

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie Pétrochimique

Spécialité : Génie Pétrochimique

: Thème

Evaluation de l'efficacité d'un nouveau inhibiteur de corrosion

Réalisé par :

- *Bendjama Sarra*
- *Hasrouri Mohamed Elmadani*

Encadré par :

Dr Hana. FERKOUS
Dr Malika. REMACHE

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre Créateur pour m'avoir donné la force pour accomplir ce travail.

*Nous voudrions remercier **Dr Hana FERKOUS** et **Dr Malika REMACHE**, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour son appui, ses conseils et ses orientations tout au long de ce travail.*

Nos remerciements s'adressent également aux membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail.

Nous tenons à notifier un remerciement spécial à tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation de master.

Nos plus vifs remerciements à tous nos amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

A tous Nos familles, Nos amis et Nos collègues.

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyés et encouragés à effectuer ce projet de recherche, je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie.

- *A la femme qui m'a toujours poussé, qui n'a jamais cessé de prier à mon égard et qui m'encourage toujours pour faire le meilleur de moi*

*: à **ma chère mère** que Dieu la garde.*

- *A l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui est le précieux cadeau du Dieu :
à **mon cher père** que Dieu le protège.*
- *A moi-même pour toutes les années que j'ai souffertes, pour toute l'énergie que je l'ai perdue pour voir ce fruit.*
- *A tous les membres de ma famille et plus précisément mes frères et mes sœurs que Dieu leur donne la santé, le bonheur et la réussite.*
- *A mes camarades et mes amis de la vie et spécialement ceux qui m'aident dans cette année .*

A tous ceux ou celles qui sont chers à moi.

En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.

Mohamed

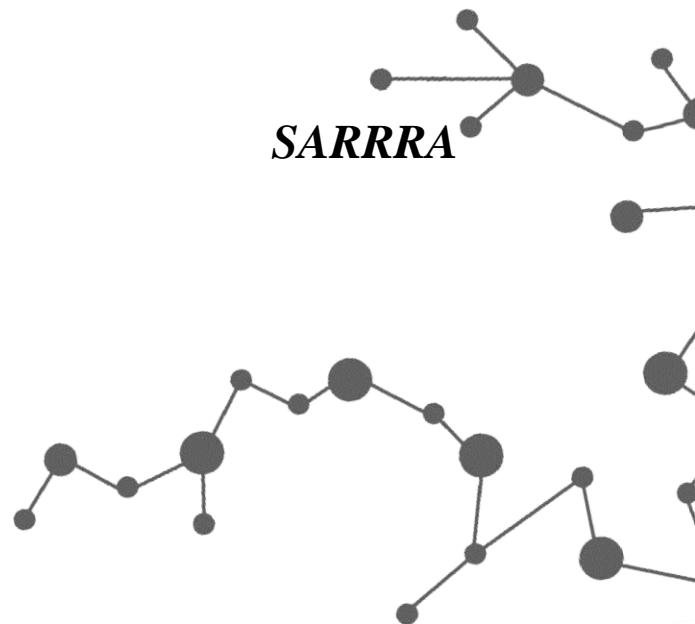
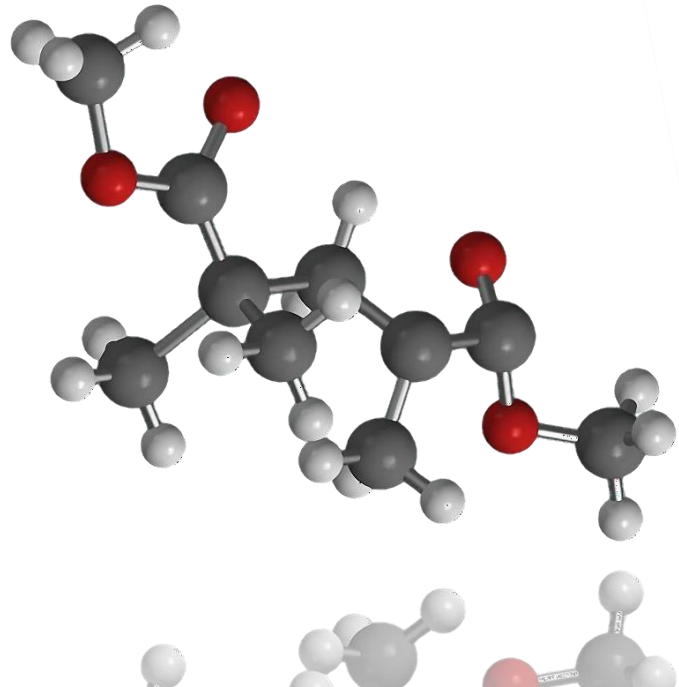
Dédicace

Ce travail est pour satisfaire la soif d'une femme qui m'a toujours poussé et encouragé pour faire de moi une étoile dans le ciel : à ma mère que Dieu nous la garde.

- *A mon père pour tous ses efforts, pour le bien de notre famille à qui je souhaite une longue et joyeuse vie.*
- *A mon frère ma force : Med Souhaib .*
- *A ma chère cousine qui est le soutien dans ma vie : Mouna.*
- *A mes chères précieuses amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé: Karima, Rania, Sabrina, Selma,*
- *A toute ma belle-famille.*
- *A mes camarades de la promotion 2022 /2023.*
- *A tous mes enseignants qui m'ont aidé et orienté durant mes années d'études.*

A tous ceux que j'estime, et à tous ceux qui me connaissent.

SARRRA



Liste des abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Signification</i>
ISO	International Organization for Standardization
PDP	polarisation potentiodynamique
ASTM	American Society for Testing and Materials
ppm	parts per million
SIE	Spectroscopie d'impédance Electrochimique

Listes des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
E	Potentiel
E_{corr}	Potentiel de corrosion
E°	Potentiel Standard d'électrode
i	Densité de courant
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
I	Intensité
M°	Métal
n	Nombre d'électrons
R	une réaction élémentaire Constante des gaz parfaits
S	Surface
t	Temps
T	Température
V_{corr}	Vitesse de corrosion
η	Surtension
θ	Taux de recouvrement
φ	Déphasage
f	Fréquence

Listes des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur	6
Figure I.2 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	6
Figure I.3 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	7
Figure I.4 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier Inoxydable austénitique Cr18-Ni10	7
Figure I.5 : Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau	8
Figure I.6 : Corrosion sous contrainte : Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure)	9
Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	9
Figure I.8 : Corrosion électrochimique	10
Figure I.9 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire	11
Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix du fer	13

Chapitre II

Figure II.1 : Présence d'inhibiteur mixte.	25
--	----

Chapitre III

Figure III.1 : Dispositif expérimental de la masse perdu.....	34
Figure III.2 : courbe intensité -potentiel : $i=f(t)$	36
Figure III.3 : Représentation de Tafel correspondante à la courbe Intensité-Potentiel.....	37
Figure III.4 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	38
Figure III.5 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.....	39
Figure III.6 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activations	39
Figure III.7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation	40
Figure III.8 : Schéma d'une électrode de travail	41

Chapitre IV

Figure IV.1 : Variation de l'efficacité de FHN sur l'acier et la vitesse de corrosion dans une solution HCl (1M) en fonction de concentration	45
Figure IV.2 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Langmuir après 72 heures d'immersion	48

Figure IV.3 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Temkin après 72 heures d'immersion 48

Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Frenkin après 72 heures d'immersion 49

Figure IV.5 : les courbes de polarisation de l'acier A283 C dans HCl 1 M avec et sans inhibiteur. 51

Figure IV.6 : Diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus pour l'acier A283C dans HCl 1M à différentes concentrations de FHN..... 52

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Facteurs de corrosion..... 11

Chapitre III

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier A283C..... 32

Tableau III.2 : Propriétés de l'acide chlorhydrique..... 33

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Paramètres de corrosion de l'acier A283C dans le milieu HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentration FHN pendant 72h..... 45

Tableau IV.2 : Valeur du taux de recouvrement θ 47

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur la corrosion.....	3
I.1. Introduction	4
I.2. Définition.....	4
I.3. Origine de la corrosion	4
I.4. Importance de la corrosion.....	4
I.5. Formes de corrosion	5
I.5.1. La corrosion uniforme	5
I.5.2. La corrosion galvanique	6
I.5.3. La corrosion caverneuse.....	6
I.5.4. La corrosion par piqûres	7
I.5.5. La corrosion intergranulaire.....	7
I.5.6. La corrosion sélective.....	8
I.5.7. La corrosion-érosion.....	8
I.5.8. La corrosion sous contrainte	8
I.6. Type de corrosion	9
I.6.1. Corrosion chimique (sèche)	9
I.6.2. Corrosion électrochimique (humide).....	9
I.6.3. Corrosion biochimique (bactérienne)	10
I.7. Les Facteurs de la corrosion.....	11
I.8. Corrosion de fer en milieu aqueux	12
I.8.1. Mécanisme	12

I.8.2. Diagramme de Pourbaix	12
I.9. La lutte contre la corrosion	14
I.9.1. Prévention par une forme adaptée des pièces	14
I.9.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	14
I.9.3. Protection par revêtements	15
I.9.4. Protection électrochimique.....	15
I.10.4.1. La protection cathodique.....	15
I.10.4.2. La protection anodique.....	15
I.9.5. Protection par inhibiteurs	15
Références bibliographiques.....	17
Chapitre II : Protection par inhibiteurs de corrosion	19
II.1. Introduction	20
II.2. Généralités	20
II.2.1. Historique	20
II.2.2. Définition d'inhibiteur	21
II.3. Propriétés des inhibiteurs	21
II.4. Utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	22
II.5. Classes des inhibiteurs	22
II.5.1. Selon leur composition chimique	23
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	23
II.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux	23
II.5.2. Selon leur mode d'action.....	23
II.5.2.1. Les inhibiteurs agissant par passivation.....	24
II.5.2.2. Les inhibiteurs par précipitation	24
II.5.2.3. Les inhibiteurs agissant par adsorption	24

II.5.3. Selon la nature électrochimique du processus	24
II.5.3.1 Les inhibiteurs anodiques	25
II.5.3.2 Les inhibiteurs cathodiques	25
II.5.3.3 Les inhibiteurs mixtes	25
II.6. Mécanismes d'inhibition	26
II.7. Etude réaliser sur la protection par inhibiteur	26
Références bibliographiques	29
Chapitre III :Techniques d'étude et condition expérimentales	31
III.1. Introduction	32
III.2. But de l'expérience	32
III.3 Matériaux utilisés	32
III.3.1 L'acier	32
III.3.2. Inhibiteur utilisé	33
III.3.3. Milieu d'étude	33
III.4 Méthodes d'étude de l'inhibiteur de corrosion	33
III.4.1 Méthode gravimétrique (méthode de masse perdue)	33
III.4.1.1 Calcul de la vitesse de corrosion	33
III.4.1.2 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	34
III.4.1.3 Préparation de la surface métallique	35
III.4.2 Méthodes électrochimiques	35
III.4.2.1 Les méthodes électrochimiques stationnaires	35
A. Courbes de polarisation intensité -Potentiel	35
B. Méthodes des droites de Tafel	36
III.4.2.2 Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique	37
III.4.2.2.1 Principe	37

III.4.2.2 Représentation graphique de l'impédance	38
III.4.2.3 Appareillage électrochimique	40
Référence bibliographiques	41
Chapitre IV :Résultats et discussions	43
IV.1 Introduction	44
IV.2 Etude gravimétrique	44
IV.2.1. Mesure de la perte de masse	44
IV.2.2. Calcul des isothermes d'adsorption	44
IV.3. Etude électrochimique	50
IV.3.1. Les courbes de polarisations ($i=f(E)$)	50
IV.3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique	52
Références bibliographiques	54
Conclusion Générale	55

Introduction générale

Aujourd'hui l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas cout de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différents formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : l'industrie du pétrole, du gaz et industrie automobile....etc.

Les équipements métalliques industriels sont soumis à diverses formes de dégradation. Parmi ces dégradations, certaines sont liées au phénomène de dissolution du métal : il s'agit de phénomène de corrosion. [1]

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, ou carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. C'est un problème apparait depuis toujours comme un mal mystérieux dans le monde et malgré les progrès technologiques moderne toujours reste un problème constant et continue, souvent difficile a éliminé complètement. La corrosion affect la plupart des secteurs industrielle et peut coûter des milliards de dollar chaque année. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. [2]

Par conséquent, le développement de technologies de protection plus sûres, plus économiques et plus respectueuses de l'environnement est un nouveau défi pour un ingénieur qui devra avoir des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de la chimie et de la corrosion.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. [3]Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme le non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants. La tendance actuelle est axée sur l'usage d'inhibiteurs amis de l'environnement. Ce sont des substances non toxiques et aptes à assurer une bonne protection des métaux et alliages.

Introduction générale

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'acier A283 grade C en milieu acide (HCl) 1M et d'utiliser le FHN comme un inhibiteur de protection en ce milieu. Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres incluant une partie bibliographique et une partie expérimentale.

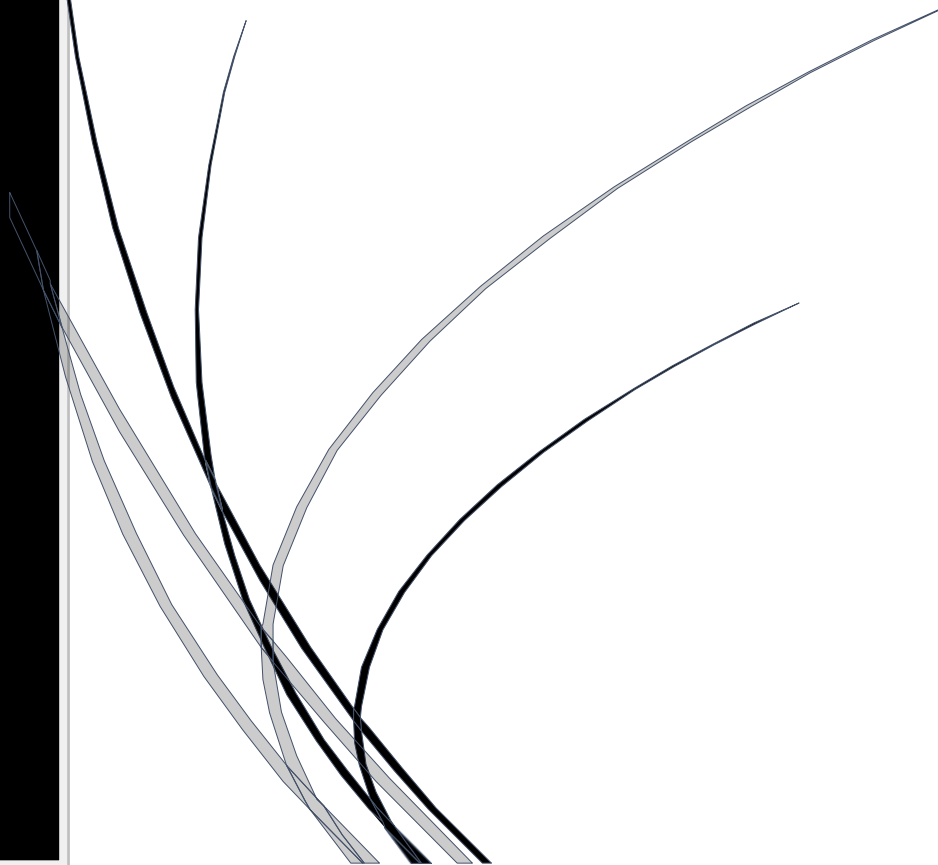
- Le premier chapitre constitue une approche bibliographique sur la corrosion, ces différents types et formes, les facteurs de corrosion et la lutte contre la corrosion.
- Le deuxième chapitre donne un aperçu général sur les inhibiteurs de corrosion et ses classifications avec le mécanisme d'inhibition.
- Le troisième chapitre décrit les techniques d'études et les matériaux utilisés pour la réalisation de cette étude.
- Le dernier chapitre expose l'ensemble des résultats obtenus suivis d'interprétations des résultats.

Finalement, une conclusion générale vient clôturer ce mémoire.



Généralités sur la corrosion

Chapitre I



I.1 Introduction

La corrosion touche toutes les réalisations d'ingénieur des plus grandes aux plus petites. Elle n'est pas seulement une source de gaspillage de matière première et d'énergie, mais elle peut en plus provoquer des accidents ayant des conséquences très graves et dans certains cas elle contribue à la pollution de l'environnement naturel [4].

I.2 Définition

Selon les normes ISO 8044 la corrosion est : « 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 » [5].

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement. C'est un phénomène naturel qui tend faire retourner les métaux à leurs états d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [6].

I.3 Origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

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

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [7].

I.4 Importance de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

- La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes :
 - ❖ **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs etc.
 - **Pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
 - **Pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
 - **Pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
 - ❖ **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité [8].

- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

I.5 Formes de corrosion

I.5.1 La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [9].

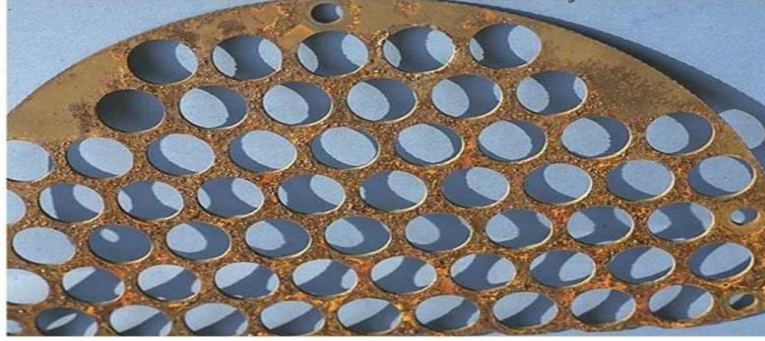


Figure I.1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur.

I.5.2 La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [10].

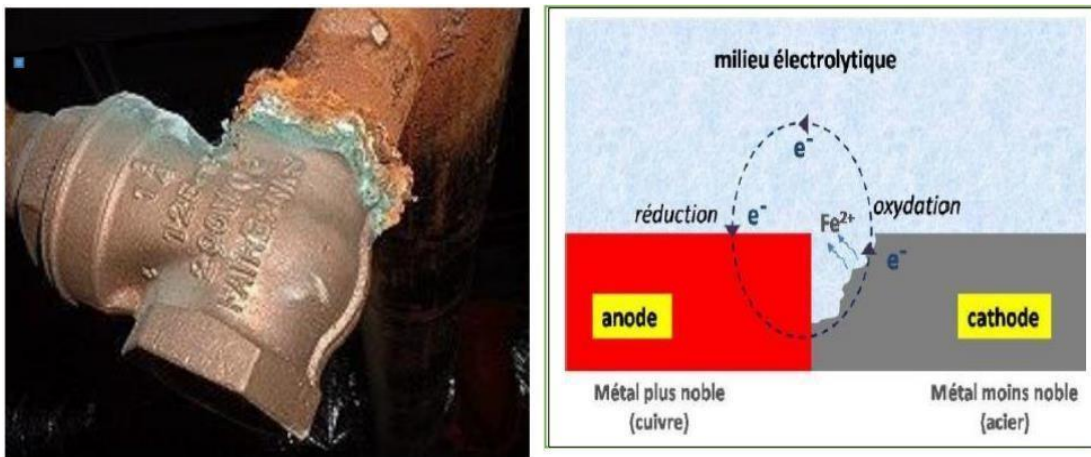


Figure I.2 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé

I.5.3 La corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique.

On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [11].

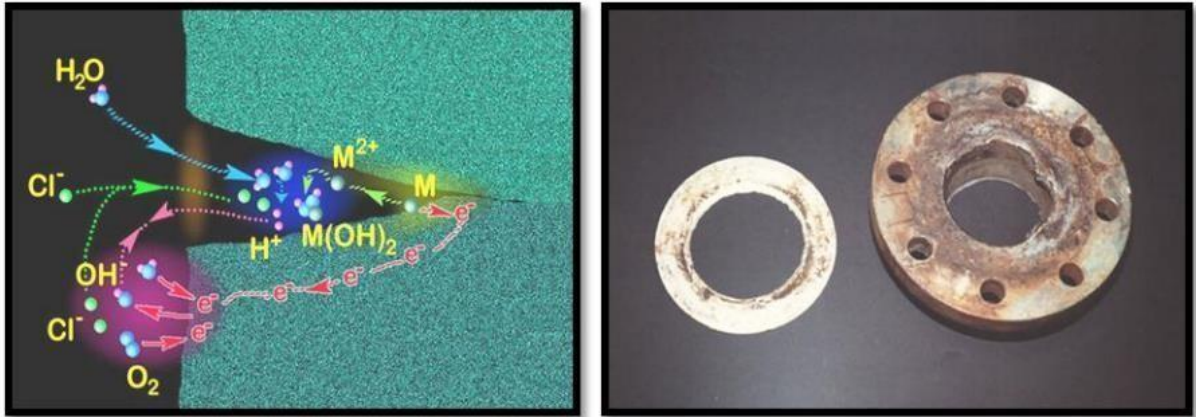


Figure I.3 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

I.5.4 La corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [12].



Figure I.4 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier Inoxydable austénitique Cr18-Ni10

I.5.5 La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [13].



Figure I.5 : Corrosion feilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau.

I.5.6 La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [14].

I.5.7 La corrosion-érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [15].

I.5.8 La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [11].



Figure I.6 : Corrosion sous contrainte : Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure).

I.6 Type de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous [16].

I.6.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d' O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

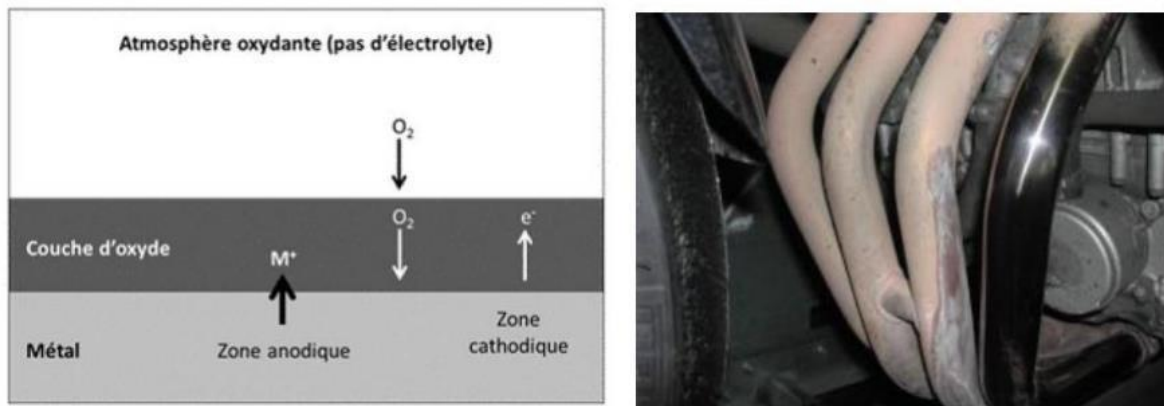
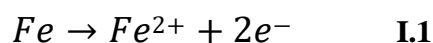


Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

I.6.2 Corrosion électrochimique (humide)

C'est une dégradation des matériaux et de ses propriétés par des réactions chimiques ou électrochimiques avec l'environnement. Elle est causée principalement par des réactions électrochimiques dont la plus élémentaire, pour le Fer est la suivante :



Dans le cas d'un métal en contact avec le milieu aqueux, il se produit une émission d'ions métalliques dans la solution et une modification de l'interface métal /solution, avec formation de produits de corrosion et un dégagement gazeux. Le phénomène de corrosion électrochimique est accéléré par l'hétérogénéité du matériau, le pH, la composition de la solution et par la température [17].

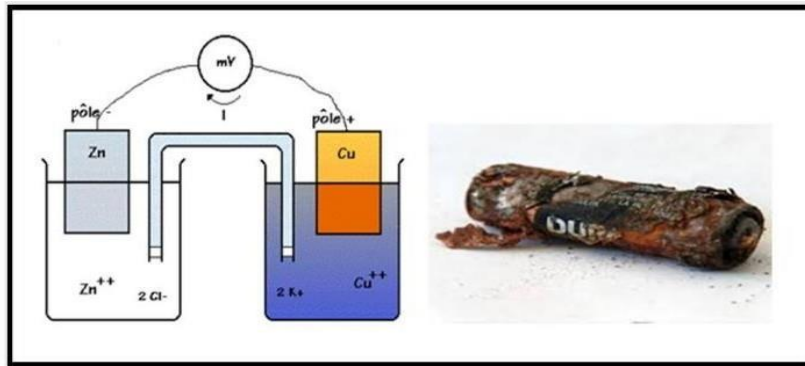


Figure I.8 : Corrosion électrochimique.

I.6.3 Corrosion biochimique (bactérienne)

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H₂SO₄ par certains types de bactéries) [18].



Figure I.9 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

I.7 Les Facteurs de 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, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion [8]. Quatre groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion. Ils sont présentés dans le tableau suivant [19].

Tableau I.1 : Facteurs de corrosion.

Facteurs liés au milieu	Facteurs liés au métal	Facteurs définissant le mode d'emploi	Facteurs dépendants du temps
Concentration du réactif oxydant	Homogénéité du métal	Etat de surface	Fatigue
Teneur en oxygène et autres gaz dissous	Impuretés dans le métal	Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique...)	Modification des dépôts protecteurs
Résistivité du milieu	Noblesse du métal	- Formes des pièces.	Dégradation des revêtements protecteurs
Acidité du milieu	Tendance à la passivation		
Température, Pression	Contraires résiduelles internes résultant-de traitements thermiques ou de procédés d'élaboration		
Présence de bactéries	Nature du produit de corrosion		
Vitesse d'écoulement			

I.8 Corrosion du fer en milieu aqueux

I.8.1 Mécanisme

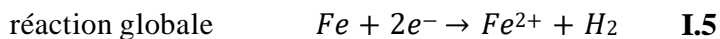
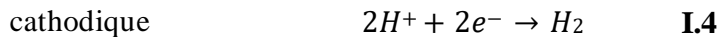
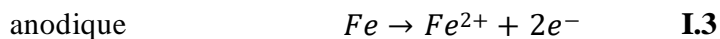
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement.

L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles :

la réaction partielle d'oxydation (réaction partielle anodique), et la réaction partielle de réduction (réaction partielle cathodique) [20].



I.8.2 Diagramme de Pourbaix du fer

Du point de vue électrochimique, les réactions ne sont possibles, pour une solution donnée, qu'à partir d'un certain potentiel effectif, appelé potentiel d'anode E_A , défini par la relation de Nernst [21].

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \quad \text{I.6}$$

Où:

E_A^0 : le potentiel standard d'électrode à l'anode,

R : la constante des gaz parfaits,

F : la constante de Faraday ($F = 96485$ coulombs),

T : la température absolue,

n : le nombre d'électrons libérés par la réaction.

POURBAIX a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH (Figure I.10), les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes.

Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst. Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a :

- ✓ **Immunité du métal** : dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.
- ✓ **Corrosion du métal** : le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.
- ✓ **Passivation du métal** : le métal thermodynamiquement attaqué peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- ✓ Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

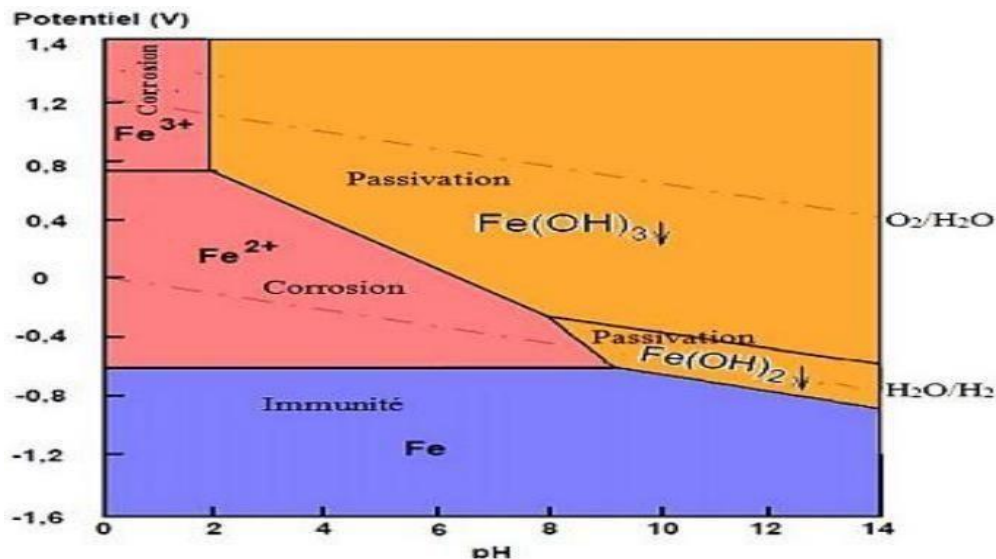


Figure I.10 : Diagramme de Pourbaix du fer

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un

dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxyde sont pratiquement insolubles [22].

I.9 Lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu.

La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [23].

La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après:

- prévention par une forme adaptée des pièces;
- prévention par un choix judicieux des matériaux;
- protection par revêtements;
- protection par inhibiteurs;
- protection électrochimique [24].

I.9.1 Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie [25].

I.9.2 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau [26].

I.9.3. Protection par revêtements

Les revêtements constituant une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [10]. , on peut distinguer :

- Protection par revêtements métallique
- Protection par revêtement organiques
- Revêtements thermoplastiques

I.9.4 Protection électrochimique

- **La protection cathodique**

La protection cathodique qui est une méthode très employée consiste à prévenir la dissolution du métal par abaissement de son potentiel électrochimique soit au moyen d'anodes sacrificielles, soit à l'aide de générateurs électriques [27].

- **La protection anodique**

La protection anodique repose quant à elle sur la propriété qu'ont certains métaux de se passiver dans un milieu donné lorsqu'ils sont convenablement polarisés dans le domaine anodique, cette protection est réalisée soit électriquement soit au moyen d'un inhibiteur [28].

I.9.5 Protection par inhibiteurs

Il s'agit de substances qui, ajoutés en très petite quantité dans le milieu corrosif, diminuent l'agressivité de ce dernier vis-à-vis du métal. Il est possible de distinguer :

- **Inhibiteurs d'adsorption** : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbe à la surface pour donner un film protecteur. Ces substances sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines,
- **Poisons contrôlants** : le dégagement cathodique certaines substances telles que les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion,
- **Suppresseurs d'oxygène** : Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine),

- **Inhibiteurs oxydants** : Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates ont besoin de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace [10].

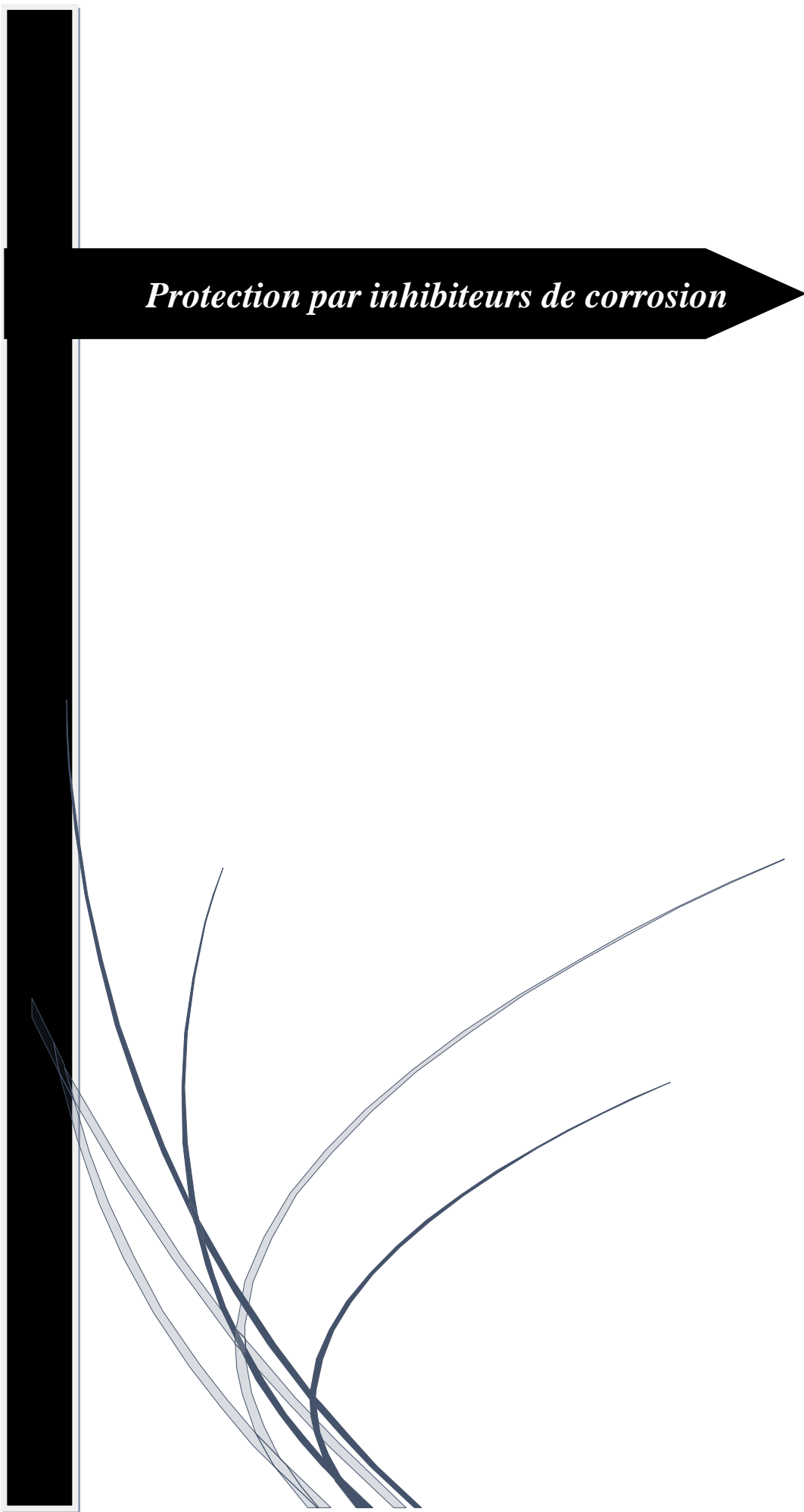
Références Chapitre I

- [1] T. SOURISSEAU, E. CHAUVEAU, B. BAROUX, Corrosion Science 47 (2005) 1097–1117.
- [2] J corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution”, *IOM Communication*, 1999, pp. 401-409.. BUCHWEISHAJA, G. HAGEN, “Adsorption isotherms for an amine based fatty acid
- [3]. A. ETTAQI, A. IRHZO, R. DRISSIDAUDI, M. ZERTOUBI, « Influence de l’addition D’inhibiteurs azotés sur le comportement électrochimique et métallurgique de fontes au chrome – Nickel (pompe d’extraction) en milieu acide », *Afrique science*, Décembre 2004.
- [4] I.NOUARI – I.OUADDAH L’effet inhibiteur de l’extrait aqueux d’opunita ficus indica sur lacorrosion des aciers au carbone mémoire de master Université 20 aout 1955 – Skikda 2019.
- [5] Corrosion et Protection B.FOUZIA IAP/juin/2020.
- [6] K.FAIZA Etude l’efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) Université m’hamed bougara de Boumerdes 2008.
- [7] M.MANSOURI Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra2020 P03
- [8]L.BABOURI Thème étude de la résistance à la corrosion des alliagesde cuivre en milieu salinMémoire de Master UNIVERSITÉ DU 20 AOUT 1955 - SKIKDA 2008
- [9]A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL, 2003
- [10] J.J. LAMOUREUX, "Précis de corrosion", Editions MASSON, (1994).
- [11]D. LANDOLT, Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne 1993.
- [12] S. PAYAN, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matriced’alliage d’aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [13] O. BELAHSEN., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [14] R.D. KANE, S. SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigationtechniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX, , 1996.
- [15] J. L. CROLET, G. BERANGER, “Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages”, Technique de l’ingénieur, traité Matériaux métalliques, M150, (1998).

- [16] N.SAIGAA ; étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone milieu acide sulfurique ; mémoire master ; Université l'Arbi Tebessi ; Tébessa 2016. P 05.
- [17] JEAU- JACQUES LAMOUREUX. PRECIS de corrosion. Edition Beauchemin MASSON. 1980..
- [18] R.CHAIMA et B.ASMA L'effet inhibiteur de l'extrait de noyau de dattes sur la corrosion del'acier au carbone Mémoire de Master Université 02 Août 1955 - SKIKDA2019.
- [19]D. AMOKRANE Corrosion et Protection des Ouvrages Sonatrach DIRECTION INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE Direction Ecole de Boumerdes Département pédagogique : GRP.
- [20]M.MANSOURI Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs MÉMOIRE DE MASTER Université Mohamed Khider de Biskra 2020 P05.
- [21]M.NEBBAR Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion 2010 Université Mohamed Khider – Biskra P13 .
- [22]D.LYES et T.KHALED master thème étude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion en présence des produits de traitements dans l'industrie pétrolière. Université Bejaia 2018 P12.
- [23]JEAN-MARIE DORLOT, JEAN-PAUL BAÏLON - Des Matériaux-Presses Internationales Polytechnique (2002).
- [24]F.CONSTANTIN thèse étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement 24 Apr 2012.
- [25]R. BENSIMON, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [26]M. ANNOU, mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃) », Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [27] J.J. LAMOUREUX, "Précis de corrosion", Edition » ns MASSON, (1994).
- [28]D.AMEL master étude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques contre la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu acide Octobre 2011 Université Saad Dahlab de Blida P14.

Protection par inhibiteurs de corrosion

Chapitre II



II.1 Introduction

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux. Il y a une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion.

L'utilisation d'inhibiteurs est une tâche importante dans la protection des métaux contre la corrosion. Jusqu'à maintenant la majorité des inhibiteurs de corrosion des métaux utilisés sont toxiques pour l'homme et l'environnement. Le choix des inhibiteurs actuels est basé sur les considérations suivantes [1]:

- Moins cher.
- Non toxique.
- Ne pas menacer l'environnement.
- Disponibilité facile

II.2 Généralités

II.2.1 Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Les Romains connaissaient déjà la corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^e siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^e siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. En effet, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'est avéré plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires "protecteurs". En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole . De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les

domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des raffineries de pétrole, etc. Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de brevets, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé, témoignant d'un grand développement technologique en matière d'inhibition [2].

II.2.2 Définition d'inhibiteur :

D'après la norme ISO 8044 l'inhibiteur défini comme : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif »

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide , plus rarement milieu gazeux) et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif [3].

II.3 Propriétés des inhibiteurs

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier une certaine propriété fondamentale :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- ✓ Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, comme en provoquant l'apparition d'émulsion et de mousses.
- ✓ Être stable à la température d'utilisation.
- ✓ Être efficace à faible concentration.
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Être peu onéreux [4].

II.4 Utilisation des inhibiteurs de corrosion

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 de matériaux métallique (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 a 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 : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [5]

II.5. Classes des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons:

- Selon leur composition chimique : inhibiteurs organique ou inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- Selon leur mode d'action: inhibiteurs d'adsorption ou inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- Selon la nature électrochimique du processus: inhibiteurs anodiques, inhibiteurs cathodiques et inhibiteurs mixtes [5].

II.5.1 Selon leur composition chimique**II.5.1.1 Les inhibiteurs organiques**

C'est l'utilisation qui est préférée actuellement, en raison d'une faible écotoxicité que celle des inhibiteurs inorganiques, ce sont principalement des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif susceptible d'échanger des électrons pour se fixer sur le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

Les inhibiteurs organiques agissent par :

- ✓ Adsorption à la surface (cas des composés amines et soufrés)
- ✓ Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif
- ✓ Formation d'un film protecteur à la surface du métal
- ✓ Hydrophobisation de la surface du métal .

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leurs fixations sur le métal, sont [6]:

- ✓ Le radical aminé — NH₂
- ✓ Le radical mercaptan — SH
- ✓ Le radical hydroxyle — OH

II.5.1.2 Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [7].

II.5.2. Selon leur mode d'action

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [8].

II.5.2.1 Les inhibiteurs agissant par passivation

Ils sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/ hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [9].

II.5.2.2 Les inhibiteurs par précipitation

Ils provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [9].

II.5.2.3 Les inhibiteurs agissant par adsorption

Ils sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en refixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons[9].

II.5.3 Selon la nature électrochimique du processus

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [10].

II.5.3.1 Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisés en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [8].

II.5.3.2 Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [8].

II.5.3.3 Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation de la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [11].

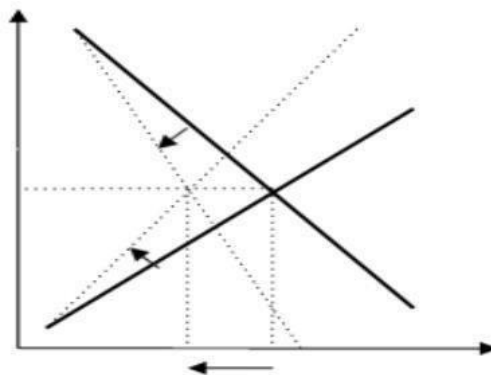


Figure II.1 : Présence d'inhibiteur mixte.

II.6 Mécanismes d'inhibition

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps [8].

II.7 Etudes réalisées sur la protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieu acide par les inhibiteurs :

En générales, l'inhibiteurs utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, où la plupart des inhibiteurs sont toxique ou cancérigène, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les composés de synthèse non toxiques et les extraits des plantes.

Mas et all [12] ont étudié L'effet d'inhibition de la corrosion des extraits bruts de l'écorce de *Cryptocarya nigra* et de trois alcaloïdes nommés N-méthylisoclaurine 1, N-méthyllaurotetanine 2 et athérosperminine 3 isolés de l'extrait de dichlorométhane de *Cryptocarya nigra* (CNDE). L'étude a été réalisée sur l'acier doux dans une solution de HCl 1 M. les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que le CNDE et N-méthyllaurotetanine 2 réduisaient la corrosion de manière significative avec une efficacité de 91,05 et 88,05 respectivement pour des concentration équivalent 500 ppm et 1000 ppm respectivement.

L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé de polysaccharides naturels a été étudié par Zhang et all [13]. Cet inhibiteur de mélange de polysaccharides naturels composé de sulfate de chondroïtine dérivé du cartilage de porc (CS-PC) et d'alginate de sodium (SA) a été

testé sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en utilisant la perte de poids et les méthodes électrochimiques. Ils ont montré que le CS-PC donne une efficacité de 72,78 % avec une concentration de 400 mg/l et le CS-PC + SA donne une efficacité de 95,18 % avec une concentration de (400+200) mg/l.

M. Damej et collaborateurs [14] ont synthétisé un nouveau composé organique de type résine époxy, à savoir la N, N, 1-tri(oxiran-2-ylméthoxy)-5-((oxiran-2-ylméthoxy)thio)-1H-1,2,4-triazol-3-amine (TTA). Leur pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M a été étudié par la polarisation potentiodynamique (PDP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que le TTA affecte à la fois la densité de courant cathodique et anodique, les mesures d'impédance électrochimique confirment les résultats obtenus par les courbes de polarisation, elles indiquent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre 92% à 1 mM de TTA.

L'effet de la température sur le comportement de la corrosion avec l'ajout de TTA a été étudié dans la gamme de température 293-323 K. L'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier au carbone C38 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Prasanna et collaborateurs [15] ont étudié le mécanisme d'inhibition de la corrosion par le chlorophénicol pour l'acier doux dans du HCl 1M. L'étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques dans une gamme de température de 303-333 K. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice du chlorophénicol augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur mais elle diminue avec l'augmentation de la température.

Le mécanisme de l'action d'inhibition est attribué à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal, pour lequel ce processus d'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'analyse électrochimique de Tafel montre que l'inhibiteur agit comme un type mixte. L'observation de la surface par microscopie électronique à balayage a révélé la formation d'un film protecteur sur la surface du métal.

M.T. Alhaffar et collaborateurs [16] ont étudié l'effet anticorrosif de deux dérivés de isoxazolidine sur l'acier au carbone en milieu HCl 1M à des températures variantes entre 30 et 60 °C par les mesures de perte de masse et les méthodes électrochimiques (courbes de

polarisation potentiodynamique et l'impédance électrochimique). Les résultats expérimentaux montrent que les deux composés ont inhibé la corrosion de l'acier au carbone dans un environnement acide. Les résultats obtenus indiquent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes et son adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir.

L'effet d'un médicament expiré nommé Ampicillin sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 5% a été étudié dans la gamme de température allant de 25 à 55 °C par les mesures gravimétriques, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la polarisation potentiodynamique [17]. Les résultats obtenus révèlent que ce composé réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 96.9 pour une température de 55°C avec une concentration de l'inhibiteur 10 mm Les courbes de polarisation montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes et que leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir par la formation d'un film protecteur.

Références Chapitre II

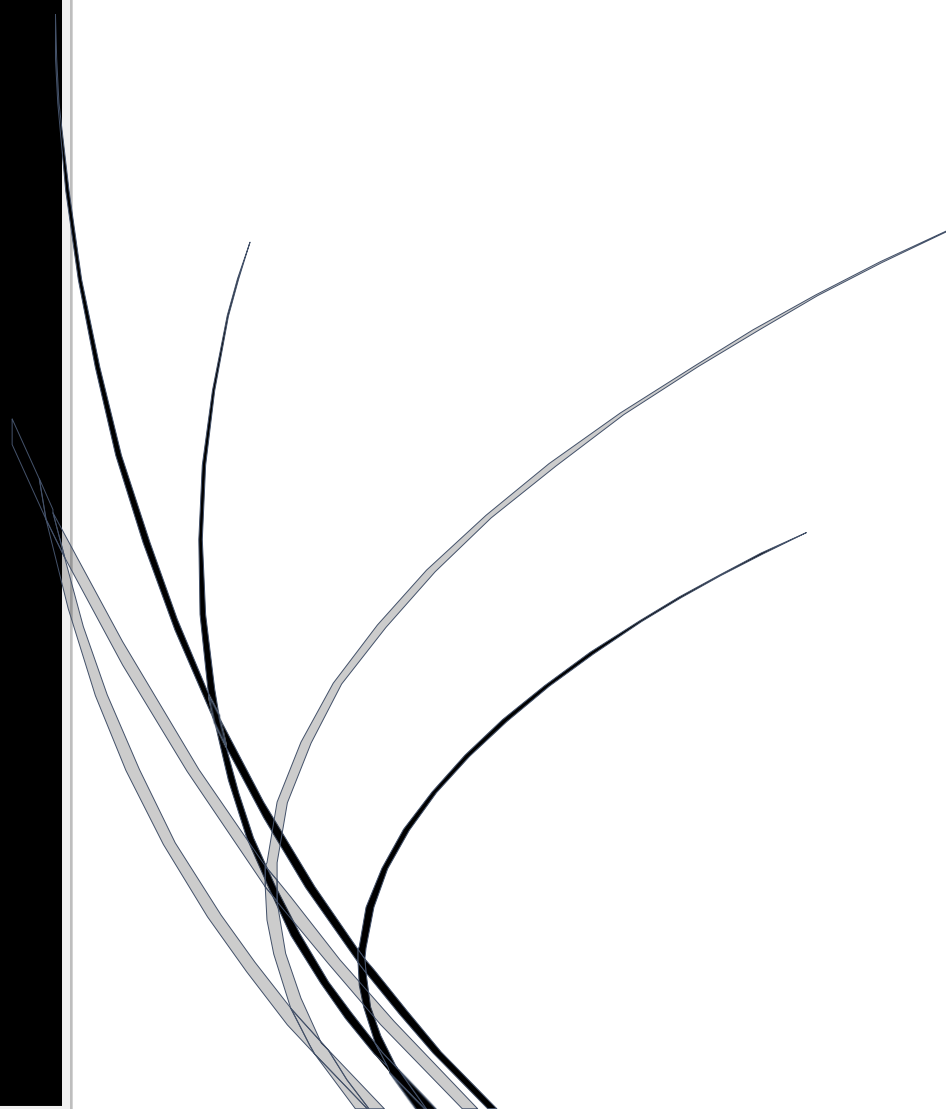
- [1] S. KHERRAF, mémoire de magister "comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs", Université de Skikda, 2008.
- [2] I. IMANE magister étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 2011.
- [3] H. SIHAM master la synthèse d'un inhibiteur de corrosion et l'étude de son effet sur l'acier x42 dans un milieu aqueux 2019.
- [4] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, M160, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [5] M. HAYAT Thèse Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs 2017.
- [6] D. LYES, TITOUAH KHALED Mémoire de fin de cycle Etude de l'efficacité d'inhibiteur decorrosion en présence des produits de traitements dans l'industrie pétrolière 2018.
- [7] I. FLORINA CONSTANTIN, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Université de Pitești Roumanie, (2011).
- [8] M. KHAWLA master étude de l'effet de l'inhibiteur À Base De Plante Sur Le Comportement de L'acier Au Carbone Dans Le Milieu Acide HCL Université de 20 aout 1955 Skikda 2020.
- [9] A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45(2003) 33.
- [10] S. BILGIC, N. CAHSKAN, Appl. Surf Sci., 152(1999)107.
- [11] M. MOKHTAR Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra 2020 P28
- [12] FAIZ, M., ZAHARI, A., AWANG, K., & HUSSIN, H. (2020). Corrosion inhibition on mild steel in 1 M HCl solution by *Cryptocarya nigra* extracts and three of its constituents (alkaloids). RSC Advances, 10(11), 6547–6562.
- [13] WEIWEI ZHANG; BOLI NIE; HUI-JING LI; QINYING LI; CHAOYI LI; YAN-CHAO WU; (2021). Inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by chondroitin sulfate and its synergistic effect with sodium alginate. Carbohydrate Polymers, (),
- [14] M. DAMEJ, R. HSISSOU, AVNI BERISHA, K. AZGAOU, M. SADIKU, M. BENMESSAOUD, N. LABJAR, S. El hajjaji New epoxy resin as a corrosion inhibitor for the protection of carbon steel C38 in 1M HCl. experimental and theoretical studies (DFT, MC, and MD).
- [15] Corrosion inhibitory action of mild steel in 1M HCl by Chlorophenicol B.M. PRASANNA(A), B.M. PRAVEEN(B) *, NARAYANA HEBBAR(C), T.V. VENKATESHA(D) Received 04 Aug 2015, Revised 04 Oct 2015, Accepted 01 Nov 2015.

[16] ALHAFFAR, M. T., UMOREN, S. A., OBOT, I. B., & ALI, S. A. (2018). Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *Rsc Advances*, 8(4), 1764-1777.

[17] ALAMRY, K. A., KHAN, A., ASLAM, J., HUSSEIN, M. A., & ASLAM, R. (2023). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the expired Ampicillin drug. *ScientificReports*, 13(1), 6724.

*Techniques d'étude et condition
expérimentales*

Chapitre III



III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action de l'inhibiteur FHN en milieu HCl 1M. Des mesures de perte de masse ont été effectuées pour confirmer les résultats électrochimiques en particulier sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du composé testé.

III.2 But de l'expérience

Cette étude a pour but d'évaluer le pouvoir de l'inhibiteur FHN sur un alliage d'acier au carbone ASTM A283 grade C.

III.3 Matériaux utilisés

III.3.1 L'acier

Nous avons retenu dans cette étude des échantillons se forment d'une plaque en acier au carbone. Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie. Le tableau suivant représente la composition chimique de cet acier :

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier A 283 C

Eléments (autre que le fer)	C	S	P	Si	Cu
Teneur %	0,8	0,05	0,06	0.04	0,2

III.3.2. Inhibiteur utilisé

Au cours de notre travail nous avons utilisé le FHN comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chloridrique (1M). Nous avons préparé des différentes concentrations de l'inhibiteur : (200, 100, 80, 60, 40 et 20) ppm.

III.3.3. Milieu d'étude

Dans notre travail, la solution corrosive est une solution aqueuse d'acide chloridrique (1M) obtenue par dilution de la solution commerciale d'acide chlorhydrique concentrée; 37 % en poids (A. NORMAPUR) en utilisant de l'eau distillée. Le tableau III.2 présente les propriétés de l'acide chloridrique utilisé.

Tableau III.2 : Propriétés de l'acide chloridrique

Formule	HCl
Densité	1,2
Masse molaire	36,5g/mol
Pourcentage massique	37%

III.4 Méthodes d'étude de l'inhibiteur de corrosion

III.4.1 Méthode gravimétrique (méthode de masse perdue)

Le but de cette méthode est de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode gravimétrique consiste à mesurer la masse perdue de chaque pièce après immersion dans un milieu corrosif (1M HCl) à différentes périodes et maintenue à température ambiante. Après chaque test, la pièce est retirée de la solution, ensuite rincée avec l'acétone puis séchée et finalement repesée [1].

III.4.1.1 Calcul de la vitesse de corrosion

L'utilité de l'activité de la masse perdue consiste dans l'analyse de la vitesse de corrosion qui est définie comme une perte de poids par unité de surface et de temps et qui

est exprimée en (g /cm²). La vitesse de corrosion est calculée à partir de la formule suivante :

$$V = \Delta m / St \quad \text{III.1}$$

Avec $\Delta m = m_i - m_f$

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

S : Surface de l'échantillon en (cm²).

t : Temps d'immersion en (heure).

III.4.1.2 L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

L'efficacité est calculée par la relation suivante :

$$E = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad \text{III.2}$$

V_0 : la vitesse de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

V : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

Le dispositif expérimental est représenté par la figure III.1.

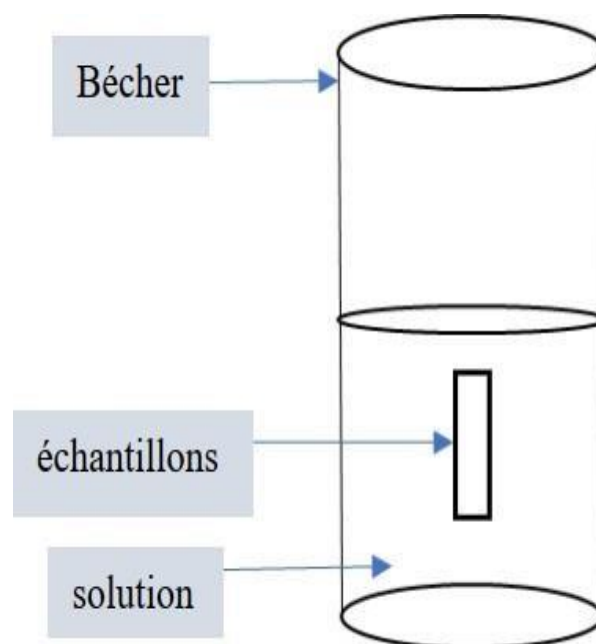


Figure III.1 : Dispositif expérimental de la masse perdu [2].

III.4.1.3 Préparation de la surface métallique

La surface métallique à étudier subit le protocole opératoire ci-dessous afin d'obtenir une reproductibilité satisfaisante des résultats :

- Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (60, 80, 100, 320, 400, 600, 800, 1000 et 1200). C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion).
- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.
- Séchage à l'air à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

La surface de l'acier été calculé à partir des mesures de dimensionnement par l'utilisation d'un pied à coulisse.

III.4.2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion peuvent être classées en deux grands groupes : un premier groupe intéresse les méthodes dites stationnaires et le second groupe les méthodes non stationnaires dites transitoires.

III.4.2.1 Les méthodes électrochimiques stationnaires

A. Courbes de polarisation intensité -Potentiel [3].

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentielle $E = f(I)$ ou $i = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure III.2).

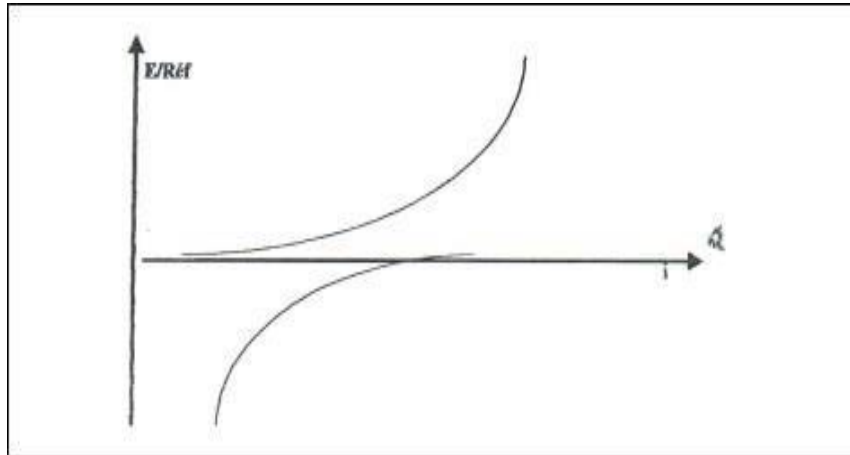


Figure III.2 : Courbe intensité -potentiel : $i = f(E)$

B. Méthodes des droites de Tafel [4] :

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de **Butler-Volmer** :

$$I = I_{CORR} \left[e^{\frac{2.3(E_{imp}-E_{corr})}{b_a}} \right] - \left[e^{\frac{2.3(E_{imp}-E_{corr})}{b_c}} \right] \quad \text{III.4}$$

E_{imp} : le potentiel appliqué (imposé) à l'électrode.

E_{corr} : le potentiel de corrosion.

b_a et b_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique (comptées positivement) exprimées en volts par unité de log décimal.

D'autre part, le paramètre recherché i_{corr} est calculé par la relation :

$$i = i_{corr} e^{\frac{b_c 2.3(E-E_{corr})}{b_a e^{2.3(E-E_{corr})}}} \quad \text{III.5}$$

L'intensité de courant i est la somme de l'intensité de courant partiel anodique i_a et de l'intensité de courant partiel cathodique i_c . Par convention, l'intensité de courant anodique est Positive ($i_a > 0$), et l'intensité de courant cathodique /négative ($i_c < 0$).

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion i_{corr} (figure III.3) [5].

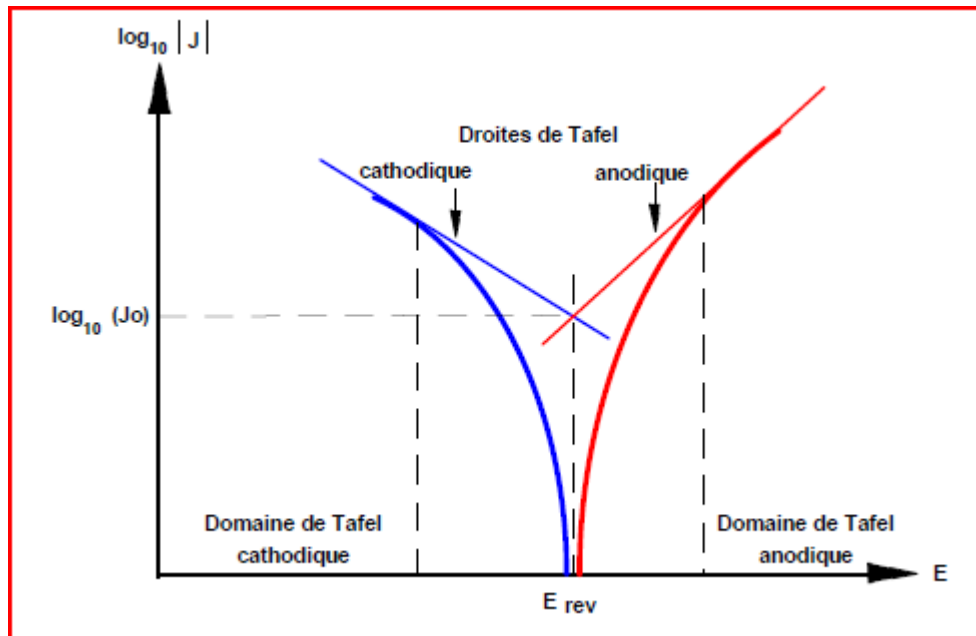


Figure III.3 : Représentation de Tafel correspondante à la courbe Intensité-Potentiel.

III.4.2.2 Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique

III.4.2.2.1 Principe

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps [6].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet de suivre l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, etc.), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps [7].

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur (Figure III.4).

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant -tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (III.5).

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{III.5}$$

Avec : $\omega = 2\pi f$

f : correspond à la fréquence de perturbation en (Hz) .

Si $|\Delta E|$ désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{III.6}$$

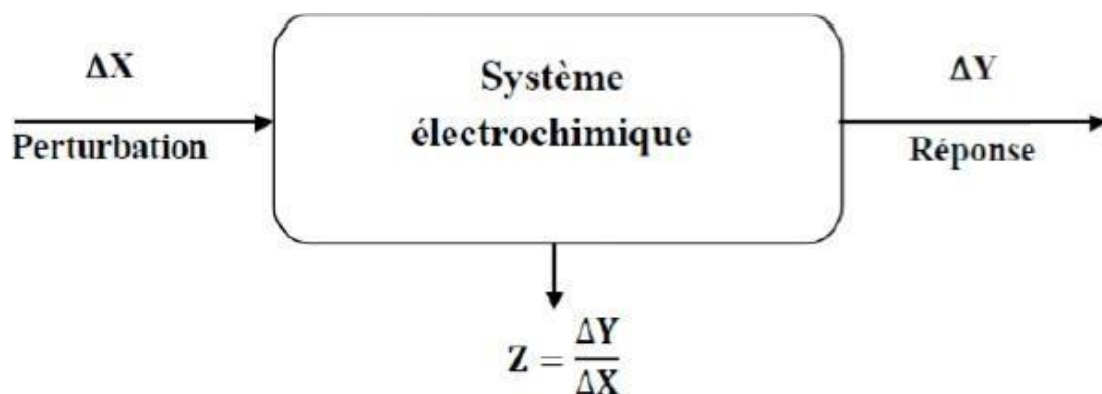


Figure III.4 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.4.2.2 Représentation graphique de l'impédance

Généralement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique : représentation de Nyquist et de Bode.

➤ **Diagramme de Nyquist [6]:**

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. La figure III.5 présente un diagramme de Nyquist constitué d'un demi-cercle.

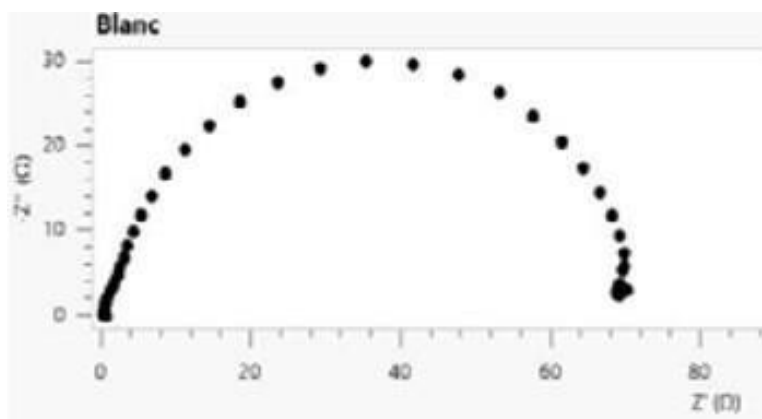


Figure III.5 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation

➤ **Diagramme de Bode [7] :**

En abscisses est porté le logarithme décimal de la fréquence et en ordonnées le module de l'impédance, d'une part, et le déphasage d'autre part en fonction du logarithme décimal de la fréquence. La figure III.6 montre la représentation du diagramme de Bode.

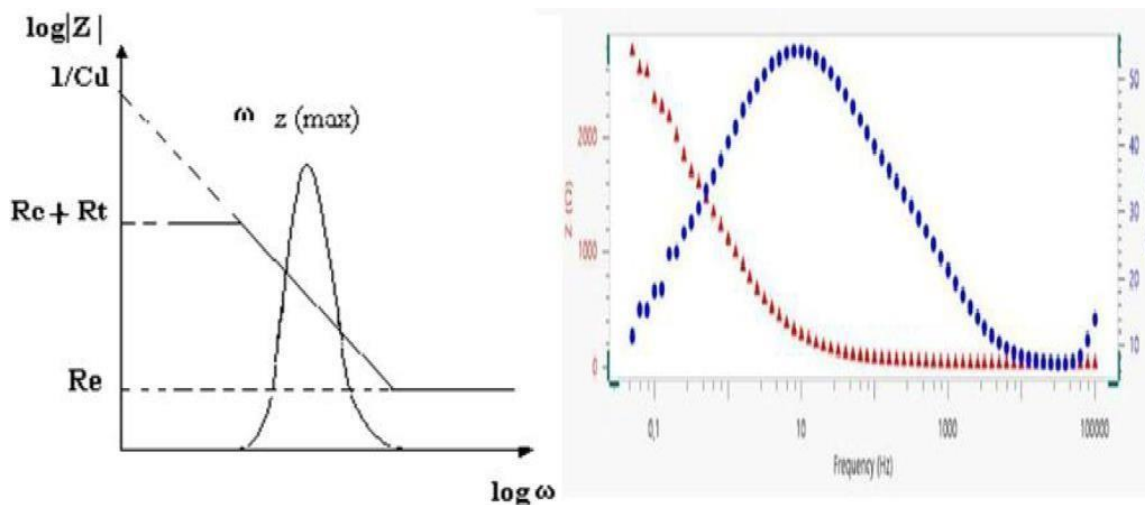


Figure III.6 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation

III.4.2.3 Appareillage électrochimique :

Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule électrochimique a trois électrodes avec un potentiostat (Voltalab PGZ 301), l'ensemble est relié avec un micro-ordinateur piloté par un logiciel Voltmaster 4 de mesure de corrosion (figure III.7) [12].

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes :

- Une électrode de travail (métal étudié) : L'échantillon d'acier au carbone.
 - Une contre électrode ou auxiliaire (en platine)
 - Une électrode de référence (de calomel), (Hg /Hg₂Cl₂) /Cl⁻sat a 0.241V et à 25 C° ;
- Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre électrode, la référence servant à contrôler le potentiel.

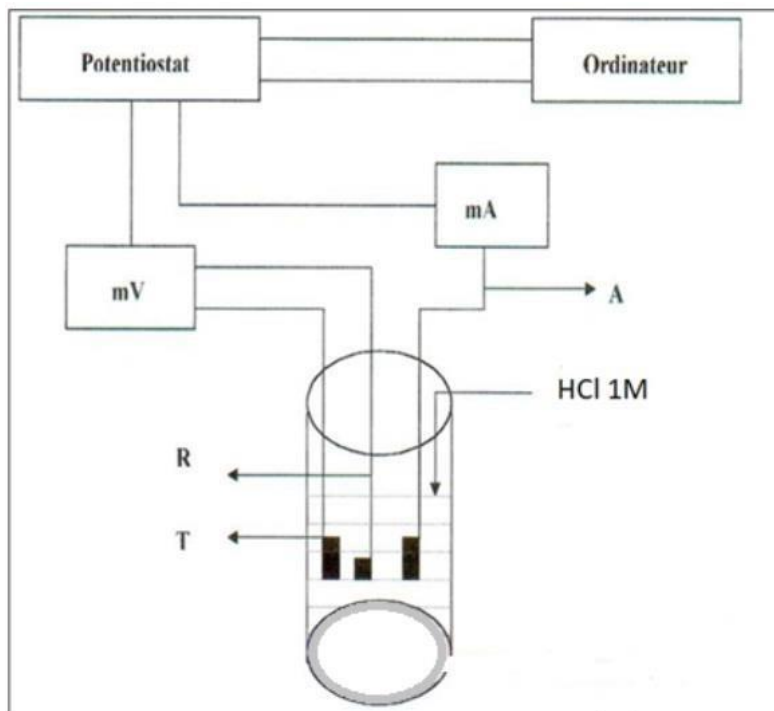


Figure III.7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation [8].

L'électrode de travail est acier au carbone coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous forme carrée de surface 1 cm², a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable.

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Avant chaque manipulation, sous jet d'eau l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface de travail aux papiers abrasifs, en carbure de silicium de finesse en graine décroissantes (120, 400, 800, 1500, 2000...).

Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone puis à l'eau distillée.

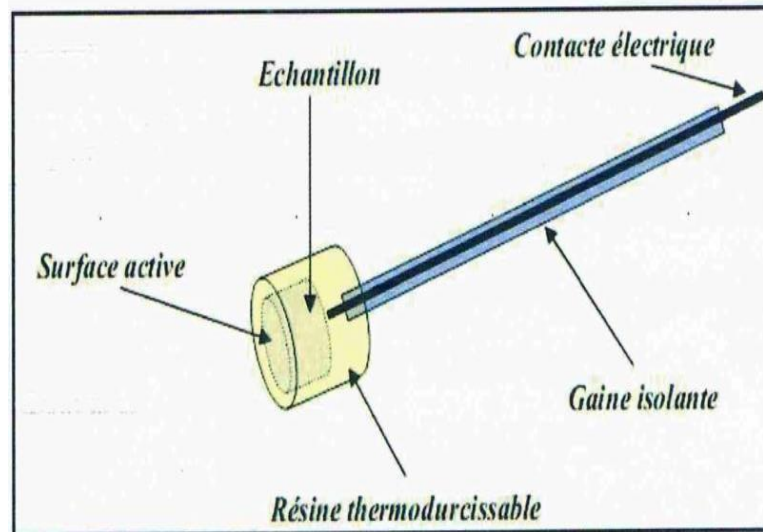


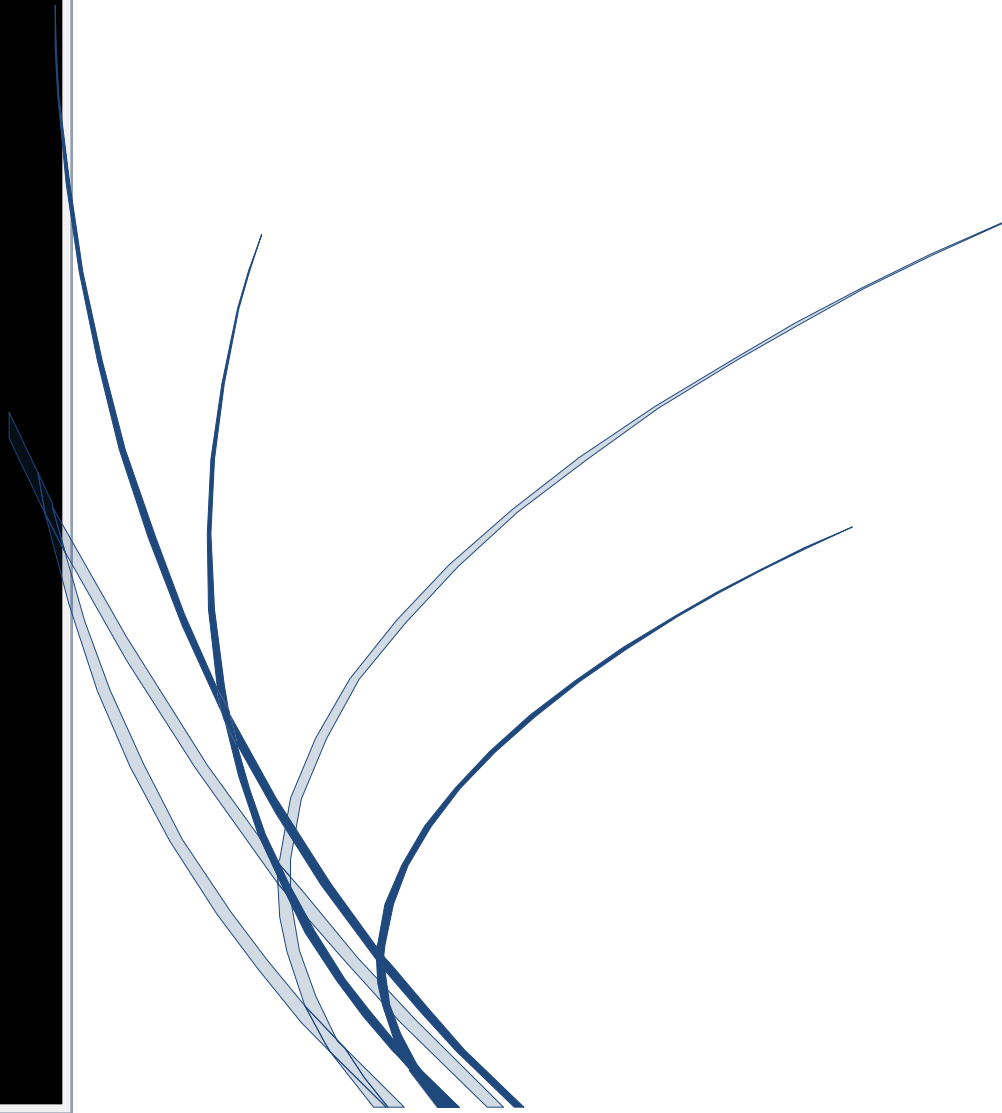
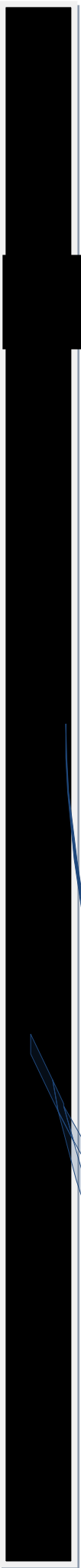
Figure III.8 : Schéma d'une électrode de travail [7]

Références Chapitre III

- [1] E. SCHASCHL, « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors ». In: Ed.by C.C.Nahan, NACE, Houston, (1973) 28
- [2] M. MANSOURI Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra 2020 59
- [3] M. B, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, 17 mai (1995) 34-38.
- [4] M. TOUIKER, mémoire de magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [5] F.H. KARMAN, «The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous-media», Electrochemical acta, 43(1998) 69-75
- [6] SATHIYANARAYANAN, S., BALAKISHNAN, K., DHAWAN, S.K, AND TRIVEDI, D.C., Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly (o-methoxy – aniline), Electrochim. Acta., 39 (6) pp 831- 837, 1994
- [7] OLIVEIRA, M.A.S., MORAES, J.J. & FAEZ, R. (2009). Impedance studies of poly (methylmethacrylate-co-acrylic acid) doped polyaniline films on aluminium alloy.
progress in Organic Coatings, Vol. 65, No.3, pp.348-356, 2009
- [8] D. LANDOLT, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).

Résultats et discussions

Chapitre IV



IV.1 Introduction

Nous avons étudié le comportement de l'acier A 283 C dans le milieu HCl 1 M en présence et en absence de l'inhibiteur FHN. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide sans et avec addition de FHN sera évalué en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de perte de masse, la méthode de courbe de polarisation, et spectroscopie d'impédance électrochimique. Lors de cette étude expérimentale, le système électrochimique métal / solution considérée est composé par :

- Une électrode d'acier au carbone A 283 C.
- Un milieu acide HCl 1M.

Nous avons étudié l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide. En plus nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.

IV.2 Etude gravimétrique

IV.2.1. Mesure de la perte de masse

La mesure de la perte de masse est une méthode classique pour l'étude des inhibiteurs de la corrosion pour un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et elle ne nécessite pas un appareillage important. Elle consiste à l'immersion de l'acier verticalement dans le milieu corrosif en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur FHN pendant 72h.

Le tableau IV .1 présent les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier A 283 C dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur.

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau IV.1 révèle que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, tandis que l'efficacité inhibitrice, subit une augmentation croissante en fonction de la concentration et atteint une valeur maximale à 95.47% pour la concentration de 200ppm, Ce comportement peut être attribué à la bonne adsorption des molécules d'inhibiteur à l'interface métal/solution [1].

Tableau IV.1: Paramètres de corrosion de l'acier A 283 C dans le milieu HCl (1 M) en absence et en présence de différentes concentrations de FHN pendant 72 heures.

CONCENTRATIPON5 (ppm)	Δm (g)	Vitesse ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) (10^{-4})	E (%)
20	0.7255	18.454925	00
20	0.111	3.011068	83.68
40	0.0992	2.52279	86.33
60	0.0499	1.353624	92.66
80	0.0435	1.180013	93.60
100	0.0432	1.115242	93.95
200	0.0327	0.83486526	95.47

La figure IV.1 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice (E) et la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier A 283 C immergé dans HCl 1M pendant 72 heures en fonction de la concentration de l'inhibiteur FHN.

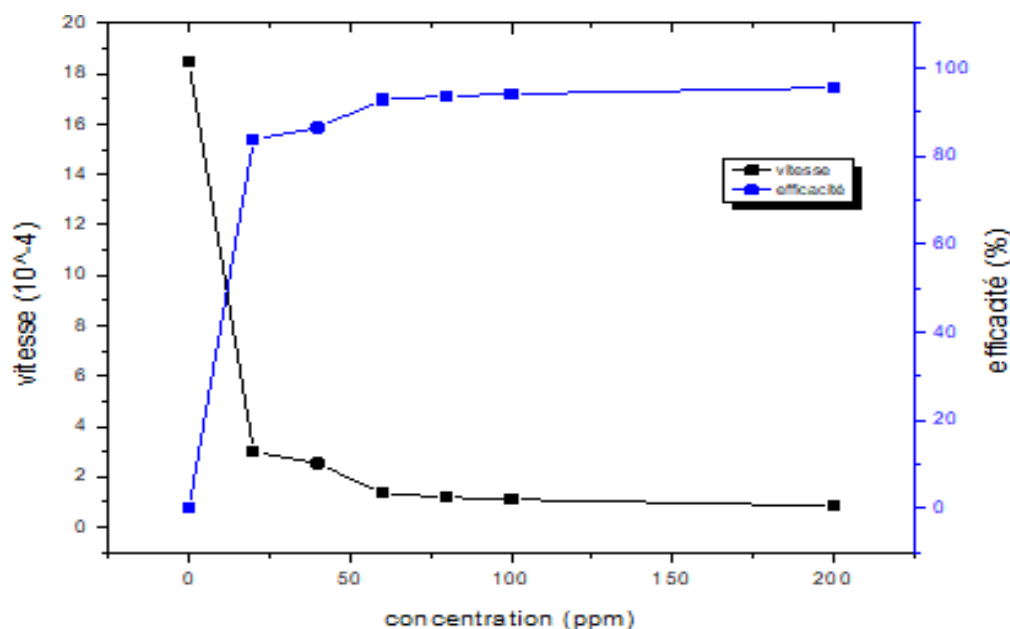


Figure IV.1: Variation de l'efficacité inhibitrice de FHN et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl (1M) en fonction de la concentration.

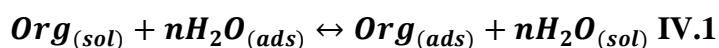
Interprétation

L'analyse des résultats obtenus à partir de la figure IV.1, montre :

- Une augmentation croissante d'efficacité avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. L'efficacité atteint une valeur maximale de 95.47% pour une concentration de 200 ppm.
- Une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur. Cette diminution peut être attribuée à la forte interaction d'inhibiteurs avec la surface d'acier, qui résulte de l'adsorption des molécules sur la surface métallique.
- L'analyse de ces résultats indique clairement que ce composé possède d'excellentes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion d'acier en milieu HCl 1M et permet de protéger l'acier au carbone 283 grade C contre la corrosion.

IV.2.2. Calcul des isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Le comportement d'adsorption de l'inhibiteur FHN doit être connu pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un inhibiteur peut s'adsorber sur le métal soit par physisorption ou chimisorption. Ces deux derniers sont influencés par la structure chimique de l'inhibiteur, la charge et la nature du métal et le type de l'électrolyte. D'après Bokris [16] l'adsorption d'un composé organique sur la surface métallique peut être exprimée selon la réaction d'échange suivante :



Où : n est le nombre de molécule d'eau déplacé par une molécule de l'inhibiteur adsorbé.

La valeur de n dépend de la section transversale de la surface de la molécule organique par rapport à la molécule d'eau. L'adsorption des molécules organiques se produit se passe à cause de l'interaction entre l'énergie sur la surface métallique et l'inhibiteur. Le taux de recouvrement est calculé suivant la relation (IV.2) :

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad \text{IV.2}$$

Les valeurs de θ sont déjà présentées dans le tableau IV.1 selon l'isotherme d'adsorption convenable de chaque modèle ; Langmuir (IV.3), Temkin (IV.4), Frumkin (IV.5) et Freundlich (IV.6) ont été tracés selon leurs équations ci-dessous [22] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{IV.3}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad \text{IV.4}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \quad \text{IV.5}$$

$$\theta = \frac{K(C)^{1/n}}{1 + K(C)^{1/n}} \quad \text{IV.6}$$

Où : K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C est la concentration de l'inhibiteur.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ (tableau IV.2) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption du l'inhibiteur.

Tableau IV.2 : Valeur du taux de recouvrement θ .

Concentration (ppm)	E(%)	θ
20	83.68	0.8368
40	86.33	0.8633
60	92.66	0.9266
80	93.6	0.936
100	93.96	0.9396
	95.47	0.9547

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption appropriée, nous avons utilisé les valeurs du taux de recouvrement θ pour différentes concentrations de l'inhibiteur obtenues à partir

des mesures de perte de poids à différentes durées d'immersion, pour tracer les courbes suivants (figure IV.2, IV.3, IV.4) :

- En traçant $C/\theta=f(C)$ pour l'isotherme Langmuir
- En traçant $\theta = f(\ln(C))$ pour l'isotherme Temkin
- En traçant $\ln(C(1-\theta)/\theta) = f(C)$ pour l'isotherme Frankin

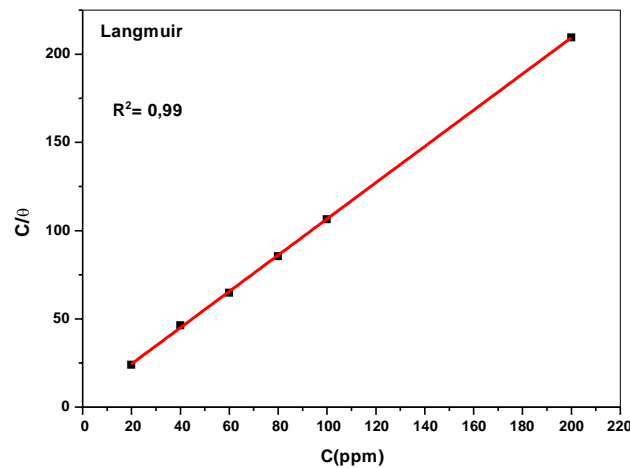


Figure IV.2 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Langmuir après 72 heures d'immersion.

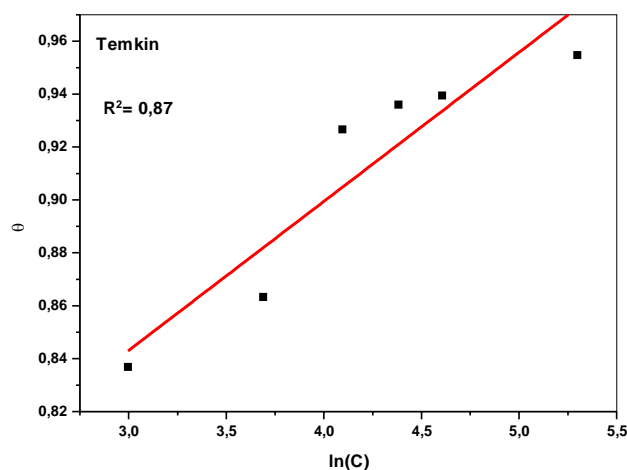


Figure IV.3 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Temkin après 72 heures d'immersion.

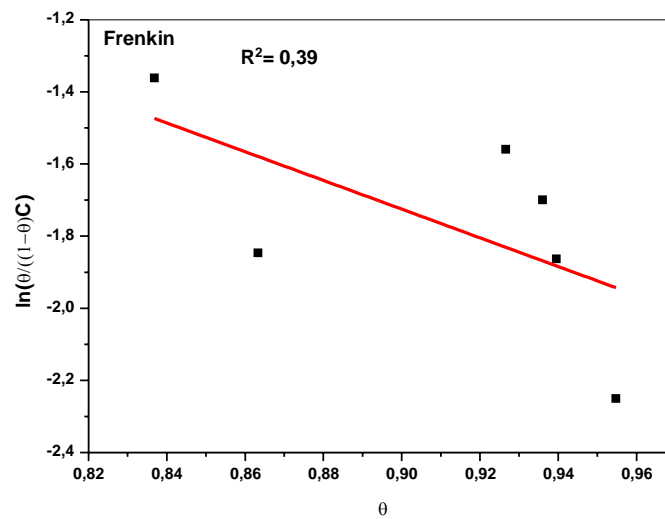


Figure IV.4 : Isotherme d'adsorption de FHN selon le modèle de Frenkin après 72 heures d'immersion.

Le tracé de ces courbes a montré que seules les variations de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur en fonction de son linéaire. La valeur de coefficient de corrélation (R^2), traduisant l'écart à la linéarité, sont (0,99). Cela montre que l'adsorption de FHN sur la surface de l'acier en milieu HCl 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La constante d'équilibre d'adsorption / désorption est lié à l'énergie libre standard d'adsorption par l'équation suivante [11] :

$$\Delta G_{ads}^o = RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad \text{IV.7}$$

Où :

R : constante des gaz,

T : température.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}).

La valeur de l'énergie libre standard d'adsorption qui est calculée à partir de la formule précédente est : $-28,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La valeur négative de ΔG^o obtenu indique la spontanéité des processus d'adsorption qui prouvent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Plusieurs chercheurs [23-24-25] ont montré que des valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines ou supérieures à -20 kJ.mol^{-1} sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption).

Dans notre cas, les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont très proches de -20 kJ mol^{-1} , ceci confirme la physisorption des molécules de FHN sur la surface métallique.

IV.3. Etude électrochimique

Les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. Contrairement à la méthode de la perte de masse qui ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats obtenus, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur tout en respectant la même distance entre elles. Le potentiel de l'électrode de travail (l'acier A 283C°) est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

IV.3.1. Les courbes de polarisations ($i=f(E)$)

La méthode Tafel a été appliquée pour déterminer les paramètres électrochimiques de corrosion I_{corr} , E_{corr} , et V_{corr} [2]. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -800 à -200 mV (un balayage en potentiel du domaine cathodique vers le domaine anodique), avec une vitesse de balayage relativement faible (0.5 mV/sec).

Les courbes de polarisation ont également obtenu pour différentes concentrations en inhibiteur FHN. L'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes avant le tracé de ces courbes.

La figure IV.5 représente les courbes de polarisation de l'acier A283 C dans HCl 1M en absence et en présences de différentes concentrations d'inhibiteur.

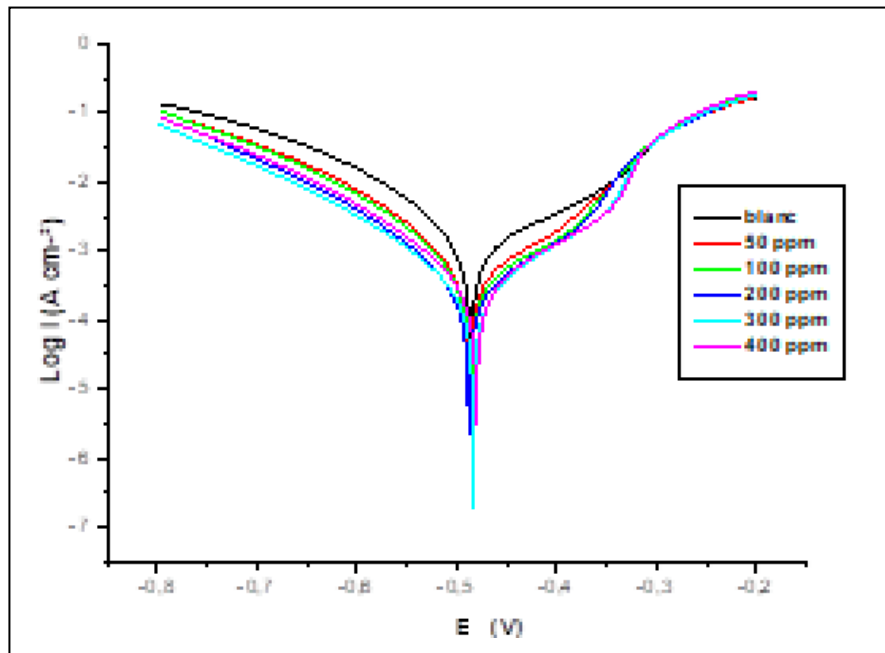


Figure IV.5 : les courbes de polarisation de l'acier A283 C dans HCl 1 M avec et sans inhibiteur.

D'après l'allure des branches anodiques et cathodiques on peut remarquer que l'ajout des différentes concentrations en ordre croissant d'inhibiteur en solution HCl (1M) est accompagné avec la diminution du courant partiel anodique et cathodique. Le changement significatif des courbes de polarisation pourrait être attribué à la formation d'un film protectif sur la surface de l'acier A 283 C entraînant le blocage des sites actifs anodiques et cathodiques. L'ajout de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction du dégagement d'hydrogène. [3]

D'une manière générale les courbes de polarisation potentiodynamiques ont presque la même allure avec un petit décalage qui est provoqué par l'ajout de FHN. Les représentations $\log i = f(E)$ constituées deux parties pour chaque courbe, une partie cathodique qui correspond à la réaction des protons à la surface d'acier et une partie anodique qui représente l'oxydation de ce dernier.

D'après les valeurs de potentiel de corrosion, nous pouvons dire que l'inhibiteur est de type mixte.

IV.3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et de protection qui se produisent à la surface de l'acier, révélant les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection [4].

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectués à température ambiante avec une amplitude de 10 mV dans la gamme de fréquence de 100 KHz à 10 MHz..

Les diagrammes de Nyquist de l'interface acier/solution, avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur la figure IV.6.

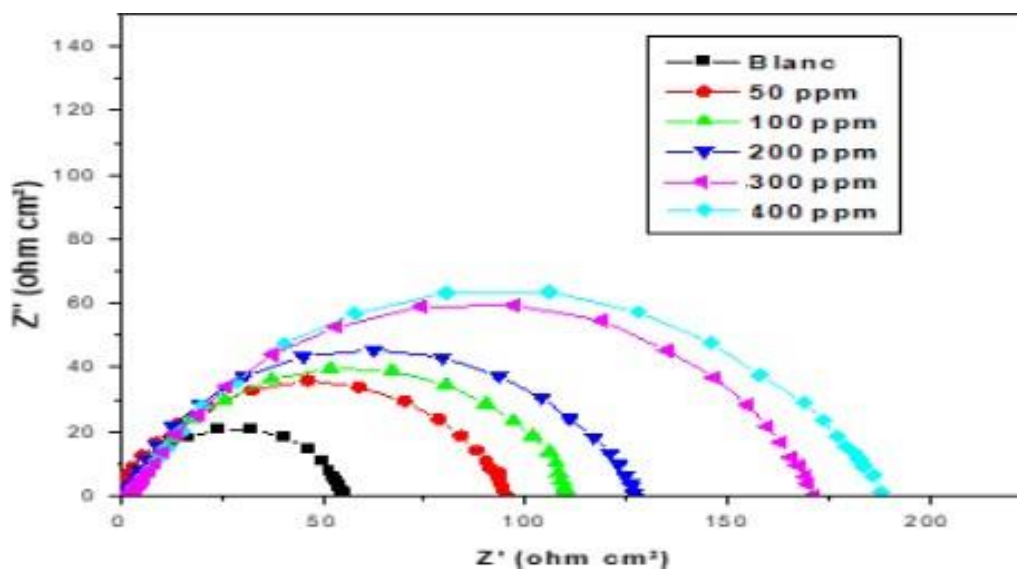


Figure IV 6: Diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus pour l'acier A283C dans HCl 1M à différentes concentrations de FHN.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait (plus ou moins aplatie), ceci est dû à l'hétérogénéité des systèmes électrochimiques résultant de la qualité de la couche formée sur l'acier, de la rugosité de la surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation des couches poreuses et de la composition chimique hétérogène de l'acier [5-6].

Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à 400 ppm.

La forme générale des diagrammes est très semblable pour tous les essais. Ceci indique que presque aucun changement du mécanisme de corrosion ne s'est produit en raison de l'addition d'inhibiteur [7].

Ce résultat suggère la formation de film protecteur qui issue par l'addition de l'inhibiteur.

Références Chapitre IV

- [1] OBOT, I. B., & OBI-EGBEDI, N. O. «Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations. Current applied physics», 11(3), (2011). p:382-392.
- [2] I. AHAMAD, R. PRASAD, ET M. A. QURAIHI, « Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media », Corros.Sci., vol. 52, no 4, p. 1472-1481, 2010.
- [3] A. S. BİLGİÇ, « curriculum vitae prof. dr. atike semra bilgiç », PhDThesis, Ankara University Turkey, 2012.
- [4] B. TAN ET AL., « Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of three diphenyl disulfide derivatives on copper corrosion in acid medium », J. Mol. Liq., vol. 298, p.111975, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111975
- [5] M. G. SETHURAMAN, V. AISHWARYA, C. KAMAL, ET T. J. I. Edison, « Studies on Ervatamine – The anticorrosive phytoconstituent of *Ervatamia coronaria* », Arab. J. Chem., vol. 10, 2012, Consulté le: 30 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur:<https://cyberleninka.org/article/n/263529>
- [6] M. BEHPOUR, S. M. GHOREISHI, M. KHAYATKASHANI, ET N. SOLTANI, « The effect of two oleo- gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media », Corros. Sci., vol. 53, no 8, p. 2489-2501, 2011.
- [7] EL-REHIM, S. A., IBRAHIM, M. A., & KHALED, K. F. «4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. Journal of Applied Electrochemistry», 29, (1999). P: 593-599.
- [8] O. H. BOUMEDIENE, « Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl », Doctoral dissertation . (2013).
- [9] ARMSTRONG, R. D., FIRMAN, R. E., & THIRSK, H. R. (1973). «The AC impedance of complex electrochemical reactions. Faraday Discussions of the Chemical Society », 56,p: 244-263.
- [10] M.LEBRINI,, M. LAGRENÉE, M. TRAISNEL, L. GENGEMBREVEZIN, H. BENTISS, F. Enhanced «corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid

medium by 2, 5-bis (n-thienyl)-14-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies». *Applied Surface Science*», 253(23), (2007). P:9267-9276.

[11] O., BENALI, L. ARABI, M. TRASNEL, L. GENGEMBRE, Y. HAREK, « Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄». *Applied surface science*, 253(14), (2007). P: 6130-6139.

[12] N. LABJAR, M. LEBRINI, F. BENTISSCHIHIB, N. E., EL HAJAJI, S., & C. JAMA, « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid ». *Materials Chemistry and Physics*, 119(1-2), (2010). p:330-336.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier A283C par FHN, dans HCl(1M). L'étude a été menée à l'aide de la perte de masse et les techniques électrochimiques (courbe de polarisation et impédance électrochimique).

D'après les résultats expérimentaux, on déduit que :

- la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, tandis que l'efficacité inhibitrice, subit une augmentation croissante en fonction de la concentration et atteint une valeur maximale de 95.47% pour la concentration de 200 ppm,
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues (ΔG_{ads}°) confirment que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier se fait par une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de métal.
- la courbe de polarisation indique que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte.
- L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier A283C suit l'isotherme de Langmuir.
- Les courbes d'impédance électrochimiques montrent que l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur étudié augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ce résultat suggère la formation de film protecteur qui issue par l'addition de l'inhibiteur.

Résumé

L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus couramment employées pour protéger les métaux contre la corrosion.

Notre travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un composé organique FHN contre la corrosion de l'acier A283C en milieu acide HCl 1M. L'étude a été effectuée par la méthode gravimétrique (perte de masse) et les méthodes électrochimiques.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente avec la concentration de l'inhibiteur, pour atteindre une valeur maximale, à 200 ppm, de 95,47 % par la perte de masse. Les essais de polarisation ont montré que cet inhibiteur est de type mixte. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Mots-clés : *acier, corrosion, HCl, inhibiteurs, perte de masse, méthodes électrochimiques.*

Abstract

This study addresses the issues of carbon steel's resistance to corrosion in acidic, basic, and neutral aqueous environments.

The use of inhibitors is one of the most commonly employed methods to protect metals against corrosion.

Most inhibitors consist primarily of active molecules that adsorb onto the metal surface and form a protective layer against corrosion. The corrosion resistance and the effect of adding inhibitors on A283C steel were studied using mass loss measurements and polarization curves.

keywords : *carbon steel A283C, electrochemical corrosion, inhibitors, mass loss, polarization*

ملخص

تتناول هذه الدراسة مشكلات تأثير التآكل على الفولاذ المكون من الكربون في وسط مائي حمضي وقاعدي ومحايد .

يُعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق استخداماً لحماية المعادن من التآكل، تتألف معظم المثبطات بشكل أساسي من جزيئات نشطة تتفاعل بالإد مصاص على سطح المعدن وتكون طبقة واقية ضد التآكل.

تمت دراسة تأثير التآكل وتأثير إضافة المثبطات على الفولاذ C283A باستخدام قياس فقدان الكتلة ومنحنيات الإستقطاب