

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Soutenu le/06/2023

Etude du potentiel inhibiteur de corrosion d'un acide organique sur l'acier au carbone en milieu HCl 1M

Réalisé par : Bouchaour Asma
Zerzar Zineb
Ahcene djabalah Farida

Encadré par :
Dr. Bouasla Souad
Dr. Mecibah Wahiba

Année
Universitaire
2023-2024

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné patience, santé et volonté tout au long de mes études.

Un grand merci à notre encadrant M^{me}. Bouasla Souad docteur à L'école supérieure de l'enseignement Technologique de Azzaba-Skikda pour assurer notre encadrement, ses conseils, sa disponibilité et ses encouragements. Nous tenons à remercier vivement M^{lle}. Mecibah wahiba docteur à la faculté de technologie pour son aide précieuse.

Un grand merci est adressé également aux personnels du laboratoire de département de génie des procédés pour leur aide et leur disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger notre travail

Nos remerciements particuliers à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et qui nous ont témoigné leur soutien.

En fin, Nous remercions chaleureusement nos parents et nos amis pour leurs encouragements.



Dédicace

*À **ma mère** qui est la flamme de toutes mes réussites,
Merci pour tout l'amour, l'éducation et le bon sens
que tu m'as fait apprendre., que Dieu me la garde et
la préserve en bonne santé pendant toute ma vie, tu
es le symbole de la générosité, de la tendresse,*

À mes frères

*À mon marie **Mehdi***

*À toute ma promotion de l'université et surtout
Génie chimique A toutes les enseignantes et tous les
enseignants de génie des procédés.*

à tous ceux qui j'aime

Asma

Dédicace

Louange à Dieu qui nous a conduit sur le chemin de la science et de la connaissance et nous a aidés à accomplir ce travail

Je dédie ce travail à:

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes

A mon mari Zineddine pour son Amour, sa Patience,...

A mon fils et la lumière de ma vie Mohamed

A mes frères et sœurs

A Toute ma grande famille

A tous ceux qui me sont chères

Zineb

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi mes chers parents Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mes frères et sœurs.

A toute ma famille_

A chers mes amis

A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin

A MON MARIE *salah eddine*

FARIDA

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations et des symboles	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	4
I.2. Généralité sur la corrosion.....	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Différents modes de corrosion.....	6
I.2.2.1. Corrosion chimique.....	6
I.2.2.2. Corrosion électrochimique.....	6
I.2.2.3. Corrosion bactérienne.....	7
I.2.3. Les facteurs qui influencent la corrosion.....	7
I.2.4. Aspect morphologique de la corrosion.....	9
I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	9
I.2.4.2. Corrosion localisée.....	9
A. Corrosion par piqûre	10
B. La corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage).....	10
C. Corrosion caverneuse	11
D. Corrosion filiforme.....	11
E. Corrosion sous contraintes.....	12
F. Corrosion galvanique	12
G. Corrosion intergranulaire.....	13
I.3. Méthode d'évaluation de la corrosion.....	13
I.3.1. Méthode gravimétrique.....	14
I.4. Protection contre la corrosion.....	14
I.4.1. Protection cathodique.....	14
I.4.2. Protection anodique.....	15
I.4.3. Protection par revêtements.....	15
I.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion	16
I.4.4.1 Définition.....	16

I.4.4.2. Propriétés.....	16
I.4.4.3. Conditions d'utilisation	16
I.4.4.4. Classes d'inhibiteurs.....	17
I.4.4.4.1. La nature des molécules inhibitrices.....	17
A) Inhibiteur organique.....	17
B) Inhibiteurs minéraux	17
I.4.4.4.2. Le mécanisme d'action électrochimique.....	18
A) Les inhibiteurs anodique.....	18
B) Les inhibiteurs cathodiques.....	18
C) Les inhibiteurs mixtes.....	18
I.5. L'adsorption.....	18
I.5.1. Type d'adsorption.....	18
I.5.1.1. Adsorption physique.....	19
I.5.1.2. Adsorption chimique	19
I.5.2. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	20
I.5.2.1. Isotherme de Langmuir.....	20
I.5.2.2. Isotherme de Temkin.....	20
I.5.2.3. Isotherme de Frumkin.....	21
I.5.2.4. Isotherme de Freundlich.....	21
Références bibliographique	22
Chapitre II : Matériaux, Solutions d'étude et Techniques expérimentales.....	25
II.1. Gravimétrie (la perte de masse).....	26
II.2. Matériels.....	26
II.3. Réactifs.....	27
II.4. Matériau d'étude.....	28
II.5. Inhibiteur testé	28
II.6. Préparation de la solution corrosive (HCl 1M).....	28
II.6.1. Solution inhibitrice	29
II.7. Préparation des pièces métalliques.....	29
II.8. Protocole de la méthode de la perte de masse.....	30
Chapitre III : Résultat et Discussion.....	31
III.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	32
III.2. Effet du temps d'immersion	33

III.3. Influence de la température.....	35
III.4 Détermination des énergies d'activation.....	38
III.5. Mécanisme de l'adsorption.....	40
III.5.1. Isotherme d'adsorption	40
III.5.2. Les paramètres thermodynamiques.....	43
Références bibliographiques.....	46
Conclusion générale.....	47

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	La corrosion de l'acier au carbone	05
I.2	Corrosion électrochimique du Fer en milieu acide.	06
I.3	Effets des bactéries sur la corrosion d'un acier et corrosion microbiologie	07
I.4	Corrosion uniforme	09
I.5	Corrosion par piqûre.	10
I.6	Corrosion sélective	11
I.7	Corrosion caverneuse	11
I.8	Corrosion filiforme	12
I.9	Corrosion sous contraintes	12
I.10	Corrosion galvanique	13
I.11	Corrosion intergranulaire.	13
I.12	Formation de couche barrière anodique	18
I.13	Schéma descriptif de l'adsorption physique	19
I.14	Mode d'adsorption d'une molécule organique sur une surface métallique	19
Chapitre II		
II.1	Liste du matériels utilisés	27
II.2	Acide 2-(4-arylbenzamido) pentanedioque	28
II.3	Solution corrosive HCl 1M	28
II.4	Solution inhibitrice 1000 ppm	29
II.5	Les pièces de l'acier au carbone avant et après polissage et nettoyage	30
II.6	Essais de gravimétrie	30
Chapitre III		
III.1	Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur pendant 24 h	32
III.2	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans le HCl 1M et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion	34
III.3	Variation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier au carbone sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur dans le HCl 1M en fonction du temps d'immersion.	35
III.4	La variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en fonction de la température en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur	36
III.5	La variation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier au carbone en milieu HCl 1M	37

III.6	Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone en milieu HCl 1M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur	38
III.7	Droite de transition d'Arrhenius de $\ln (W_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température de l'acier au carbone dans le HCl 1M pour différentes concentrations de l'inhibiteur.	39
III.8	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures	41
III.9	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures	41
III.10	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.	42
III.11	Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.	42
III.12	Évolution de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} en fonction de la température	44

Liste des Tableaux

Chapitre I		
N°	Titre	Page
I.1	Résumé les principaux facteurs de corrosion	8
Chapitre II		
II.1	La composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone	32
Chapitre III		
III.1	Variation de la vitesse de corrosion, efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de la surface de l'acier au carbone dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur	36
III.2	Variation : la vitesse de corrosion et l'efficacité en fonction de la température.	37
III.3	Variation de l'efficacité inhibitrice, la vitesse de corrosion de l'acier au carbone HCl 1M en fonction du temps d'immersion, en absence et présence différentes concentrations de l'inhibiteur	40
III.4	Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur	43
III.5	Les enthalpies et entropies, ΔH_a^0 et ΔS_a^0 du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur	44
III.6	Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.	45
III.7	Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures	48
III.8	Paramètre thermodynamique d'adsorption de l'inhibiteur en milieu HCl1M pour différentes températures	49

Liste des Abréviations et des Symboles

Symbole/Abréviation	Signification	Unité
ΔG°_{ads}	Energie libre standard d'adsorption	kJ/mol
ΔH°_a	Enthalpie standard d'activation	kJ/mol
ΔH°_{ads}	Enthalpie standard d'adsorption	kJ/mol
Δm	Perte de masse	g
ΔS°_a	Entropie standard d'activation	kJ/mol.k
ΔS°_{ads}	Entropie standard d'adsorption	kJ/mol.k
ΔE	Différence de potentiel	V
$^{\circ}C$	Degré Celsius	
A	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	
a	Constante d'interaction entre les particules adsorbées	
b	Désigne le coefficient d'adsorption	
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur	ppm (mg/L)
E_a	Energie d'activation sans inhibiteur	kJ/mol
E_a^{inh}	Energie d'activation de l'inhibiteur	kJ/mol
EI	Efficacité inhibitrice	%
h	Constante de Planck	J/k
ISO	Organisation internationale de normalisation	
k	Kelvin	
K_{ads}	Constante d'adsorption	L/mg
N	Nombre d'Avogadro	mol ⁻¹
NACE	National association of corrosion engineers	
R	Constante des gaz parfait	J/mol.k
S	Surface de l'acier	cm ²
T	Température	$^{\circ}C$ ou k

t	Temps	Heures
$V_{\text{corr}}/W_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion	g/cm ² .h
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	
θ	Taux de recouvrement de la surface métallique par l'inhibiteur	

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange, featuring a shadow and a 3D effect. The scroll is unrolled in the center, with the text 'Introduction générale' written on it in a bold, black, serif font.

Introduction générale

Introduction générale

L'acier au carbone est un type d'acier qui contient principalement du fer et une petite quantité de carbone, généralement moins de 2%. Le carbone est ajouté à l'acier pour lui conférer des propriétés spécifiques, telles que la résistance, la dureté et la capacité à être durci par traitement thermique. L'acier au carbone est l'un des matériaux les plus couramment utilisés dans l'industrie de construction en raison de sa disponibilité, de sa polyvalence et de son coût relativement bas. Cependant, le problème majeur de l'acier au carbone est sa faible résistance à la corrosion. [1]

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'action de plusieurs paramètres de l'environnement où il est employé.

Les conséquences engendrées par ce phénomène sont importantes et dans divers domaines, en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec de lourdes incidences économiques. La compréhension des différents phénomènes intervenant lors de la corrosion pourrait permettre d'y remédier et réduire efficacement ses conséquences.

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, principalement dans le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc.). Parmi ces acides, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé.

L'agressivité des solutions acides conduit à l'utilisation indispensable d'inhibiteurs de corrosion pour protéger les matériaux métalliques. [2] ces derniers constituent un moyen original de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer considérablement la vitesse de corrosion des matériaux. [3-4]

Les inhibiteurs de corrosion organiques fonctionnent en formant une couche protectrice sur la surface du métal, ce qui empêche l'attaque corrosive de l'acide. Cette couche protectrice peut être adsorbée physiquement ou chimiquement sur la surface métallique, formant ainsi une barrière entre le métal et l'acide, ou bien réagir chimiquement avec l'acide pour former des produits moins corrosifs. [5]

Au regard des nouvelles contraintes environnementales, l'enjeu aujourd'hui est l'utilisation d'inhibiteurs éco-compatibles, biodégradables et bon marché et moins coûteux. C'est en particulier pour cette raison, que les recherches se dirigent principalement vers des

molécules organiques vertes non toxiques et stables.

Notre travail est consacré à l'étude expérimentale de l'action protectrice d'un inhibiteur organique contre la dissolution de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M, par la technique de la perte de masse, et de comprendre son mécanisme d'action.

Le présent manuscrit est structuré en trois chapitres en plus d'une introduction générale :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique exhaustive sur le phénomène de la corrosion, ainsi que les différentes méthodes de protection contre la corrosion.

Le Second chapitre décrit les réactifs, les matériels, ainsi que les méthodes et les conditions expérimentales utilisés dans notre travail.

Le troisième chapitre dans lequel sont présentés les résultats et discussions : interprétation, et comparaisons des résultats obtenus.

Ce travail s'achève par une **conclusion générale** récapitulant l'essentiel des résultats obtenus, on donnera aussi quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Schmitt. G, (1984). Application of Inhibitors for Acid Media. *Br. Corros. J*, 19, 166-176.
- [2] Ismaily Alaoui. K, Ouazzani. F, Kandriodi. Y, Azaroual. A. M, Rais. Z, Filali Baba. M, Taleb. M, Chetouani. A, Aouniti. A, & Hammouti. B. (2016). Effect of some Benzimidazolone compounds on C38 steel corrosion in hydrochloric acid solution. *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(1), 244-258.
- [3] Mocachi. K, Hamel. A, Zazoua. A, & Kherrat. R. (2008). Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement. *Revue des Energies Renouvelables*, 11(3), 357-362.
- [4] Buchanan. R. A & Stansbury. E. E, (1930). *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. Master's thesis. University of Tennessee.
- [5] Chadwick. D & Hashemi. T. (1979). Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: Surface Films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper. *Surf. Sci*, 89, 649–659.

An orange scroll graphic with a light-to-dark gradient, rounded corners, and a vertical strip on the left side. The text is centered on the scroll.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Du point de vue étymologique le terme « corrosion » vient du mot latin « corrodere » qui signifie ronger ou attaquer. La corrosion résulte d'interaction chimique et/ou physique entre le matériau et son environnement. L'acier au carbone est largement utilisé, il trouve son application dans tous les secteurs industriels, dans les équipements publics, bâtiment, moyens de transport, composants mécaniques, composants électroniques, outillage, ustensiles de cuisine...etc. Son inconvénient majeur est sa faible résistance à la corrosion, surtout lorsqu' il est en contact avec un atmosphère humide, immergé en eau douce ou saline, implanté dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives tel que l'acide chlorhydrique.

On estime que la corrosion détruit un quatre de la production annuelle mondial d'acier ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4 % du produit national brut. Elle entraîne des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables. [1]

Pour une meilleure connaissance et une bonne maitrise du phénomène de corrosion, il est indispensable d'étudier, et connaître les causes et les mécanismes responsable de ce processus, afin d'y remédier. [2]



Figure I.1 : La corrosion de l'acier au carbone

I.2. Généralité sur la corrosion

I.2.1. Définition

La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044, est la suivante : interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. [1]

I.2.2. Différents modes de corrosion

La corrosion peut se développer selon différents processus :

I.2.2.1. Corrosion chimique

C'est la dégradation des métaux par le milieu environnement, et on distingue :

- La corrosion sèche : c'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et un gaz tel que O_2 , SO_2 , H_2O) à haute température ;
- La corrosion qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou les métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple).[3]

Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. [4]

I.2.2.2. Corrosion électrochimique

Appelée aussi corrosion humide, c'est le mode le plus fréquent et le plus important de la corrosion. Il se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu corrosif qui l'environne ou dans les deux à la fois. Par conséquent, il y a formation d'une pile avec passage d'un courant électrique. C'est essentiellement une réaction d'oxydoréduction qui correspond à l'oxydation du métal (réaction anodique) sous forme d'ions ou d'oxydes, et la réduction d'un agent oxydant (réaction cathodique). [4]

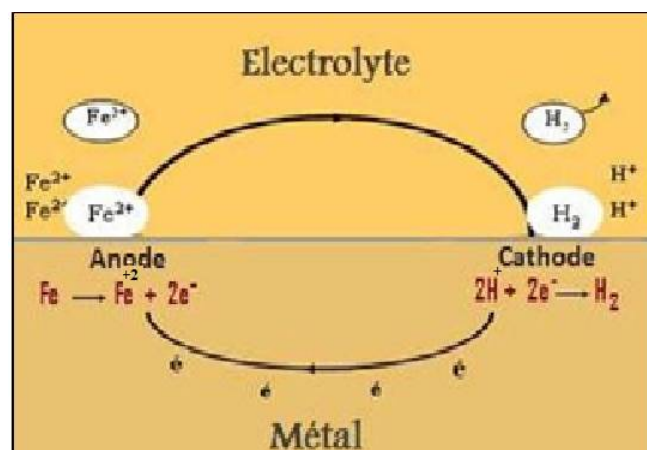


Figure I.2 : corrosion électrochimique du Fer en milieu acide.

I.2.2.3. Corrosion bactérienne

Appelée aussi bio-corrosion, elle consiste à une attaque directe des bactéries ou par l'intermédiaire de leurs métabolites, des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types. [5]

- Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'acide organique, le cas le plus répandu est la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal ;
- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire de l'hydrogène.



Parfois, on observe sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.[4]

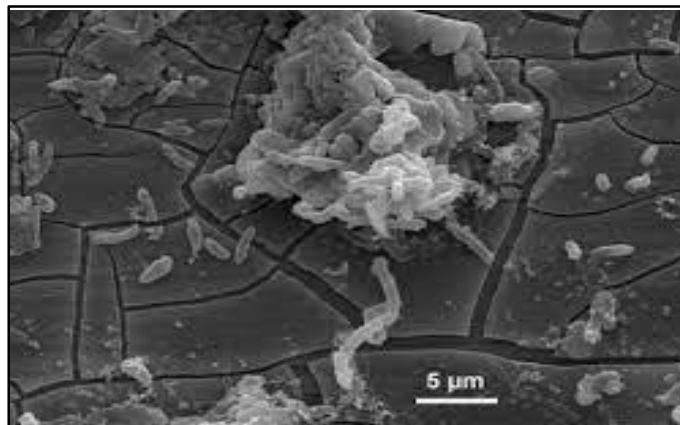


Figure I.3 : effets des bactéries sur la corrosion d'un acier (corrosion microbiologique).

I.2.3. Les facteurs qui influencent la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, on trouve les conditions d'emploi et la durée d'exploitation qui jouent un rôle prépondérant.

Tableau I.1 : Résume les principaux facteurs de la corrosion. [6]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif ; • Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz (CO₂, H₂S) ; • Acidité (PH) du milieu, salinité, température et pression. • Présence de bactéries.
---	--

Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; • Impuretés dans l'alliage, inclusions ; • Traitements thermiques, mécaniques ; • Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication ; • Emploi d'inhibiteurs ; • Croûtes d'oxydes superficielles ; • Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement ; • Tensions mécaniques internes ou externes ; • Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; • Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂. [7]

- **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau. [8]

- **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques, donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu. [9]

- **Effet de la structure du matériau**

La structure du matériau joue un rôle très important dans la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération la composition de l'alliage, la forme, les défauts de fabrication et l'état de la surface et les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs,...). [10]

- **Effet de salinité**

Les ions chlorures sont omniprésents dans les eaux naturels et industriels où les métaux tels que les aciers, aluminium, cuivre sont largement utilisés. En solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée. [11]

- **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte influe sur la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration, des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst. L'augmentation du débit entraîne l'augmentation d'apport de substances agressives à la surface du métal, et élimination des produits de corrosion et des couches de protection. À faible débit, les matériaux agressifs ont suffisamment de temps pour être en contact avec la surface métallique, différents dépôts peuvent s'accumuler et provoquer une corrosion localisée.[7]

I.2.4. Aspect morphologique de la corrosion

Le premier aspect de la corrosion est visuel, elle prend diverses formes, qui peuvent être divisé principalement en deux grandes classes, selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée : en corrosion généralisée et corrosion localisée.

I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion généralisée lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution agressif est attaquée de manière uniforme et régulière. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée (la surface est à la fois) cathode et anode. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils sont insolubles. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins. [12, 13]

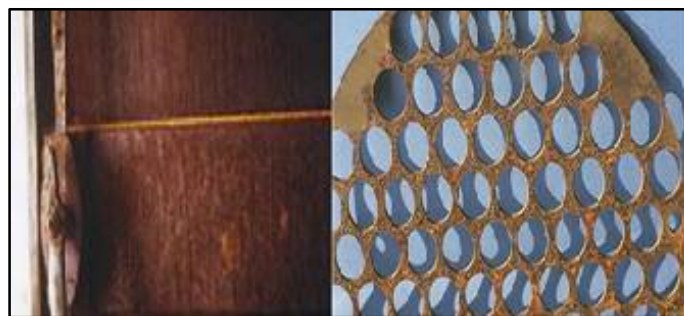


Figure I.4 : corrosion uniforme.

I.2.4.2. Corrosion localisée

Elle survient lorsque le matériau est mis en présence d'un milieu qui a un comportement sélectif envers lui. Les origines de cette sélectivité sont multiples.

On désigne sous ce terme toutes formes de corrosion dans laquelle les pertes en métal n'affectent que quelques zones spécifiques du matériau. Les différentes formes de corrosion

localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée « couche passive » formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant. Il existe de nombreuses formes de la corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés.[12]

A. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est produite par certains anions ; notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre et de profondeur. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et finir par percer intégralement la surface métallique. [14] Ceci peut entraîner, à terme, la perforation de la pièce et sa fragilisation sans qu'une perte de poids appréciable est enregistrée. De ce fait, elle peut être considérée comme étant la forme de corrosion la plus dangereuse car, elle est difficilement réparable. [15]

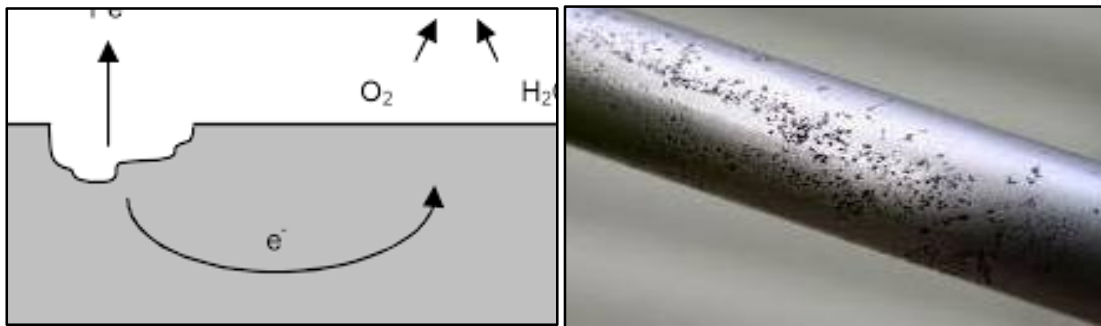


Figure I.5 : Corrosion par piqûre.

B. La corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage)

Comme son nom l'indique, ce mode d'usure conduit à la dissolution sélective de l'un des composants de l'alliage s'il est homogène ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. Conduisant à la formation d'une structure poreuse, fragile et sans force. [16] Ce phénomène est observé dans le cas de la dézincification du laiton (alliage Cu-Zn) ou de la corrosion du graphite dans la fonte grise. [17,18] Différents cas de corrosion sélective sont classés selon les propriétés de l'alliage considéré.

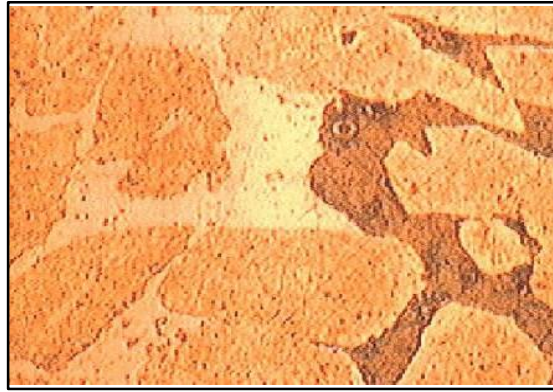


Figure I.6 : corrosion sélective.

C. Corrosion caverneuse

Elle est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles. La corrosion caverneuse est généralement associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités et des surfaces jointives ou dans des dépôts discontinus. [18, 19] Elle est aussi due à une aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique) créant ainsi une pile électrochimique. Il y a alors attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. [20, 21]



Figure I.7 : corrosion caverneuse.

D. Corrosion filiforme

Elle est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...etc.) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. [21] La présence d'ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution

aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant des produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement. [22-23]



Figure I.8: Corrosion filiforme

E. Corrosion sous contraintes

Elle résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu corrosif (réaction électrochimique). C'est les cas de la fragilisation par hydrogène de certains aciers en présence de H_2S , ou de la fissuration des aciers inoxydables par l'ion Chlorure. Le processus se déroule en deux phases successives, d'initiation et de propagation. Il dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température. [24]



Figure I.9: corrosion sous contraintes.

F. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique, lorsque deux métaux ayant des potentiels différents sont mis en contact dans une solution électrolytique. Le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion. [25,26]

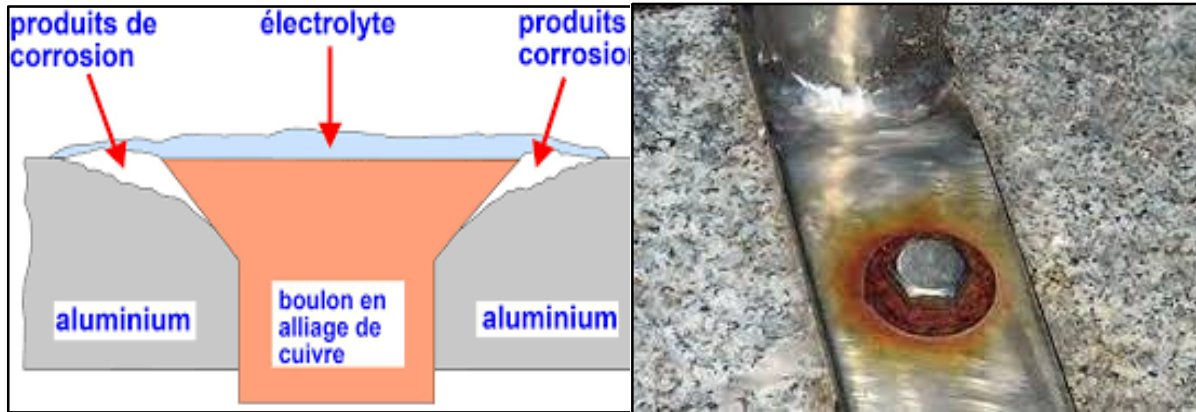


Figure I.10 : corrosion galvanique.

G. Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal. Elle est due principalement soit à la présence d'impureté, soit à l'appauvrissement de l'un des constituants ou l'enrichissement par précipitation lors d'un traitement thermique tel que la soudure par exemple. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques. C'est un phénomène très dangereux car il est microscopique et invisible dans ses étapes initiales. [27,28]

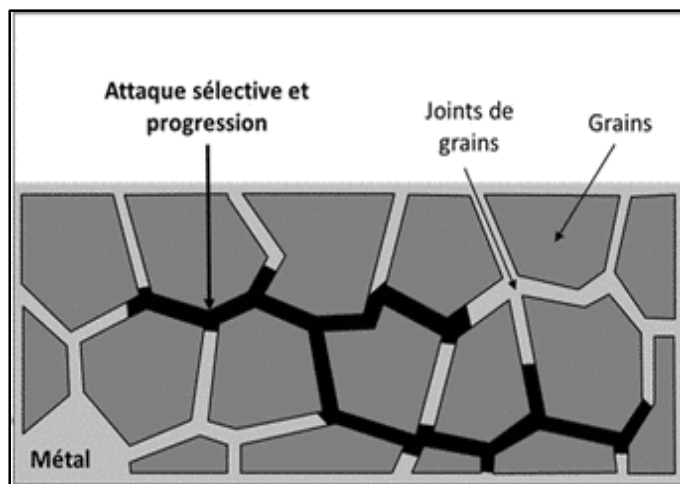


Figure I.11 : corrosion intergranulaire.

I.3. Méthode d'évaluation de la corrosion

La corrosion est un phénomène complexe qui peut être étudié par différentes techniques. Les plus courantes sont la gravimétrie, les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire. Ces techniques permettent de déterminer la vitesse de corrosion et les mécanismes de corrosion, les cinétiques de réaction, les taux de corrosion, les potentiels de corrosion et les facteurs influençant la corrosion. [29]

I.3.1. Méthode gravimétrique

Également connue sous le nom de la méthode de perte de masse. Cette méthode présente l'avantage d'être facile à réaliser et ne nécessite pas de matériels sophistiqués. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface donnée avant et après son immersion dans un milieu corrosif pendant une durée bien déterminée et à une température constante. Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion du métal immergé dans un électrolyte agressif. Cette méthode nécessite une grande précision et une grande attention aux détails lors de la manipulation des échantillons et des réactifs. [30]

I.4. Protection contre la corrosion

La corrosion est un processus naturel de dégradation des métaux. Elle affecte le comportement mécanique et physique des matériaux, ce qui met en péril l'intégrité des structures.

La lutte contre la corrosion doit être envisagée dès l'étape préliminaire de conception d'une installation. Les mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux futurs problèmes, lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique et bâtiments...etc., où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Il existe plusieurs techniques pour la protection contre la corrosion, y compris le choix judicieux du matériau, le design convenable des pièces en fonction des contraintes imposées par l'application, la modification de la surface du matériau, en fonction de son environnement, par des traitements thermochimiques, des revêtements, de la peinture..., ou par utilisation des inhibiteurs de corrosion.

I.4.1. Protection cathodique

La protection cathodique est une technique importante pour la prévention de la corrosion dans les structures métalliques. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie pétrolière et gazière, les industries maritimes, les infrastructures publiques, les pipelines, les réservoirs de stockage et autres structures métalliques.

Ce mode de protection consiste à maitre le métal dans son domaine d'immunité. Elle peut se faire soit par la méthode de l'anode sacrificielle, soit par la méthode de courant imposé. La méthode de l'anode sacrificielle implique l'utilisation d'un métal moins noble et plus réactif que le métal à protéger, qui joue le rôle d'anode et se corrode progressivement à la place de la structure protégée. La méthode de courant imposé, appelé, plus communément, protection par

soutirage, assure la protection de certaines pièces très sensibles ou d'accès difficile. Elle utilise une source de courant externe pour imposer un potentiel cathodique sur le métal à protéger, ce qui empêche la réaction de corrosion. [31]

I.4.2. Protection anodique

Cette méthode est réservée aux métaux qui peuvent être passifs. On fait augmenter le potentiel par polarisation anodique de façon qu'il se situe dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée car, elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. La protection anodique est utilisée dans de nombreux domaines, tels que les industries chimiques et pétrolières. [32]

I.4.3. Protection par revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements. Un revêtement doit résister à l'attaque de son milieu de contact, il doit aussi adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Il existe une grande variété de revêtements disponibles sur le marché, chacun ayant des propriétés spécifiques adaptées à différents types de surfaces et d'environnements.

Certains exemples courants de revêtements de protection comprennent :

- Les revêtements anticorrosion, tels que les peintures, les vernis, les émaux et les enduits protecteurs, qui sont appliqués sur des surfaces métalliques pour prévenir la corrosion et l'oxydation ;
- Les revêtements de protection contre l'usure, tels que les revêtements en caoutchouc, les revêtements en polymère, les céramiques et les métaux durs, qui sont appliqués sur des surfaces qui subissent une usure régulière pour prolonger leur durée de vie et améliorer leur performance ;
- Les revêtements ignifuges, tels que les enduits intumescents, les panneaux ignifuges et les peintures ignifuges, qui sont utilisés pour retarder ou empêcher la propagation du feu sur des surfaces inflammables ;
- Les revêtements antifouling, tels que les peintures et les enduits, qui sont utilisés sur les coques de navires pour prévenir la croissance des organismes marins et améliorer l'efficacité énergétique.

Il est important de choisir le revêtement convenable pour chaque application spécifique afin d'assurer une protection adéquate de la surface concernée. Les propriétés des revêtements, telles que leur résistance à la corrosion, leur durabilité, leur adhérence et leur résistance à la chaleur, doivent être prises en compte lors du choix du revêtement approprié. [33]

I.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.4.4.1. Définition

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE) un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal mis en contact avec ce milieu. [34]

Il forme à la surface du métal un film continu et étanche qui isole ce dernier de l'agent corrosif. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dépend de sa concentration et des conditions du milieu agressif. Les inhibiteurs organiques sont des composés chimiques contenant des hétéroatomes :

- Azote N: amine R_2N , ammoniums quaternaire R_3N^+H , amides, oximes $RR'C=N-OH$, nitriles $RC=N$;
- Soufre S : dérivés de la thiourée, mercaptans RSR' , sulfoxydes $RR'SO$, thiazoles C_3H_3NS ;
- Oxygène : alcools acétyliques $R-C=C-CH_2OH$, les acides carboxyliques et les carboxylates $RCOOR'$ (benzoate par exemple) ;
- Phosphor P: phosphonates $RPO(OH)_2$. [34]

Un inhibiteur doit obéir à plusieurs exigences.

I.4.4.2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisations ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux pour rester compétitif par rapport aux autres techniques. [35]

I.4.4.3. Conditions d'utilisation

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

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

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.) assurant la protection anti corrosion. [36]

I.4.4.4. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, parmi les classements possibles on peut distinguer les inhibiteurs selon :

I.4.4.4.1. La nature des molécules inhibitrices

A) Inhibiteurs organiques

Ce sont les plus utilisés du fait de leur faible écotoxicité. Ce sont, en général, des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un hétéroatome qui sert de centre actif pour la fixation sur le métal (Soufre, Azote, Oxygène et Phosphore). L'un des inconvénients de ces molécules est leur dégradation à haute température. En augmentant la température, les inhibiteurs organiques se dégradent et perdent de leur pouvoir anticorrosif. Les inhibiteurs organiques les plus efficaces sont les composés contenant des fonctions organiques, des électrons π en triple ou en double liaisons conjuguées ou non conjuguées. Ils possèdent également dans leurs structures des cycles aromatiques.[37]

B) Inhibiteurs minéraux

Ces molécules sont, le plus souvent, utilisées dans les milieux proches de la neutralité, en milieu alcalin et rarement en milieu acide. Ce sont des produits qui se dissocient en solution et ce sont les produits de dissociation qui possèdent une activité inhibitrice. Ils ont tendance à se combiner avec soit l'ion métallique, soit l'anion hydroxyde (OH^-) pour former des composés peu solubles qui précipitent. Le précipité ainsi obtenu forme un film imperméable et protecteur.

Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO_4^{n-} tel que les chromates, les

molybdates, les phosphates, les silicates. Ils sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé. [38]

I.4.4.2. Le mécanisme d'action électrochimique

A) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques ralentissent la dissolution anodique du métal. Leur activité est visible sur les courbes de Tafel et se traduit par un déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs plus nobles. L'inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques où les atomes métalliques passent en solution. [39]

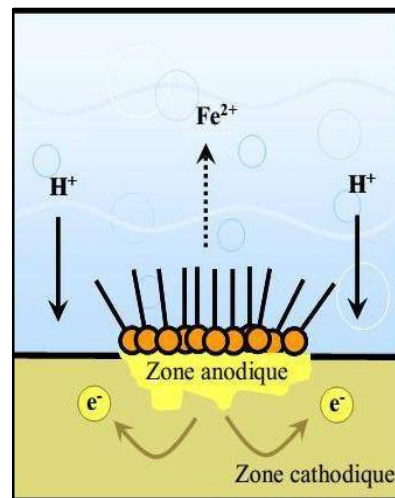


Figure I.12 : formation d'une couche barrière anodique.

B) Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ils s'adsorbent sur les sites cathodiques où se produit la réduction des protons ou de l'oxygène dissous. Ils sont très utilisés dans les milieux acides.[40]

C) Les inhibiteurs mixtes

Ces types d'inhibiteurs affectent à la fois les réactions anodiques et cathodiques, et la plupart de ces inhibiteurs sont des composés organiques. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [41]

I.5. L'adsorption

I.5.1. Type d'adsorption

L'adsorption des inhibiteurs est un phénomène de surface. Il est régi par deux principaux types d'interaction inhibiteur/interface métallique, à savoir l'adsorption physique et

l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique de l'inhibiteur et la nature de la solution corrosive. [42]

I.5.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). On distingue deux cas : si $E_{\text{corr}} < E_0$ on observe l'adsorption préférentielle des cations, si au contraire $E_{\text{corr}} > E_0$ on observe l'adsorption des anions. [43]

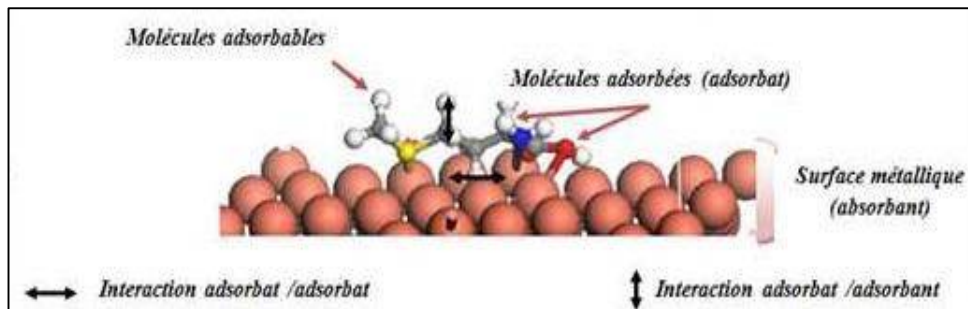


Figure I.13 : schéma descriptif de l'adsorption physique.

I.5.1.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un mécanisme qui fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et l'inhibiteur, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables car les énergies de liaisons sont importantes. On rencontre, souvent, le transfert inhibiteur donneur/métal accepteur ; cependant, il existe aussi le transfert le métal donneur d'électrons/inhibiteur accepteur. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. [44] Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres π , La présence des insaturations favorise aussi l'efficacité inhibitrice.

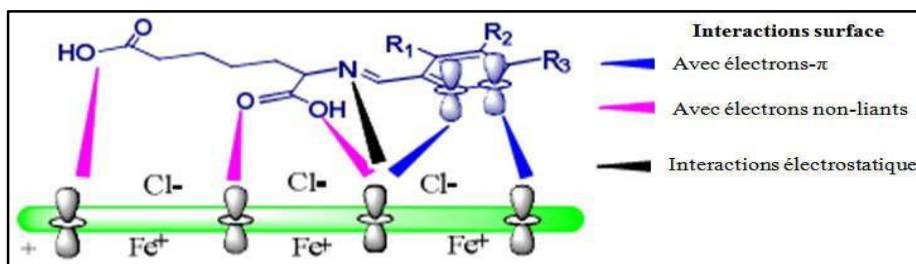


Figure I.14 : mode d'adsorption d'une molécule organique sur une surface métallique.

Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs hétéroatomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. [45,46] L'efficacité de l'inhibition augmente

dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{O < N < S < Se < P}$$

I.5.2. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

I.5.2.1. Isotherme de Langmuir

Selon le modèle de Langmuir il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule, et les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables, et par conséquent l'énergie d'adsorption est constante.[47] La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = k_{ads}(1 - \theta) * C_{inh} \quad \text{I.2}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad \text{I.3}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des}\theta \quad \text{I.4}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = b * C_{inh} \quad \text{I.5}$$

La fraction des sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + C_{inh}} \quad \text{I.6}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I.5.1.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a

attraction ou répulsion entre les particules adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b * C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad \text{I.7}$$

Où a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

I.5.1.3. Isotherme de Frumkin

Le modèle de Frumkin tient en compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-a\theta) = K * C_{inh} \quad \text{I.8}$$

Où :

K : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur;

a : Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

Le paramètre d'interaction a prend des valeurs positives quand l'énergie libre d'adsorption diminue et négatives lorsque l'énergie augmente.

I.5.1.4. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisé en cas de formation de multicouches sur la surface métallique où les sites actifs sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est donné par la relation suivante :

$$\log \theta = a \log C_{inh} + \log k_{ads} \quad \text{I.9}$$

Où :

a : Quantité adsorbée par gramme du solide;

C_{inh} : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption;

K_{ads} : capacité d'adsorption (mg/l).

Références bibliographique

- [1] Landolt. D, (2003). Corrosion et chimie de surface des métaux, 2^{ième} édition, Presses polytechniques et universitaires Romandes.
- [2] Brahim. H. L, (2011). Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène. Mémoire de magister, université Mentouri de Constantine.
- [3] Boucherit. L, (2012). Corrosion d'une diamine aromatique et de base de Schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M. Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif.
- [4] Perin. R, Pierre. J. P, (1999). Chimie industrielle, 2^{ième} édition, Dunod.
- [5] Mehibil. R, (2008). Etude 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 Skikda
- [6] Zaoui. C, (2018). Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique. Mémoire de master, université de Khemis Miliana.
- [7] Messikh. S, (2022). Étude de l'inhibition de la corrosion d'acier doux par des composés organiques en milieu acide. Thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine.
- [8] Faustin. M, (2013). Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*. Thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane.
- [9] Dammarie. F, Goubard. F, Griesmas. P & Sadki. S, (2001). La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites. 1^{ière} Edition, Paris.
- [10] Hamani. H, (2015). Caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif.
- [11] OukiL. D, (2002). Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrok (PPy) et de poly orthomethoxy amine pâma dans la protection du fer contre la corrosion. Mémoire de magister, université de Bejaia.
- [12] Scully. J. C, (1995). Corrosion protection, principes fondamentaux, MASSON.
- [13] Uhlig. H, (1970). Corrosion et protection, 1^{ière} édition, Dunod.
- [14] Béranger. G, Mazille. H, (2002). Corrosion et anticorrosion, 1^{ière} édition, Hermes Science Publications.
- [15] Fontana. M. G, (1988). Corrosion Engineering, 3^{ième} édition, McGraw-Hill Book Company.

- [16] Aliouali. A, (2017). Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Mémoire de magister, université de Batna.
- [17] Lefevre. B, (2014). Corrosion des aciers revêtues de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles. Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie.
- [18] Boumersbach. P, Dumont. C, & Millet. J. P, (2005). Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism. 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec-Canada.
- [19] Bentiss. F, (1990). Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de Corrosion en milieu acide. Thèse de Doctorat, université des Science et Technologies de Lille-France.
- [20] Derfouf-Talbi. H, (2019). Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M. Thèse de doctorat, université de Tlemcen.
- [21] Zenasni. C, (2013). Etude d'inhibition de la corrosion d'acier doux par des copolymères à base des poly 4-vinylpyridines. Thèse de doctorat, université de Tlemcen.
- [22] Boudieb. N, (2008). Évaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques. Mémoire de Magister, université de Boumerdes.
- [23] Karima. A, (2022). Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de L'ASCITEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux. Thèse de doctorat, université de Annaba.
- [24] Steele. G, (1994). Filiform Corrosion on Architectural Aluminium, *Anti-corrosion Methods & Materials*, 41(11), 8-12.
- [25] Larabi. O, (2017). Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif. Thèse de doctorat, université de Tlemcen.
- [26] Marmi. H, (2018). Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Thèse doctorat, Université de Biskra.
- [27] Lemaitre. C, Dabosi. F, & Baroux. B, (1990). Les aciers inoxydables. Éditions de Physique.
- [28] Lamoureux. J. J, (1994). Précis de corrosion, 2^{ème} éditions, Masson.
- [29] McCafferty. E, (2010). Introduction to Corrosion Science, 4^{ème} édition, Springer.
- [30] West. D. A, Holler. D.M, Crouch. F.J, (2014). Fundamentals of analytical chemistry, 9^{ème} édition, Belmont, CA: Brooks/Cole.

- [31] Winston. R, Uhling. H, (2008). Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion science and engineering, 4^{ième} édition, John Wiley & Sons.
- [32] Menasria. H, (2014). Anodic protection of stainless steel in seawater. Journal of Materials Science and Engineering B, 4(2), 74-81.
- [33] El Bakouri. H, (2000). Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire DESA, université Mohammed-1 Oujda.
- [34] Putilova. N, Balezin. S. A, Barannik. V. P, (1960). Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press.
- [35] Derfouf-Talbi. H, (2019). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1 M. Thèse de doctorat, université Tlemcen.
- [36] Madora. N, (2011). Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérivé dans le milieu H₂SO₄. Mémoire de magister, université de Ouargla.
- [37] Bensaha. A, (2020). Étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca. Mémoire de Master, université de Ghardaia.
- [38] Rozenfeld. L, (1981). Corrosion Inhibitors, 2^{ième} édition, McGraw-Hill Book.
- [39] Ahmed. A. A, (2014). Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse de doctorat, université de Lorrain.
- [40] Mustapha. D, (2008). Étude, simulation et dimensionnement d'un système de protection cathodique par courant imposé d'une structure enterrée de pipeline. Mémoire de Magister, université de blida.
- [41] Moinard. A & Calais. M, (1970). Manuel de Protection Cathodique, éditions Technip.
- [42] Thomas. J, (1980). Corrosion Inhibitors, 5th European, université Ferrara Italy.
- [43] Antropov. L, (1962). "Metallic Corrosion" ,1st International Congress, London.
- [44] Bouazza. F, (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire de Magister, université de Tlemcen.
- [45] Emna. E, (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, université de Strasbourg.
- [46] Berka. N, (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, université Ibn Zohir Agadir.
- [47] Landolt. D, (1993). Corrosion et chimie de surface des métaux, 1^{ière} édition, Alden press.

An orange scroll graphic with a white border and a drop shadow, featuring a vertical strip on the left side and a small circular tab on the top right. The text is centered on the scroll.

Chapitre II :
Matériaux, Solutions d'étude et
Techniques expérimentales

Cette partie décrit la méthode expérimentale utilisée qui la gravimétrie. Un exposé succinct de l'ensemble de matériel, matériels et de réactifs et utilisés pour la réalisation de nos expériences.

II.1. Gravimétrie (la perte de masse)

C'est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour étudier la vitesse de corrosion, et l'efficacité inhibitrice. Son principe est basé sur les calculs de la perte de masse Δm par rapport à la surface exposée S pendant un temps désiré et à une température constante dans une solution corrosive.

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

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{II.1}$$

Où :

m_0 (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai de corrosion;

m_1 (g) : la masse de l'échantillon après l'essai de corrosion;

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation suivante

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S * t} \quad \text{II.2}$$

Où :

Δm : perte de masse en mg ;

S : surface exposée en cm^2 ;

t : temps d'exposition dans la solution en heure;

W_{corr} : vitesse de la corrosion en $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$.

L'efficacité inhibitrice (EI%) du composé étudié calculée par la relation suivante

$$EI\% = \frac{W_{corr} - W_{inh}}{W_{corr}} * 100 \quad \text{II.3}$$

Où : W_{corr} et W_{inh} représentent la vitesse de corrosion en absence et présence de l'inhibiteur.

II.2 Matériels

Papier abrasif



Pied à coulisse



Termostat



Verre de montre



Spatule



Pisette pour l'eau distillée



Ver de montre



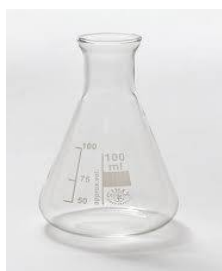
Papier filtre



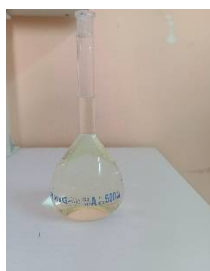
Entonnoir



Erlenmeyer



Fiole jaugée



bécher



Balance analytique



Agitateur magnétique



les verres d'essai



Figure II.1 : liste du matériels utilisés

II.3 Réactifs

- Acétone.
- Acide chlorhydrique.

- Poudre de l'acide organique.
- Eau distillée.

II.4 Matériau d'étude

Le matériau d'étude est un acier au carbone dont la composition est précisée dans le Tableau II.1. Il est généralement utilisé pour la fabrication de moulages et de pièces d'outils.

Tableau II.1 La composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone

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

II.5 Inhibiteur testé

C'est un acide organique de formule générale de $C_{19}H_{19}N_7O_6$, solide jaune de structure Fig II.2, de masse moléculaire $M = 441.397$ g/mol, et de point de fusion $T_f = 250^\circ C$.

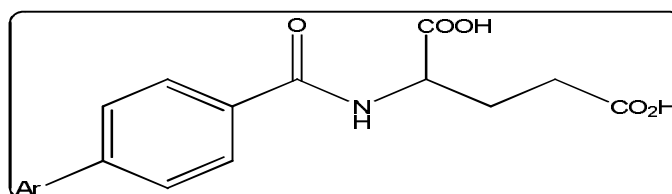


Figure II.2 : acide 2-(4-arylbenzamido) pentanedioïque.

II.6 Préparation de la solution corrosive (HCl 1M)

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique de HCl 1M, obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 38% (marque AnalaR NORMAPUR). Dans une fiole jaugée de 1 litre on fait diluer 11.81 mL de HCl 38% concentré avec 988.19 mL d'eau distillée, pour préparer 1 litre de HCl 1M.

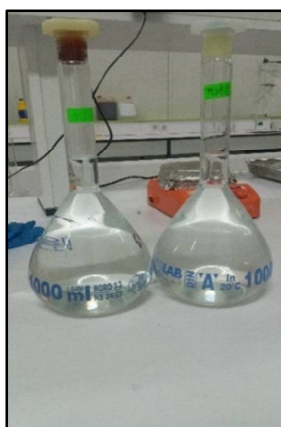


Figure II.3 : solution corrosive HCl 1M.

II.6.1 Solution inhibitrice :

On prépare les solutions inhibitrices à partir d'une solution mère de concentration 1mg/L de l'inhibiteur, par dissolution de 1 g de l'acide organique dans 1 litre de HCl 1M. Les solutions diluées ont été préparé par dilution de la solution mère de 1000 ppm, en utilisant la relation de dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{II.4}$$

La gamme de concentration utilisée est 1000 ppm, 500 ppm, 250 ppm et 125 ppm.



Figure II.4 : solution inhibitrice 1000 ppm.

II.7. Préparation des pièces métalliques

Les échantillons d'acier sont découpés à froid d'un tuyau sous forme de cylindres, ensuite ils sont préparés afin d'obtenir une surface lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir, avant immersion dans le milieu corrosif, par polissage sous eau coulante au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant de 100 jusqu'au 1000 grain. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation. À l'aide d'un pied à coulisse, on prend les mesures des pièces, puis on les pèses avec une balance analytique de précision 10^{-5} g et pour calculer la surface des pièces métalliques selon la relation suivante :

$$S = 2\pi * r * (h + r) \quad \text{II.5}$$

Où :

h: la hauteur du cylindre (h = 1cm).

r : le rayon du cylindre (r = 0,8cm) et S = 904.778 cm².

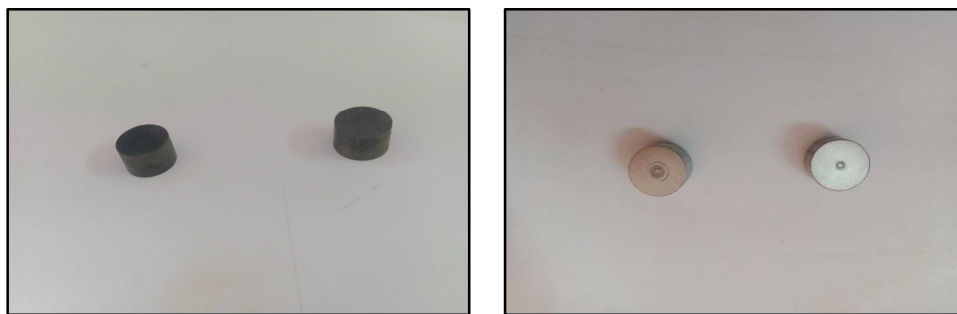


Figure II.5. Les pièces de l'acier au carbone avant et après polissage et nettoyage.

II.8. Protocol de la méthode de la perte de masse

Les surfaces préparées sont rincées et dégraissées avec de l'acétone pour éliminer toutes les traces de matières organiques, puis ils sont lavés avec de l'eau distillée, et séchées à l'air libre et en fin immergées dans 20 mL des solutions corrosives sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur, pendant un temps d'immersions t (2h-48h) et à une température T (296K- 223K). Un bain thermostat a été utilisé pour permettre le maintien de la température à la gamme d'étude. Les échantillons de l'acier au carbone ont été immergés verticalement pendant 2h dans le HCl 1M et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur étudié. À la fin de chaque test les pièces métalliques sont lavées avec de l'eau distillée et séchées pour les pesées.

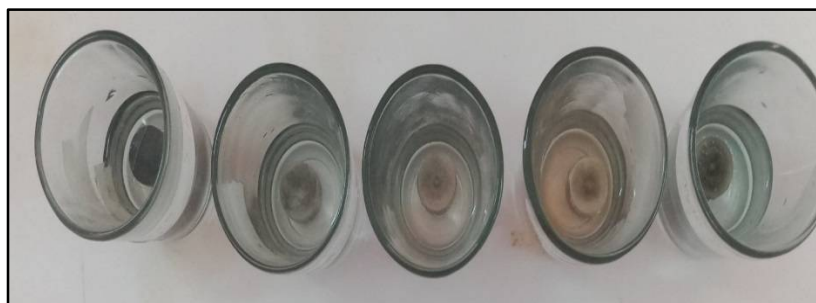


Figure II.6 : essais de gravimétrie.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange, featuring a shadow and a vertical strip on the left side. The text is centered on the scroll.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III. Étude gravimétrique

La corrosion de l'acier au carbone dans le HCl 1M a été évaluée par la méthode de la perte de masse, plusieurs facteurs ont été étudiés, tels que l'effet de la concentration de l'inhibiteur organique, le temps dans la solution corrosive et la température de la solution agressive.

III.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur

Nous avons étudié l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur organique à température ambiante pendant 24 heures dans le HCl 1M à différentes concentrations de 125 ppm jusqu'à 1000 ppm, La vitesse de corrosion W_{corr} ($g/cm^2 \cdot h$), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice EI (%) sont regroupés dans le Tableau III.1, et présentées sur la figure III.1.

Tableau III.1 : Variation de la vitesse de corrosion, efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de la surface de l'acier au carbone dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur pendant 24h.

Concentration (ppm)	W_{corr} ($g/cm^2 \cdot h$)	θ	EI %
0	4.93E-03		
125	1.01E-03	0,7952	79,52
250	9.22E-04	0,8131	81,31
500	8.76E-04	0,8223	82,23
1000	4.84E-04	0,9018	90,18

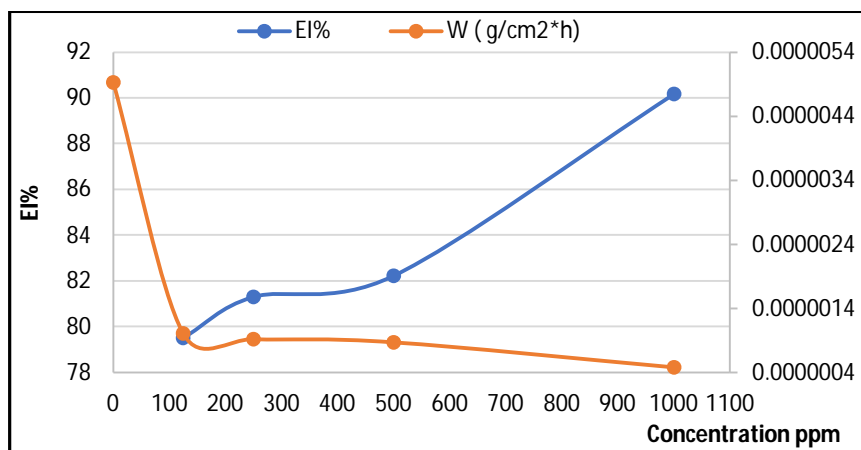


Figure III.1 : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur pendant 24 h.

L'examen des résultats obtenus dans le Tableau III.1 et sur la Fig.III.1 montrent que :

- En présence d'inhibiteur la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur minimale de $4,84E-04$ $g \cdot cm^{-2} \cdot h$ à 1000 ppm.

- L'efficacité inhibitrice EI (%) et le taux de recouvrement θ augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Elle atteint une valeur maximale de 90,18% à la concentration 1000 ppm. Ce comportement est due à une forte interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique. L'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface en formant un film qui réduit la réactivité du métal.
- La structure chimique de l'inhibiteur organique suggère que son adsorption sur la surface de l'acier est réalisée à l'aide d'interactions donneur-accepteur entre les sites actifs (électrons π du cycle aromatique, doublets libres des hétéroatomes N et O) et les orbitales « d » vacantes de l'acier. [1]

III.2. Effet du temps d'immersion :

Afin d'étudier la stabilité de la couche organique formée à la surface de l'acier au carbone par l'adsorption de l'acide organique en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1M, nous avons réalisé des mesures de perte de masse dans l'intervalle de temps allant de 2h jusqu'à 48h, et pour examiner l'évolution de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau. III.2 et illustrés sur les figures III.2 - III.3.

Tableau III.2: évolution de l'efficacité inhibitrice, la vitesse de corrosion de l'acier au carbone HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et présence de différentes concentrations de l'inhibiteur

Temps (h)	Concentration (ppm)	W_{corr} (g/cm ² *h)	θ	EI%
2	1000	1.11E-07	0.667	66.67
	500	1.18E-07	0.643	64.30
	250	1.75E-07	0.471	47.06
	125	2.37E-07	0.286	28.60
	0	3.32E-07		
8	1000	1.93E-06	0.77	77
	500	2.12E-06	0.725	72.55
	250	2.35E-06	0.697	69.67
	125	5.18E-06	0.331	33.07
	0	7.74E-06		
12	1000	5.25E-07	0.889	88.93
	500	8.97E-07	0.811	81.09

	250	1.28E-07	0.730	73.03
	125	1.46E-07	0.690	69.01
	0	4.74E-06		
24	1000	4.84E-07	0.902	90.18
	500	8.76E-07	0.822	82.23
	250	9.22E-07	0.813	81,31
	125	1.01E-06	0.795	79.53
	0	4.93E-06		
48	1000	7.43E-07	0.828	82.79
	500	1.02E-06	0.763	76.29
	250	2.40E-06	0.443	44.30
	125	2.72E-06	0.37	37.00
	0	4.32E-06		

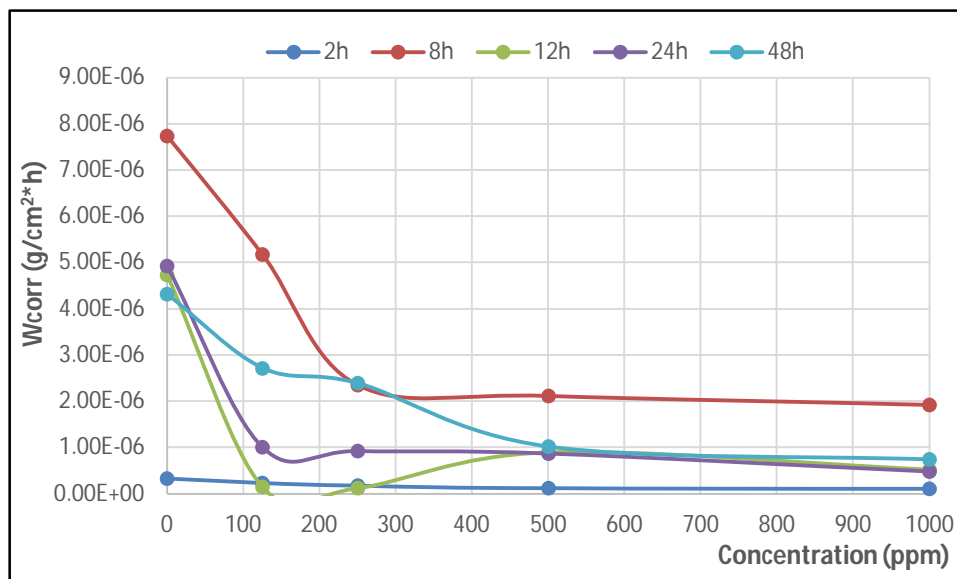


Figure III.2 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans le HCl 1M et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion

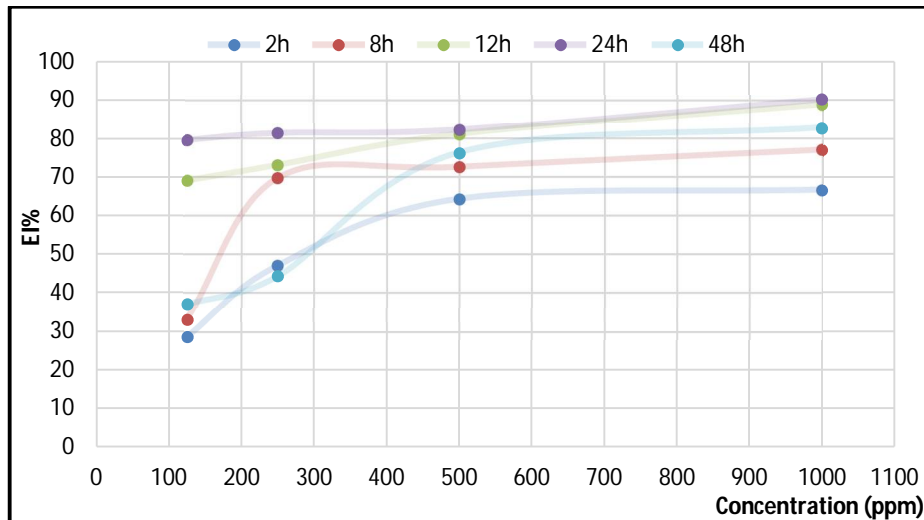


Figure III.3 : variation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier au carbone sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur dans le HCl 1M en fonction du temps d'immersion.

L'examen des résultats permet d'en tirer les constats suivants :

- La vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans la solution agressive sans et avec inhibiteur présente trois comportements :
- Dans l'intervalle 2h-8h : la vitesse de corrosion augmente, et cela est due à l'agressivité du milieu chlorhydrique envers la surface métallique non protégée.
- Dans l'intervalle 12h-24h : la vitesse de corrosion diminue, car il se forme un film qui sert de barrière protectrice entre la surface métallique et la solution corrosive.
- Dans l'intervalle 24h-48h : La vitesse de corrosion diminue de nouveau, et ce comportement peut être expliqué par la dissolution de la couche protectrice.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion de 2h jusqu'à 24h, puis elle diminue légèrement à 48h. La diminution de l'inhibition, après 24 h d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation d'une couche protectrice sur le métal. [2]

III.3. Influence de la température

La température est l'un des paramètres qui influe directement et fortement sur le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur et la structure de l'inhibiteur organique dans un milieu donné. L'étude de ce facteur permet de différencier le type d'adsorption des molécules inhibitrices, il y a soit chimisorption ou physisorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur sur l'acier

au carbone en milieu HCl 1M, nous avons effectué des mesures gravimétriques en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'acide organique. L'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion W_{corr} sont déterminées après 2 h d'immersion dans un bain thermostaté, pour des températures variées de 23° C, 35° C, 45° C et 55° C. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.3 et représentés sur les Figures III.4- III.5

Tableau III.3 : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.

W_{corr} (g/cm ² *h)					
Température (°C)	HCl	1000 ppm	500 ppm	250 ppm	125 ppm
23	3,32E-7	1.11E-07	1.18E-07	1.76E-07	2.37E-07
35	2,32E-6	7.18E-07	7,69E-07	1.11E-06	1.36E-06
45	2.49E-06	3.31E-07	4.14E-07	9.36E-07	9.47E-07
55	1.88E-06	3.31E-07	5.33E-07	5.85E-07	6.51E-07
EI%					
Température(°C)	1000 ppm	500 ppm	250 ppm	125 ppm	
23	66.67	64.3	47.06	28.6	
35	69.05	69.4	52.11	41.35	
45	86.67	83.34	62.35	61.93	
55	82.35	71.66	59.52	46.45	

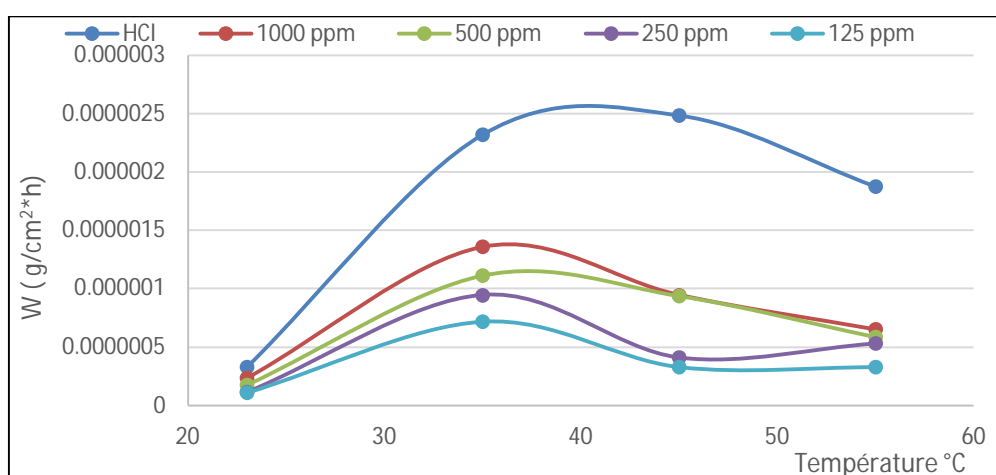


Figure III .4 : la variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl. 1M en fonction de la température en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur.

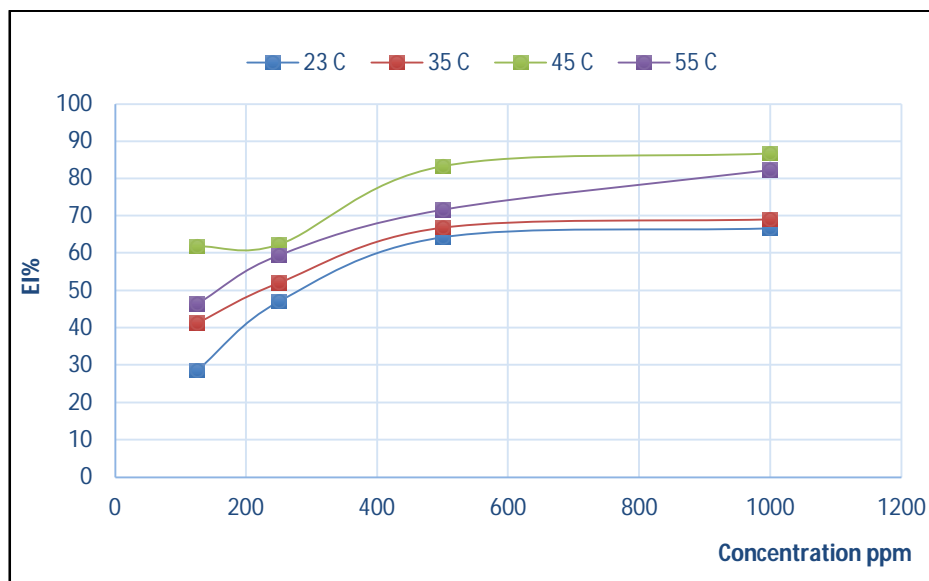


Figure III .5 : la variation de l'efficacité inhibitrice sur l'acier au carbone en milieu HCl 1M en fonction de la température en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur.

L'analyse attentive des résultats consignés dans le Tableau III.3 et représentés sur les Fig. III.4-III.5 on peut constater ce qui suit :

- La vitesse de dissolution de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M et en solution inhibée augmente avec l'augmentation de la température de 23°C-45°C puis diminue légèrement à 55°C, et ce quelle que soit la concentration de l'inhibiteur.
- En présence de l'inhibiteur la vitesse de corrosion diminue, et ce d'autant que la concentration augmente, ce qui montre que l'inhibiteur a un effet protecteur contre la corrosion de l'acier au carbone. On remarque que la vitesse la plus faible a été enregistrée pour la température de 23°C ($1.11 \text{ E-7 g/cm}^2\cdot\text{h}$) et une concentration de 1000 ppm.
- L'efficacité inhibitrice croît lorsque la température augmente, elle atteint une valeur optimale de 86.87% à 45°C pour une concentration de 1000 ppm, puis elle diminue légèrement à 55°C. Cette augmentation indique qu'il y a chimisorption des molécules inhibitrices à l'interface métallique. L'élévation de la température provoque une augmentation de la densité électronique au voisinage des centres d'adsorption et par conséquent du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. [3] En outre, ce comportement peut être dû à une énergie d'activation élevée utilisée lors du processus d'adsorption et à une vitesse élevée de diffusion des molécules inhibitrices, la diminution de l'efficacité inhibitrice à température élevée est attribuable à une désorption des molécules de l'inhibiteur. [4]

III.4 Détermination des énergies d'activation

Dans le but de mieux comprendre le phénomène de corrosion, les paramètres d'activation tel que l'énergie d'activation E_a , l'enthalpie d'activation ΔH^0_a et l'entropie d'activation ΔS^0_a ont été calculé en utilisant la loi d'Arrhenius modifiée à partir de l'étude de l'effet de la température.

La représentation graphique de $\ln W_{corr}$ en fonction de $(1/T)$ a donné des lignes droites pour les températures testées sans et avec inhibiteur, comme le montre la figure III.6, avec une pente de $(-E_a/R)$. Les valeurs de l'énergie d'activation sont ainsi calculées et regroupées dans le Tableau III.4.

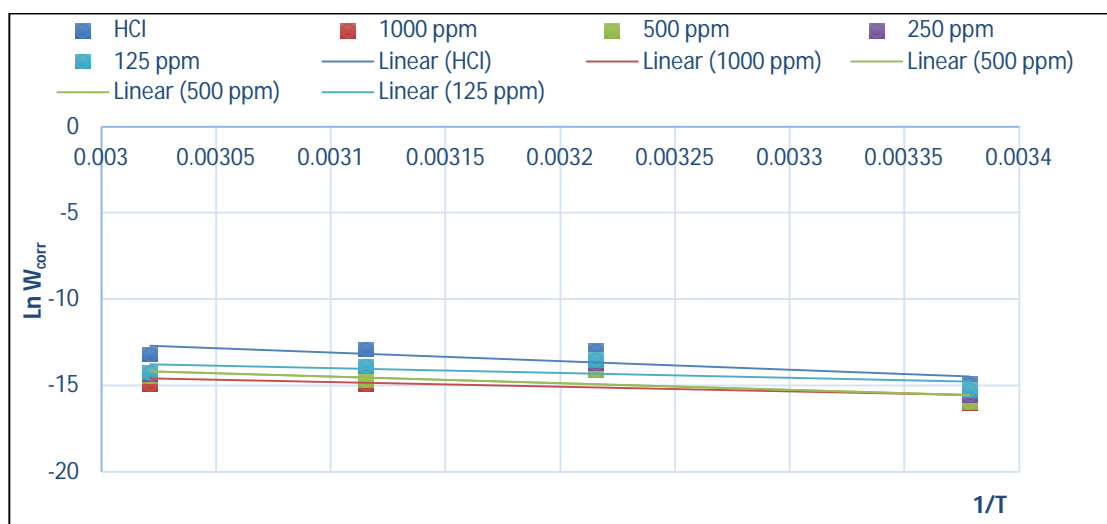


Figure III.6 : droites d'Arrhenius de l'acier au carbone en milieu le HCl 1M sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur.

Tableau III .4 : Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans le HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

Concentration (ppm)	E_a (KJ/mol)
HCl	41,754
1000 ppm	22,53
500 ppm	31,534
250 ppm	29,248
125 ppm	23,639

En 1965, Radovici proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence E_a et en présence de l'inhibiteur E_a^{inh} . [5] Il distingua trois cas :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de

nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons est sensible à l'augmentation de la température et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion à température élevée.

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules inhibitrices s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec le changement de la température. Très peu de composés appartiennent à cette classe.

En effet, les valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur organique sont inférieures à celles sans d'inhibiteur. Ce qui indique que notre inhibiteur organique s'adsorbe sur la surface de l'acier au carbone par des liaisons fortes et le processus est de nature chimique. L'équation de transition d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation et de l'entropie d'activation selon l'équation suivante :

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad \text{III.1}$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck, N le nombre d'Avogadro, l'enthalpie ΔH_a^0 d'activation et ΔS_a l'entropie d'activation.

La variation de $\ln\left(\frac{W_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (figure III.7), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$ et une ordonnée égale à $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$ à l'origine. Les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a ont été calculées et énumérées dans le Tableau III.5.

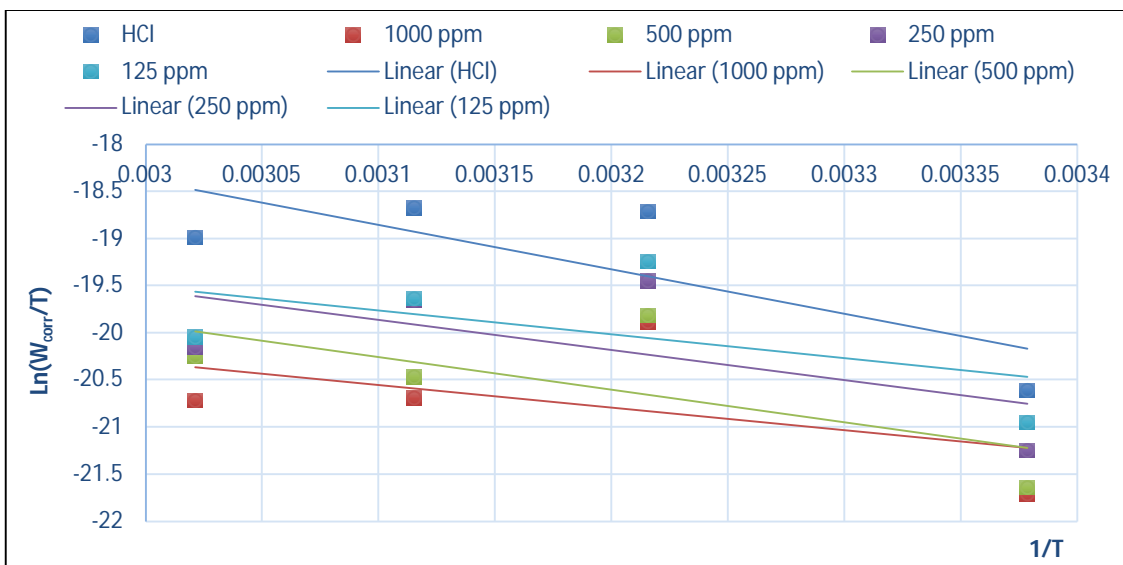


Figure III.7 : droite de transition d'Arrhenius de $\ln(W_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la

température de l'acier au carbone dans le HCl 1M pour différentes concentrations de l'inhibiteur.

Tableau III.5 : Les enthalpies et les entropies d'activation, ΔH_a° et ΔS_a° du processus de corrosion de l'acier dans Hcl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

Composé	ΔH_a° (KJ/mol)	ΔS_a° (J/mol*K)
HCl	39,156	-232,937
1000 ppm	19,932	-306,637
500 ppm	28,936	-276,245
250 ppm	26,651	-280,043
125 ppm	21,042	-296,61

D'après le Tableau III.5, la valeur de ΔH_a° de la solution corrosive est plus élevée que celles obtenue à partir des solutions inhibées, ce qui indique une plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Cela peut être dû à la présence d'une barrière protectrice. Les signes positifs des enthalpies ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone. [6]

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° indiquent que le complexe activé de l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la formation du complexe métal/molécule adsorbée. [7-8]

III.5 Mécanisme de l'adsorption

III.5.1 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est le résultat de leur adsorption sur la surface métallique, qui peut être une adsorption physique ou chimique. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Le taux de recouvrement θ est défini par le rapport $(EI\%/100)$ est évalué à partir des calculs de la méthode gravimétrique (Tableau. III.1) et est utilisé pour la détermination de l'isotherme adéquate au processus d'adsorption.

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur organique sur la surface de l'acier au carbone, différents modèles d'isothermes (Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich) ont été testés (Fig. III.8, III.9, III.10 et III.11) à différentes températures. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre I. Les résultats obtenus sont

récapitulés dans le tableau III.7. La valeur des coefficients de corrélation (R^2) a été utilisé comme critère de choix de l'isotherme le plus convenable (Tableau III.6).

Tableau III .6 : Les coefficients de corrélation (R^2) des différentes isothermes testées à différentes températures.

Température (°C)	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Freundlich R^2	Isotherme de Frumkin R^2
23	0,9872	0,921	0,8833	0,9762
35	0,9976	0,9423	0,9311	0,9765
45	0,9942	0,8578	0,853	0,9502
55	0,9992	0,998	0,9839	0,9964

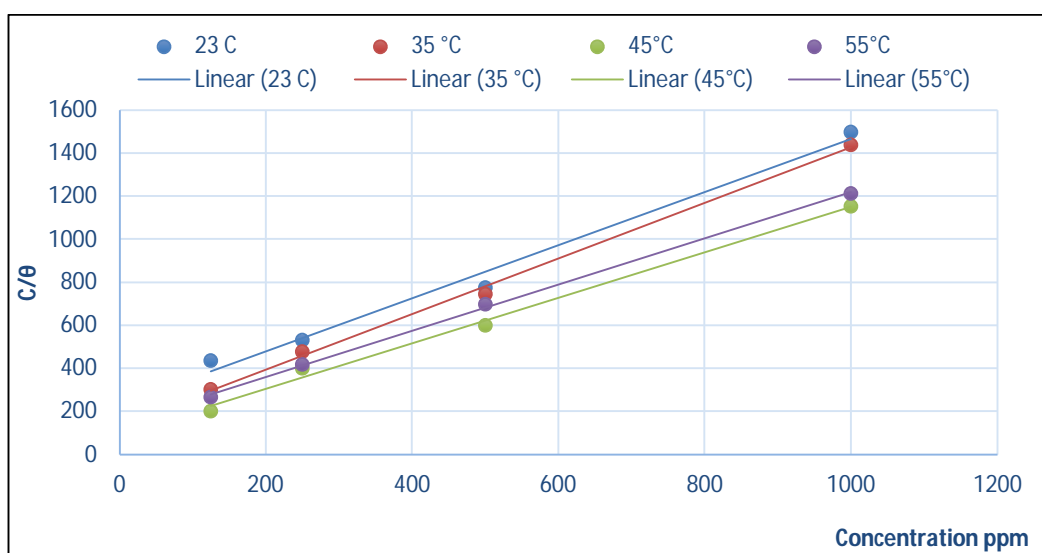


Figure III.8 : isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.

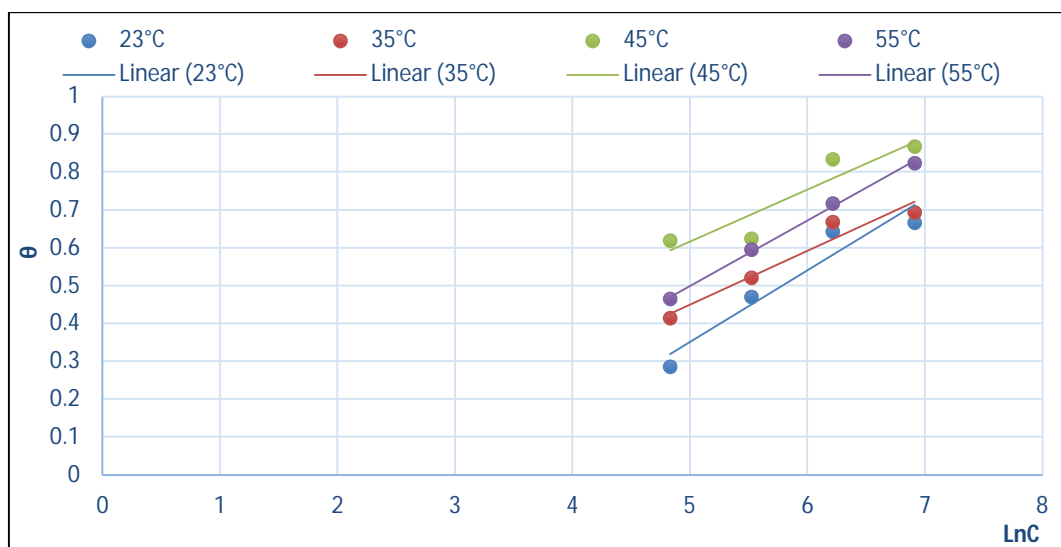


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.

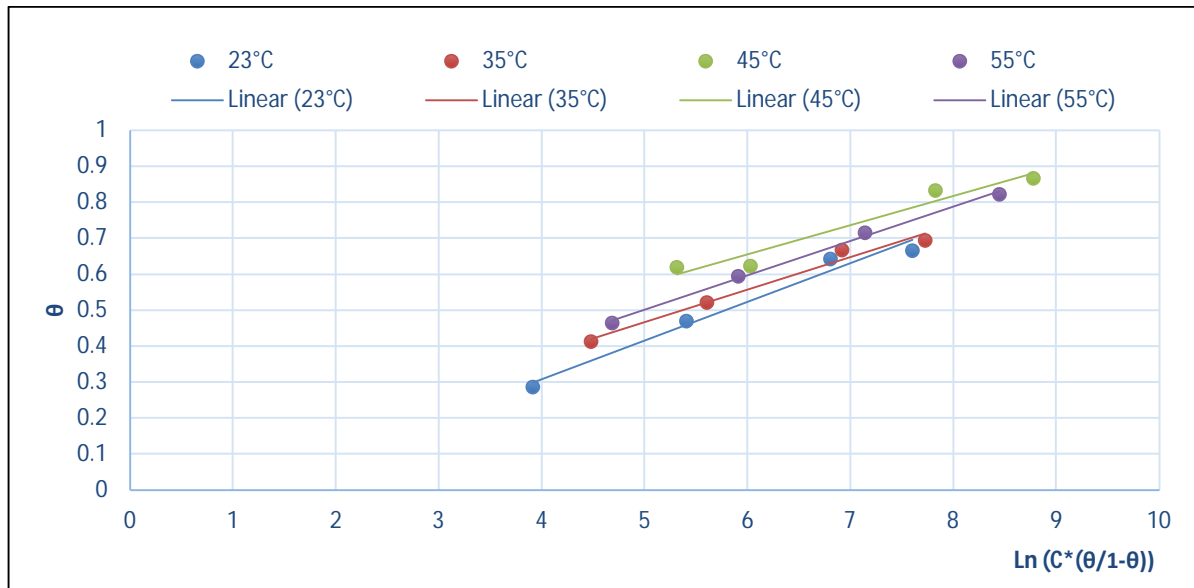


Figure III.10 : isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.

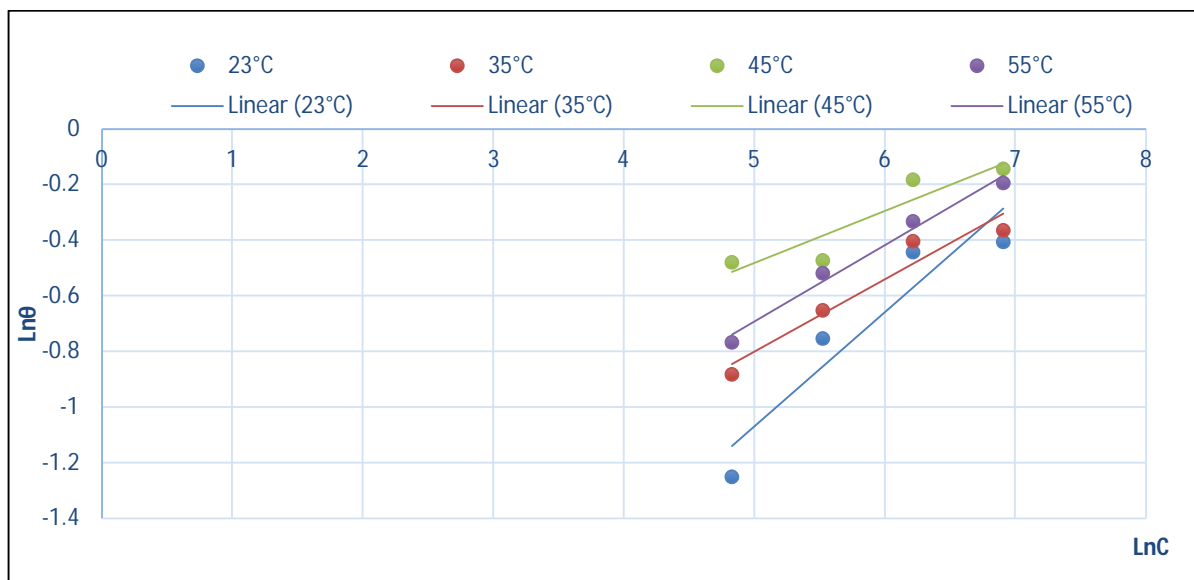


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier au carbone dans le HCl 1M à différentes températures.

Après les tracés des différentes isothermes : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à différentes températures, les coefficients de corrélation les plus élevés obtenus dans notre étude sont celui du modèle de Langmuir et ceci pour toutes les températures testées, $R^2 > 0.99$ très proche de l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui indique que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface métallique en milieu chlorhydrique par formation d'une monocouche.

III.5.2. Les paramètres thermodynamiques

Le tracé de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} de l'inhibiteur organique (figure.III.8) à différentes températures obéies à l'isotherme de Langmuir et permet de calculer les paramètres d'adsorption tels que la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} , l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} , l'enthalpie ΔH_{ads} et l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} .

La valeur de la constante d'équilibre K_{ads} est reliée à l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} par la relation ci-dessous :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55 * K_{ads}) \quad \text{III.2}$$

Où K_{ads} est calculé à partir de l'inverse des pentes des isothermes de Langmuir. Le Tableau III.7 consignes les valeurs trouvées de K_{ads} .

Tableau III.7 : Constantes d'équilibre d'adsorption K_{ads} à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (L/mol)
299	4299
311	7270
321	10650
331	6810

Les valeurs élevées de la constante d'équilibre K_{ads} indiquent une adsorption élevée de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone. [9]

La variation de l'énergie libre s d'adsorption ΔG_{ads} en fonction de la température permet le calcul (figure III.12) de l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} en utilisant l'équation de Gibbs- Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{III.3}$$

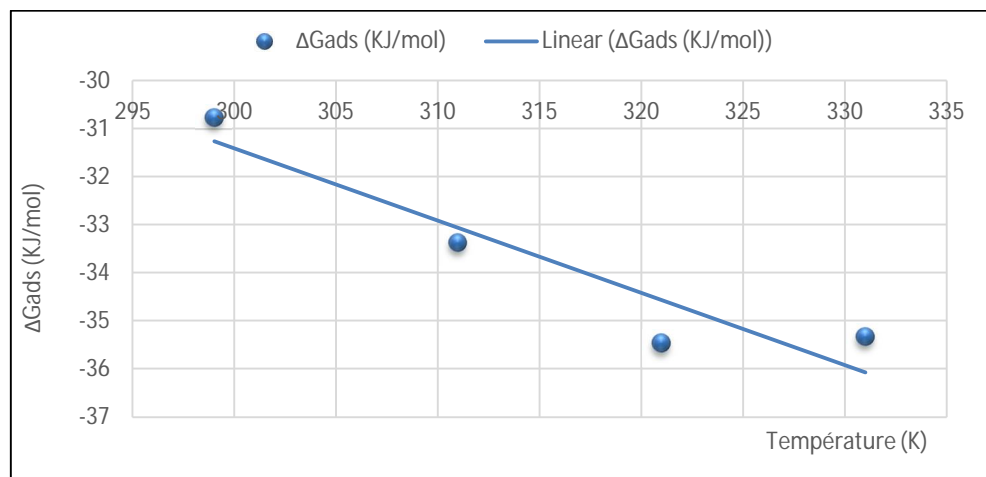


Figure III.12 : évolution de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} en fonction de la température. Les données thermodynamiques obtenues sont rassemblées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètre thermodynamique d'adsorption de l'inhibiteur en milieu HCl 1M pour différentes températures.

Température (K)	ΔG_{ads} (KJ/mol)	ΔH_{ads} (KJ/mol)	ΔS_{ads} (KJ/mol.K)
299	-30.781		0.148
311	-33.375	13.177	0.107
321	-35.467		0.11
331	-35.342		0.107

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ΔG°_{ads} montrent qu'il s'agit d'un processus spontané et faisable et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, des valeurs de $\Delta G^{\circ}_{ads} \leq -20$ kJ/mol sont significatifs d'interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface du métal, c'est le cas d'une adsorption physique. En revanche, que des valeurs supérieures ou égales à -40 KJ/mol implique un transfert de charge des molécules organiques vers la surface métallique, formant ainsi des liaisons covalentes, c'est le cas d'une chimisorption. [10]

Selon le Tableau III.8, les valeurs calculées de ΔG_{ads} de l'acide organique en solution chlorhydrique 1M sont proches de -40 KJ. mol⁻¹, ce qui indique que les molécules de l'acide organique sont chimisorbées sur la surface de l'acier au carbone dans la solution d' HCl 1M. Les valeurs positives de l'entropie ΔS_{ads} signifie une augmentation du désordre à l'interface métallique.

L'adsorption de notre inhibiteur à la surface de l'acier est endothermique car les valeurs de l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} sont positives, et $\Delta H_{ads} > 0$ est explicite à la chimisorption.

De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS_{ads} suggèrent une augmentation du désordre à l'interface métal/solution,

Références bibliographiques

- [1] Zaid. A. K, Merdas. S. M & Muntaha Yassen, (2021). H. Heterocyclic Compounds Containing N atoms as Corrosion Inhibitors. *Journal of Bioscience and Applied Research*, 7 (2), 93 -103.
- [2] Attar. K, Benkhaled. A, Benchadli. A, Choukchou-braham. E, (2022). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu sulfurique par polyéthylène glycol. *Revue des Matériaux et Energies Renouvelable*, 6 (1),
- [3] Dehghani. A, Bahlakeh. G, Ramezanzadeh. B, & Ramezanzadeh. M. (2019). Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 895-911.
- [4] Sanyal. S, Kumar. A, (2010). Inhibitive effect of some Schiff base ligands for corrosion of mild steel in acidic media. *J. Indian Chem. Soc*, 87 (2), 189-194.
- [5] Radovici. O. (1965). *Proceeding of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara-Italy, 178.
- [6] Abd El Rehim. S, Ibrahim. M. A, & Khalid. K. (2001). The inhibition of 4-(2'-amino-5'-methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 70(3), 268-273.
- [7] Marsh. J, (1988). *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern.
- [8] Martinez. S, & Stem. I. (2002). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 199(1-4), 83-89.
- [9] Musa. A. Y, Kadhum. A. A. H, Mohamad. A, & Daud. A. (2009). A comparative study of the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione. *Corrosion Science*, 51(10), 2393-2399.
- [10] Fouda. A. S, Shalabi. K, Elewady. G. Y & Merayyed H. F, (2014). Chalcone derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 7038-7058.

Conclusion générale

L'acier et ses alliages sont les matériaux les plus utilisés dans la construction des structures métalliques en raison de leur faible coût, leur force mécanique élevée, ainsi que leur disponibilité sur le marché associé à un coût faible. Cependant, ils présentent un inconvénient commun, leur faible résistance au phénomène de corrosion quand ils sont exposés à un environnement agressif.

L'étude menée dans le cadre de ce travail, a été consacrée à l'évaluation du pouvoir protecteur d'un acide organique sur l'acier au carbone en milieu chlorhydrique 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion et la température ont été examinés par la méthode de la perte de masse. Les résultats obtenus ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition permet de tirer plusieurs informations parmi lesquelles le mécanisme d'inhibition, l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur et l'enthalpie libre d'adsorption.

- L'efficacité inhibitrice EI (%) et le taux de recouvrement θ de la surface métallique augmentent, tandis que la vitesse de corrosion W_{corr} diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Elle atteint une valeur maximale de 90,18%, à la concentration 1000 ppm.
- La vitesse de corrosion augmente à l'intervalle de 2 h-8h, puis diminue à l'intervalle de 12 h-24h, et augmente de nouveau dans l'intervalle de 24 h-48h.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion de jusqu'à 24h une durée optimale de 24 h (EI% = 90.18%), puis elle diminue légèrement à 48 h.
- L'efficacité inhibitrice croit lorsque la température augmente, elle atteint une valeur optimale de 86.87% à 45°C pour une concentration de 1000 ppm, puis elle diminue légèrement à 55°C.
- La vitesse de dissolution de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M et en solution inhibée augmente avec l'augmentation de la température de 23°C-45°C puis diminue légèrement à 55°C, et ce quelle que soit la concentration de l'inhibiteur.
- La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur indique que son adsorption sur la surface de l'acier au carbone est chimique.

- L'adsorption de l'acide organique sur la surface métallique de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir.
- Les paramètres thermodynamiques montrent que L'adsorption de l'acide organique est endothermique et spontanée avec augmentation du désordre à l'interface métallique.
- Toutefois, la comparaison des résultats de la cinétique d'activation à ceux de la thermodynamique d'adsorption du processus de la corrosion suggère favorablement une adsorption chimique de l'acide organique étudié.

Perspectives

Au terme de cette étude, il serait intéressant d'enrichir le travail en effectuant ce qui suit :

- De réaliser une étude électrochimique stationnaire et transitoire.
- De tester l'inhibiteur organique sur d'autres milieux corrosifs tels que : HSO_4 , HNO_3 , NaCl ...etc., pour confirmer davantage son efficacité.
- D'étudier le pouvoir inhibiteur de l'acide organique sur d'autres métaux tels que : le cuivre, l'aluminium.

Résumé

L'objectif principal de notre étude est l'étude du potentiel inhibiteur de corrosion d'un acide organique éco-compatible et bon marché sur l'acier au carbone en milieu acide (HCl 1 M), par la méthode de la perte de masse. L'influence de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'immersion et de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice ont été examinées. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration, du temps d'immersion et de la température jusqu'à une valeur maximale, puis elle diminue légèrement (EI% = 90.18% à 1000 ppm, 24h et à 23°C). L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir. Les calculs thermodynamiques ont révélé que le processus d'adsorption est spontané, endothermique avec augmentation du désordre à l'interface du métal. Toutefois, la comparaison entre les résultats de la cinétique d'activation et ceux de la thermodynamique d'adsorption du processus de la corrosion confirment la nature chimique de l'adsorption de l'acide organique étudié.

Mots clés : Acier au carbone, Corrosion, acide organique, efficacité inhibitrice, isotherme de Langmuir,

Abstract

The main objective of this work is to study the corrosion inhibition potential of an eco-compatible and cheap organic acid, on carbon steel in an acidic medium (HCl 1M), by the mass loss technic. The influence of the inhibitor concentration, immersion time and temperature on the corrosion rate and the inhibition efficiency were examined. Inhibition efficiency increases with increasing concentration, immersion time and temperature to a maximum value and then decreases slightly (EI% = 90.18% at 1000 ppm, 24h and 23°C). The adsorption of this inhibitor on the metal surface follows the Langmuir isotherm. Thermodynamic calculations revealed that the adsorption process is spontaneous, endothermic with increased disorder at the metal interface. However, the comparison between the results of the activation kinetics and those of the thermodynamics calculations, of the corrosion process confirms the chemical nature of the adsorption of the studied organic acid.

Keywords: Carbon steel, Corrosion, organic acid, inhibition efficiency, Langmuir isotherm, thermodynamic calculation, activation kinetics.

الملخص

الهدف الرئيسي لهاته المذكرة هو دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة حمض عضوي متوافق بيئيًا وغير مكلف في وسط حمضي (HCl 1 M)، باستخدام طريقة فقدان الكتلة. تم فحص تأثير تركيز المثبط و زمن الغمر ودرجة الحرارة على سرعة التآكل والكفاءة التثبيطية. أظهرت النتائج المتحصل عليها بأن الكفاءة التثبيطية تزداد مع زيادة التركيز و زمن الغمر ودرجة الحرارة إلى قيمة قصوى ثم تنخفض قليلاً (EI= 90.18% عند التركيز 1000 ppm و الزمن 24 ساعة و درجة حرارة 23 °C). امتزاز هذا المثبط على السطح المعدني يتوافق مع إيزوثرم لانغمير. كشفت الحسابات الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة مع زيادة في العشوائية على الواجهة محلول/معدن. ومع ذلك، فإن المقارنة بين نتائج حركية التنشيط و نتائج الديناميكا الحرارية لعملية الامتزاز تؤكد الطبيعة الكيميائية لامتزاز الحمض العضوي المدروس.

الكلمات المفتاحية: فولاذ الكربون، التآكل، حمض عضوي، الكفاءة المثبطة، إيزوثرم لانغمير، الديناميكية الحرارية، حركية التنشيط