysis, Vol 77, Issue 3, 1977.
- [18] Fouad Bentiss, et al . Electrochemical Study of Substituted Triazoles Adsorption on Mild Steel. *Ind. Eng. Chem. Res.*39, 2000 .
- [19] L. Elkadi .et al, The inhibition action of 3,6-bis(2 methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. Vol 42, 2000.
- [20] O. Benali ,et al. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄
- [21] Dris Ben Hmamou, Carob seed oil: an efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Industrial Chemistry* 2012 . DOI: 10.1186/2228-5547-3-25
- [22] 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 .
- [23] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
- [24] 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 :

Le présent travail se concentre sur l'étude gravimétrique de l'acier XC38 en milieu acide HCL, avec un accent particulier sur l'effet inhibiteur sur la corrosion de cet acier. Nous avons commencé notre manuscrit en fournissant un bref rappel des différents types de corrosion susceptibles d'affecter les aciers, ainsi que des méthodes et des outils existants pour évaluer les dommages causés par la corrosion.

Dans le but de déterminer la cinétique du phénomène de corrosion, nous avons utilisé principalement des méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les méthodes gravimétriques consistent à mesurer la perte de poids de l'acier en raison de la corrosion, tandis que les méthodes électrochimiques impliquent l'utilisation de techniques telles que la polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.

Dans notre étude, nous avons évalué l'efficacité inhibitrice de l'extrait sur la corrosion de l'acier XC38 dans un milieu acide (HCL). Les résultats ont montré que le composé objet de cette étude présente une inhibition plus efficace dans le milieu acide HCL. Cela signifie que l'inhibiteur a la capacité de réduire le taux de corrosion de l'acier XC38 lorsque celui-ci est exposé à un environnement acide contenant de l'acide chlorhydrique.

Il est important de noter que l'efficacité inhibitrice peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que la concentration de l'inhibiteur, la température, le pH et la durée de l'exposition à l'acide. Ces paramètres doivent être pris en compte pour optimiser l'efficacité de l'inhibiteur et garantir une protection adéquate contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide HCL.

Les résultats obtenus à partir de la méthode de perte de masse sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'adsorption de cet inhibiteur est confirmée par des analyses de surface effectuées par la microscopie électronique à balayage (**MEB**) équipé par **EDX** et Microscopie à force atomique (**AFM**).

Enfin, sur la base des différentes investigations réalisées, nous pouvons conclure que, cet extrait naturel est un excellent inhibiteur pour l'acier étudié X38 doux en milieu acide, même à très basses concentrations.

En finalité, notre étude met en évidence l'efficacité inhibitrice de cet extrait naturel sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide HCL. Ces résultats fournissent des informations précieuses pour le développement de nouvelles stratégies de protection contre la corrosion des aciers dans des environnements acides similaires. Des études supplémentaires peuvent être nécessaires pour approfondir notre compréhension de ce phénomène et explorer d'autres inhibiteurs potentiels pour une protection anticorrosion améliorée.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de l'effet de concentration et du temps d'immersion sur l'efficacité des inhibiteurs de peruploca sur la corrosion de l'acier non allié pour traitement thermique dans le milieu HCl 1M à 25°C par la méthode de perte de masse, les techniques stationnaires et non stationnaires (polarisation potentio-dynamique, résistance de polarisation linéaire (RPL), impédance électrochimique). Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente d'une part avec la concentration de l'inhibiteur (93 % à 500 ppm), et d'autre part avec le temps d'immersion dans la gamme étudiée 0-14 jours (95,43 % à 14 jours). Les mesures de polarisation potentio-dynamique ont montré que cet inhibiteur est de type 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, Polarisation, Impédance électrochimique.

Abstract

In this work, we studied the influence of concentration effect and immersion time on the efficiency of peruploca extract inhibitors on the corrosion of non-alloyed heat-treated steel in 1M HCl solution at 25°C using the mass loss method, stationary, and non-stationary techniques (potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance). The experimental results obtained show that the inhibitory efficiency of this inhibitor increases with both the inhibitor concentration (93% at 500 ppm) and the immersion time within the studied range of 0-14 days (95.43% at 14 days). Potentiodynamic polarization measurements showed that this inhibitor is of a mixed type. From the electrochemical impedance diagrams, we observed an increase in charge transfer resistance and a decrease in double layer capacitance with increasing inhibitor concentration in the solution. Thermodynamic study revealed that the adsorption of the extract is spontaneous and of a physical type.

Keywords: Steel, Corrosion, Inhibitor, , Adsorption, Polarization, Electrochemical impedance.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير تركيز المادة المثبطة ووقت الانغمار على كفاءة مثبطات استخراج البيروبلوكا على تآكل الفولاذ مولار عند درجة حرارة 25 درجة مئوية باستخدام طريقة فقدان الكتلة وتقنيات HCl 1 غير المشترك للمعالجة الحرارية في وسط ثابتة وغير ثابتة (تحليل الاستقطاب الكهروكيميائي، مقاومة التأقلم الخطية، الانتشار الكهروكيميائي). أظهرت النتائج التجريبية المستحصلة أن كفاءة المثبط المستخدم تزداد عند زيادة تركيز المادة المثبطة (93% عند تركيز 500 جزء في المليون)، وأيضاً عند زيادة وقت الانغمار في نطاق الدراسة من 0 إلى 14 يوماً (95.43% عند 14 يوماً). أظهرت قياسات التحليل الكهروكيميائي للاستقطاب الكهروبيوديناميكي أن المثبط المستخدم من نوع مختلط. من خلال الرسوم الكهروكيميائية للمقاومة الكهروكيميائية، لاحظنا زيادة في مقاومة نقل الشحنة وانخفاض في سعة الطبقة المزدوجة الكهربائية مع زيادة تركيز المادة المثبطة في المحلول. كشفت الدراسة الحرارية أن امتزاز مادة المثبط يحدث بشكل طبيعي ومن النوع الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: فولاذ ، تآكل ، مانع ، امتزاز ، استقطاب ، مقاومة كهروكيميائية