

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 de l'environnement

**Etude de l'efficacité protectrice contre la
corrosion de l'acier au carbone d'un
inhibiteur vert en milieu acide**

Soutenu le : 04/07/2023

Réalisé par : MAIZA Rayane

BOUZIANE Sara

BOUGHAOUT Nadjat

Encadré par : Dr.M.REMACHE

Dr.H.FERKOUS

Année Universitaire : 2022- 2023

REMERCIEMENT

Avant tous, nous tenons à remercier le Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné le pouvoir et le courage ainsi que la force et la puissance durant ces longues et difficiles années d'étude, nous le remercions de nous avoir donné la santé et la patience pour accomplir ce mémoire.

*Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr, Remache Malika** qui nous a aidés à réaliser ce travail en nous accordant une confiance totale, ainsi que pour sa patience bien méritée, ses conseils bien avisés durant toute la période du travail.*

*Nous voulons remercier aussi **Dr. Ferçous Hana** de nous avoir honorées en acceptant de diriger ce travail, et qui nous a accordé le soutien et l'aide durant les différentes étapes.*

*Nous remercions les membres de jury, qui nous ont fait l'honneur de participer au jugement de ce travail, **F. Mekhalif, A. Iounas, H. Chekrout, A. Hayoune**.*

*Nous remercions infiniment l'ingénieur **M^{lle} Mokran Wafa**,*

*Nous tenons à remercier le personnel de laboratoire du hall technologie en particulière **Dr. Abdenouri Nora** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Nous tenons également à associer à ce travail tous nos collègues de promotion nos enseignants qui nous ont côtoyé pendant cette période de formation à **l'Université de Skikda 20 Aout 1955**.*

Que la paix, les bénédictions et la miséricorde de Dieu soient sur vous.

Maiza Rayane & Boughaout Nadjet & Bouziane Sara



Dédicace

Je dédie ce travail.

A mes très chers et précieux parents,

Pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes frères et sœurs, Mohamed, Oussama, Assil, Amer, Salima, Dallel, Moufida,

A la jeune famille, Célia, Ayoub, Yacine, Abdo, Bassem, Siouar, Djoud,

A ma chère amie Nardjess qui nous a laissé dans ce monde.

A mes chers amis, Aya, Merieme, Dr. Hazar, Sara, Nadjjet, Yamina, Ikram,

Pour leur soutien moral et leurs précieux conseils de tous les instants,

Tout au long de mes études, qui m'ont toujours encouragé

A tous mes professeurs,

A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin,



Rayane



Dédicace

Je dédie ce travail.

Mes très chers et précieux parents,

Pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes frères et sœurs,

A la jeune famille, Siouar, Manar, Mohamed, Chames, Abdo,

A ma chère amie Nardjess qui nous a laissé dans ce monde.

A mes chers amis, Rayane, Sara, Dounia, Khawla,

Pour leur soutien moral et leurs précieux conseils de tous les instants,

Tout au long de mes études, qui m'a toujours encouragé, m'a encouragé.

A tous mes professeurs,

A ma binômes et tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin,

Je souhaite plus de succès,



Nadjet



Dédicace

Je dédie ce travail.

A mes très chers et précieux parents,

Pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes frères et sœurs, nouna, Sakina , Lotfi, Issam, Sdam, Khaled,

A la jeune famille, Lina, Abdo, Djinène, Bassem, Siouar,

A ma chère amie Nardjess qui nous a laissé dans ce monde.

A mes chers amis, Rayane, Nadjet, Randa, Marwa, Amani, Khawla, Hassina,

Pour leur soutien moral et leurs précieux conseils de tous les instants,

Tout au long de mes études, qui m'ont toujours encouragé,

A mon professeur de paramédicale, Mansouri Rabeh

A tous mes professeurs,

A tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin,



Sara

Liste des figures

Chapitre I	
Figure. I.1: exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	5
Figure. I.2 : Observation en microscopie électronique à balayage(MEB) d'une bactérie responsable de la corrosion bactérienne	6
Figure. I.3 : Colonie de <i>Desulfovibrio vulgaris</i> sur acier inoxydable	6
Figure. I.4 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	9
Figure. I.5 : Corrosion localisée	9
Figure. I.6: La corrosion par piqûres	10
Figure. I.7 : La corrosion sous contrainte	11
Figure. I.8 : La corrosion caverneuse	11
Figure. I.9 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents Robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé...	12
Figure. I.10 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	12
Figure. I.11 : Aspect et mécanisme de la corrosion érosion	13
Figure. I.12 : principe de corrosion sélective	13
Chapitre II	
Figure. II.1 : Propriétés des inhibiteurs	23
Figure. II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion	24
Figure. II.3 : Le mécanisme de l'inhibiteur anodique inorganique	26
Figure. II.4 : Le mécanisme des inhibiteurs Cathodiques	27
Figure. II.5 : Formation des couches barrières en milieu acide s cathodiques	29
Figure. II.6 : Diagramme E-PH du Fer à (T =25 C)	33
Chapitre III	
Figure. III .1.Les différents allures des courbes E/réf=f(t)	42
Figure. III.2. Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel	43
Figure. III.3.Courbe de Tafel et détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	45
Figure. III.4 .Principe de la spectroscopie l'impédance électrochimique	47
Figure. III.5. Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent (a)	49
Figure. III.6: Montage pour les essais électrochimiques	50
Chapitre IV	
Figure. IV.1 : L'évolution de l'efficacité et la vitesse de corrosion inhibitrice de l'acier A 283C en fonction de la concentration en milieu HCl	57
Figure. IV.2: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht	59
Figure. IV.3: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht	59

Figure. IV.4: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht	60
Figure. IV. 5: Courbes de polarisation de l'acier A 283 C dans HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur	61
Figure.IV.6 : Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone A 283 C dans HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations	64
Figure. IV. 7 : Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte	65

Liste des Tableaux

Chapitre I	
Tableau. I.01 : facteurs principaux de la corrosion	8
Tableau. I.2 : Types de revêtement organique	15
Chapitre II	
Tableau. II.1 : Quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier en milieu acide	34
Chapitre III	
Tableau. III.1 : Composition chimique de l'acier A 283 C	39
Chapitre IV	
Tableau. IV.1 : paramètre de corrosion des aciers à différents concentration en azo-pht dans une solution HCl 1M	56

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur la corrosion	
I.1.Introduction	4
I.2.Définition de la corrosion	4
I.3.L'origine de la corrosion	4
I.4.Types de corrosion	5
I.4.1.Corrosion chimique (sèche)	5
I.4.2.Corrosion biochimique (bio-corrosion)	6
I.4.3.Corrosion électrochimique	7
I.5.Les facteurs de la corrosion	7
I.6. Les formes de la corrosion	8
I.6.1. La corrosion uniforme ou généralisé	8
I.6.2. Corrosion localisée	9
I.7. La lutte contre la corrosion	14
I.7.1.Protection par revêtements	14
I.7.2. Protection par inhibiteurs	15
I.7.3.Protection électrochimique	16
I.8.Conclusion	16
Références bibliographiques	17
Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion	
II.1. Introduction	20
II.2. Généralité sur l'Inhibition de la corrosion	20
II.2.1. Historique	20
II.2.2. Définition	21
II.2.3.Utilisation d'inhibiteur	21
II.2.4. Propriétés de l'inhibition	22
II.2.5. Classes d'inhibiteurs	23
II.2.6. Classification des inhibiteurs	24
II.2.6.1. Selon la nature de l'inhibiteur	24
II.2.6.1.1 Inhibiteurs organiques	24
II.2.6.1.2. Inhibiteurs minéraux	25
II.2.6.2. Selon les mécanismes d'action électrochimique	25
II.2.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques	26
II.2.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	27
II.2.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes	27
II.2.6.3. Mécanisme d'action interfaciale	28
II.2.6.4.Clasement selon de domaines d'application	29

II.2. 7.Utilisation des inhibiteurs pour la protection des aciers contre la corrosion	30
II.2.7.1. La corrosion de l'acier	30
II.2.7.1.1. Généralités sur les aciers	30
II.2.7.1.2. Définition d'un acier	30
II.2.7.1.3. Différents types des aciers	30
II.2.7.1.4. Corrosion de l'acier	31
II.2.7.1.5. Diagramme de Pourbaix	32
II.2.8. Etudes ultérieures sur la protection des aciers par inhibiteurs	33
Références bibliographique	35
Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales	
III.1.Introduction	39
III.2. Matériaux	39
III.2.1. Acier utilisé	39
III.2.2. Inhibiteur utilisé	39
III.2.3. Milieu d'étude	39
II.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	40
III .3.1. Méthode gravimétrie (perte de masse)	40
III.3.2. Méthodes électrochimiques	41
III.3.2.1. Méthode stationnaire	41
III.3.2.2. Méthodes transitoires ou non stationnaires (La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	46
III.3.2.2.1. Principe de la méthode	46
III.3.2.3. Montage et appareillage électrochimique	49
III.4.Phénomène d'adsorption	50
III.4.1. Définition	50
III.4.2. Les type d'adsorption	51
III.4.3. Isothermes d'adsorption	51
III.4.3.1 Isotherme de Langmuir	52
III.4.3.2 Isotherme de Temkin	52
III.4.3.3 Isotherme de Frumkin	52
III.5. Conclusion	53
Références bibliographiques	54
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Introduction	56
IV.2. Etude gravimétrique	56
IV.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	56
IV.2.2. Isotherme d'adsorption	58
IV.3. Les mesures électrochimiques	60
IV.3.1.Courbes de polarisations potentiodynamique $i=f(E)$	61
IV.4. Conclusion	65

Références bibliographiques	66
Conclusion général	67

Introduction générale

La corrosion correspond à une destruction lente, progressive et spontanée des métaux et de leurs alliages. C'est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et elle consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. 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. Ils dépendent du métal envisagé mais aussi très largement de l'environnement dans lequel il est placé (humidité, pH, concentration des ions et gaz présents, présence de bactéries, température,...) [1].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques [2]. Parmi ces méthodes de prévention nous mentionnons l'utilisation des inhibiteurs organiques qui jouent un rôle très important dans la protection contre la corrosion [3].

L'utilisation d'inhibiteurs organiques à base de synthèse est une méthode plus populaire et plus efficace en raison de leur association avec une synthèse rentable, une efficacité élevée et une facilité d'application [4-5]. L'efficacité de ces inhibiteurs est basée sur le fait qu'ils contiennent généralement plusieurs hétéroatomes sous forme de groupes fonctionnels polaires tels que -OH, -NO₂, -OCH₃, -COOH, -NH₂, -COOC₂H₅, -CONH₂ ...etc [6].

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste un domaine de recherche très attractif. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide [7,8].

Le but de la présente étude est l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur organique contre la corrosion de l'acier A 283 C en milieu acide chlorhydrique (1M).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans ce mémoire que nous avons répartie en quatre chapitres, de la façon suivante :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion ;
- ❖ Le deuxième chapitre donne des informations sur la lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion ;
- ❖ Le troisième chapitre décrit les techniques électrochimiques et la procédure expérimentale ; ainsi que la méthode de la perte de masse.
- ❖ Le dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1]. M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide, Algérie, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2014.
- [2]. Durning, Evert DD, ed, Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. ‘Economic Consequences’, Elsevier, xlvii, 2018.
- [3]. Brycki, Bogumił Eugeniusz, et al, Organic corrosion inhibitors, InTech Open, No, 1, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, 2017.
- [4]. Haque, Jiyaul, et al, Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio)propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution, Journal of Molecular Liquids 225, 848-855, 2017.
- [5]. Panchenko, Yu M., and A. I. Marshakov, Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using a power-linear function, Corrosion Science 109 (2016): 217-229.
- [6]. Ihara, Masaru, Hiroshi Nishihara, and Kunitsugu Aramaki. The inhibition of iron corrosion in acid solutions using bismuth (III) chloride. Corrosion science 33.8 :1267,1279, 1992.
- [7]. Al-Sabagh AM, Nasser NM, Farag AA, Migahed MA, Eissa AM, Mahmoud T, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods. Egyptian Journal of Petroleum, 22:101, 116, 2013.
- [8]. Doner A. EA Sahin, G. Kardas, and O. Serindag, Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium, Corrosion Science ,66:278–284, 2013.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. It has a vertical strip on the left side and a small tab on the top right corner. The text is centered on the scroll.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans le but de représenter les différents types de corrosion qui peuvent affecter les métaux, ainsi que les facteurs influençant sur le phénomène de corrosion. Les différentes formes de la corrosion sont aussi citées dans ce premier chapitre.

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.

Compte tenu de l'utilisation croissante des métaux et des alliages dans notre vie moderne, le problème de la corrosion est devenu d'une grande importance.

L'étude de la corrosion comprend divers domaines notamment : l'électrochimie, physique du solide, la thermodynamique, métallurgie, physique et chimique.

I.2.Définition de la corrosion

La corrosion est l'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. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton) [1].

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [2].

I.3.L'origine de la corrosion

La corrosion d'un matériau dépend de différents paramètres qui sont :

- ✚ La composition chimique et microstructure du métal ;
- ✚ La composition chimique de l'environnement ;
- ✚ Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.) ;

- ✚ La sollicitation mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [3].

I.4.Types de corrosion

Selon le milieu environnant, la corrosion peut être classée en trois types : chimique, électrochimique et biochimique.

I.4.1.Corrosion chimique (sèche)

C'est réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [4].



Figure. I.1: exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

I.4.2. Corrosion biochimique (bio-corrosion)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique [5].

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [6].

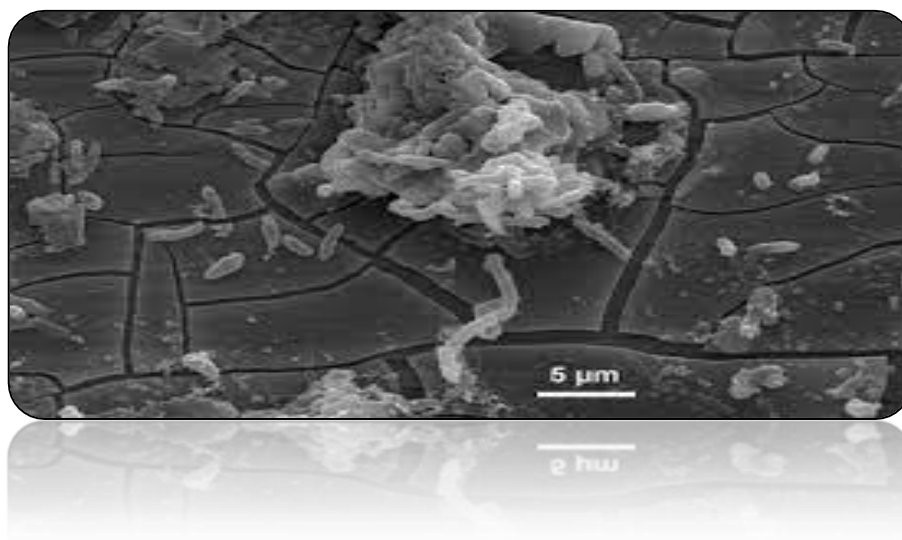


Figure. I.2 : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une bactérie responsable de la corrosion bactérienne.

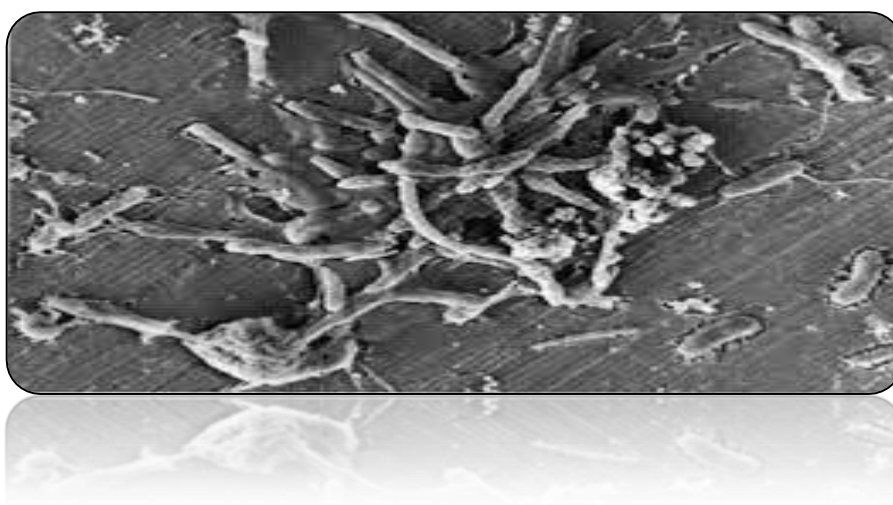
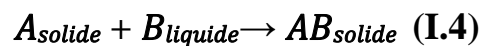


Figure. I.3 : Colonie de Desulfovibrio vulgaris sur acier inoxydable [7].

I.4.3. Corrosion électrochimique

Le phénomène de cette corrosion est le plus important. Elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a:



Lorsqu'une électrode est immergée dans un électrolyte, ce qu'est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales [8].

I.5. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs et leurs interactions, ceux-là étant en relations les uns avec les autres de manière complexe [9].

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que :

- Facteurs du milieu corrosif ;
- Facteur métallurgiques ;
- Facteurs définissant les conditions d'emploi ;
- Facteurs dépendant du temps.

Tableau I.01 : facteurs principaux de la corrosion [10].

Facteurs du milieu corrosif	Facteur métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif	-Composition de l'alliage	-Etat de surface	-Vieillessement
-Teneur en oxygène	-Procédés d'élaboration	-Forme des pièces	-Tensions mécaniques
-pH du milieu	-Impuretés	-Emploi d'inhibiteur	- modification des
-Température	-Traitement thermiques	-Procédés d'assemblage	Revêtement
-Pression	-Traitement mécanique		protecteurs
-Addition d'inhibiteurs	- Additions protectrices		-Température

I.6. Les formes de la corrosion

Le processus de la corrosion des métaux se présente en différentes formes, que l'on peut diviser en deux principales catégories.

I.6.1. La corrosion uniforme ou généralisé

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (**Figure. I.6**). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [11].

Sa vitesse est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil [12].

$$\text{Taux de corrosion en (mm/an)} = \frac{\text{masse perdu (mg)} * 87.6}{\text{surface(mm}^2\text{)} * \text{densité} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) * \text{temps(heures)}}$$

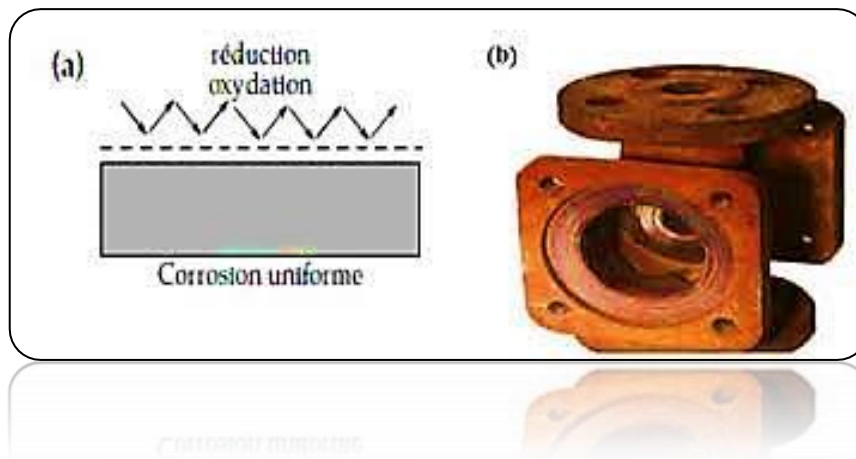


Figure. I.4 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [13].

I.6.2. Corrosion localisée

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (**Figure I.6**). Pratiquement, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [14].

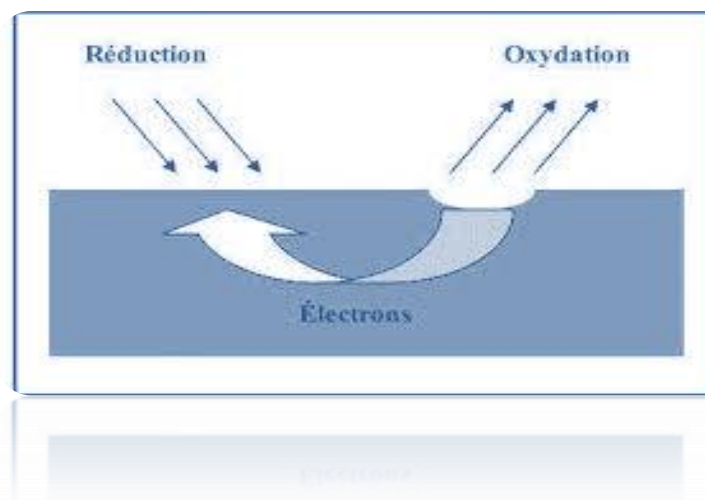


Figure. I.5 : Corrosion localisée [15].

Les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en plusieurs catégories :

➤ **La corrosion par piqûres**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface [16].



Figure. I.6: La corrosion par piqûres

➤ **La corrosion sous contrainte**

Cette forme est une attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [17]. Ce type d'attaque se produit dans certains milieux, les conditions nécessaires à la corrosion sous contrainte sont les suivantes ;

1. Environnement approprié ;
2. Effort de traction ;
3. Métal sensible ;

4. Des valeurs de température et de pH appropriées [18].



Figure. I.7 : La corrosion sous contrainte.

➤ **Corrosion caverneuse (par crevasse)**

Elle siège entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites où l'échange d'oxygène est impossible avec des solutions stagnantes. En premier lieu il y a une diminution pH. Puis, la couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère [19].



Figure. I.8 : La corrosion caverneuse.

➤ Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [20].

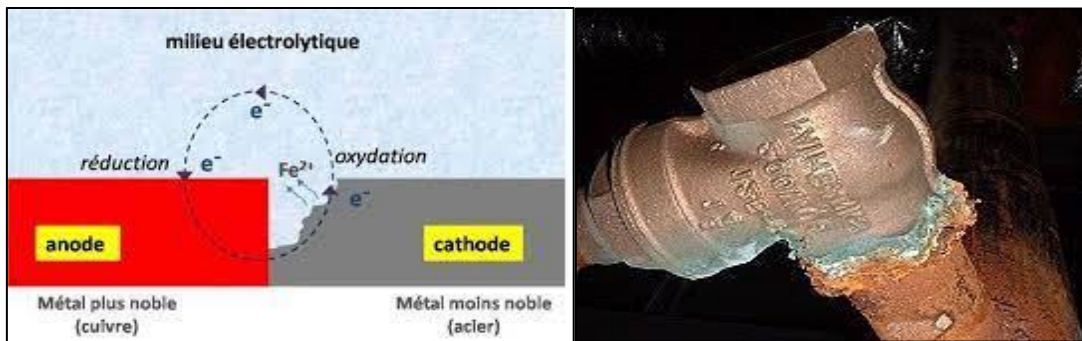


Figure. I.9 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents: Robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

➤ La Corrosion inter-granulaire

La corrosion inter-granulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains. Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain [21].

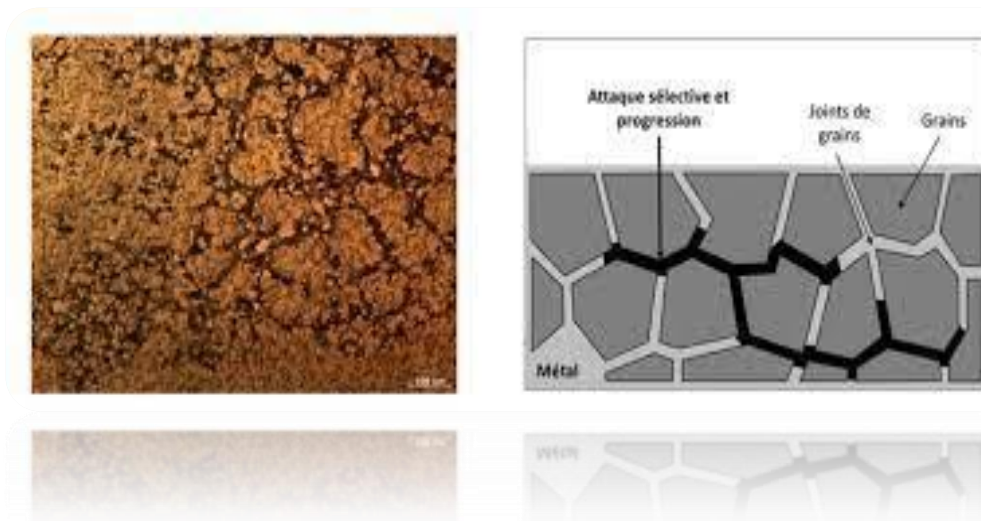


Figure. I.10 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

➤ La corrosion par érosion

La corrosion érosion 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 [22].

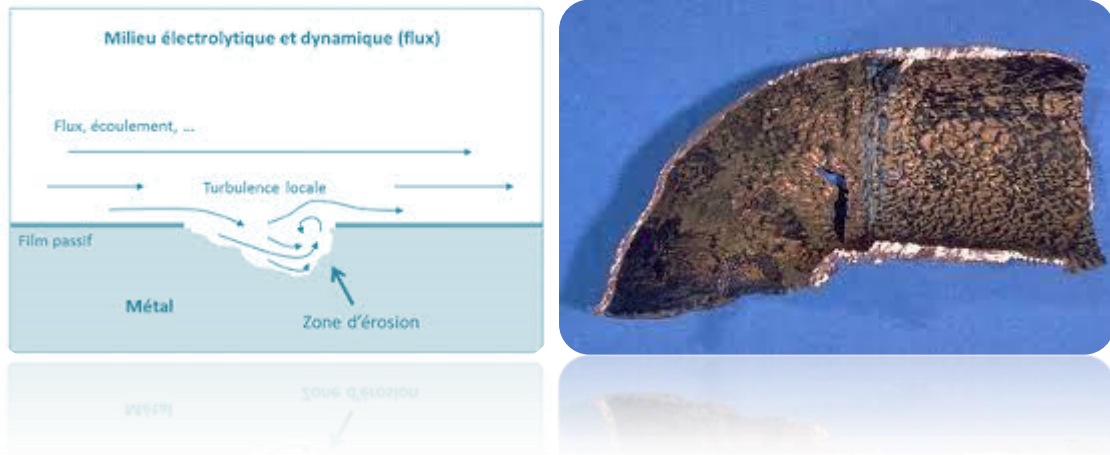


Figure. I.11 : Aspect et mécanisme de la corrosion érosion.

➤ La corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

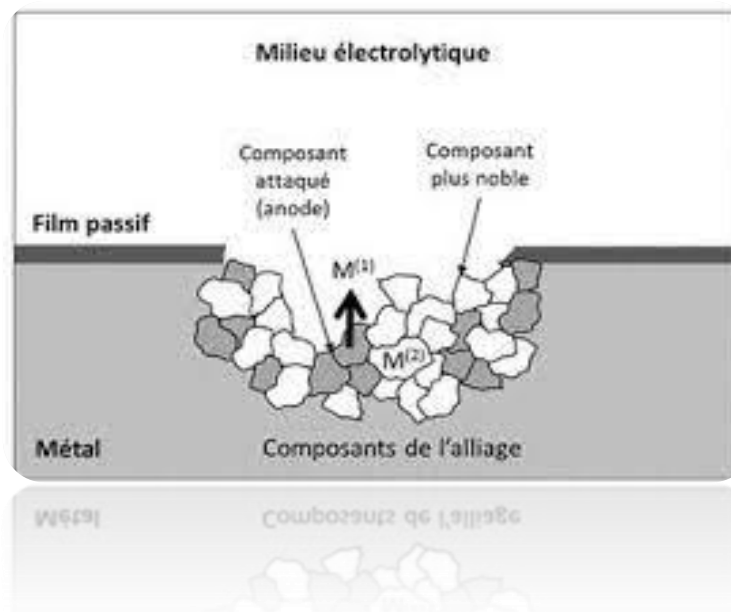


Figure. I.12 : principe de corrosion sélective [23].

I.7. La lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut les 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. Ainsi dès la phase de conception d'une installation, la prévention contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. 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.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- Protection par revêtements ;
- Protection par inhibiteurs ;
- Protection électrochimique [24].

I.7.1. Protection par revêtements

Les revêtements constituent 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 [25]. On distingue :

❖ Protection par revêtements métallique

Les revêtements métalliques sont employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur potentiel par rapport au substrat, les revêtements métalliques sont divisés en deux catégories [26] :

- revêtement cathodique: Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger.
- revêtement anodique: Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.

❖ Protection par revêtement organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils peuvent être classés en trois familles :

- Revêtements en bitumes ;
- Revêtements polymériques ;

- Peintures et vernis [27].

Tableau I.2 : Types de revêtement organique

Revêtement en bitume	Les peintures	Les bandes	Polyéthylène	Époxyde
Il est utilisé pour la protection des conduites en acier et en fonte. En général le revêtement en bitume a une épaisseur de 5mm.	Effet barrière et esthétique.	Ces produits sont essentiellement utilisés pour la réfection des revêtements aux endroits des soudures de raccordement ou des zones importantes de dégradation.	Excellents isolants électriques et sont très imperméables à l'eau comme aux gaz mais adhérence moyenne.	Très bonne adhérence et résistance moyenne

❖ Revêtements thermoplastiques

- ✚ -Revêtement en polyéthylène extrudé, avec primaire d'accrochage à base de caoutchouc butyle d'épaisseur 3 mm environ.
- ✚ -Bandes adhésives minces, à support PVC, ou polyéthylène, appliquées sur primaire, et recouvertes d'une bande de protection mécanique supplémentaire [28].

I.7.2. Protection par inhibiteurs

L'inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajouté à un environnement en faible concentration .

Les interactions chimiques s'établissant entre l'inhibiteur et la surface du métal permettent de former un écran passif sur la paroi de la conduite qui sert à empêcher le processus de corrosion de se produire. Les inhibiteurs de corrosion sont de deux types, soit anodique ou cathodique [29].

I.7.3. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection :

- la protection cathodique;
- la protection anodique.

I.8. Conclusion

La corrosion des métaux est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes. La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de plusieurs facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi ; il n'y a pas un métal capable de résister tous les milieux. Les considérations économiques prennent une grande part dans le choix des méthodes de protection appropriées, pour la protection interne et externe des ouvrages industriels...

Dans cette étude, nous nous focalisons sur la protection par les inhibiteurs.

Références bibliographique

- [1]. Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5.
- [2]. B. Normad, B. Balland, prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique, presses polytechniques, (2004), 2.
- [3]. Feyrouz BENAKSA, Etude de la corrosion aqueuse d'un acier inoxydable dans différents milieux, mémoire de master, Université de Biskra, Juin 2017.
- [4]. Karima Rouibah, Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone / anode de zinc dans l'eau de mer naturelle, mémoire de magistère, 2003.
- [5]. F. BOUMEGUET, D .IABBASSEN, étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'ortie , Mémoire de fin d'étude, Université A.Mmira- Bejaia, 2017.
- [6]. A. HABCHI, étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfure et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20% , Master académique, Université Ouargla, 2013.
- [7]. N. DEKHILI, Comportement à la corrosion par les micro-organismes dans les pipelines, mémoire de magister, Université Mohamed Kheider Biskra, 2010, P :22- 23.
- [8]. Jacques LCONTE, Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A, page 830.
- [9]. D. LANDOLT, Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 2 Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Suisse, (2003).
- [10]. D. LANDOLT, Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, pages 3;9;10;11,1993.
- [11]. Siham KHERRAF, comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs, mémoire de magister, Université de Skikda, (2008).
- [12]. Jeu- Jacques LAMOUREUX, PRECIS de corrosion. Edition Beauchemin Masson, 1980.
- [13]. H. EL BAKOURI, étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, Diplôme d'études Supérieures approfondies, Université Mohamed premier, 2008, P 3.

- [14]. I. KIR, Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux, mémoire de master, Université d'el Oued, 2014, P 4.
- [15]. O. BELAHSEN, Comportement à la corrosion électrochimique de l'acier 32CrMoV13 nitruré par procédé plasma, mémoire de master, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2008, P 27.
- [16]. F.KHOUKHI, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, (2008).
- [17]. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control; Wiley, New York. (1971).11.
- [18]. P.A. Schweitzer, Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, Première édition, CRC Press, 2010.
- [19]. KHOUKHI FAIZA, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz). Mémoire de magister. Université M'Hamed BOUGARA de Boumerd, (2008).
- [20]. S .E. KHADRAOUI et R. ABDENNOURI , Protection de l'acier au carbone XC38 contre la corrosion dans un milieu H₂SO₄ à 0,5M par inhibiteur organique de décapage hétérocycle azoté, Mémoire de master, Université 20Août 1955-Skikda, (2019).
- [21]. A. LEKOUÏ, Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, Mémoire de magister, Université du 20 Août 1955-Skikda, (2014).
- [22]. D. LANDOLT, Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, pages 3;9;10;11,1993.
- [23]. B.Huet, Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté : Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport, Thèse de doctorat, Lyon (2005).
- [24]. F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [25]. S.BENSAADA, Effet des inhibiteurs de corrosion ZnCl₂, Na₂MoO₄ et ZnCl₂+Na₂MoO₄ sur le comportement de l'acier pour armature a béton en milieu oxydant NaCl, Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra, (2013).
- [26]. J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, Edition, ns Masson, (1994).
- [27]. Dieter L, Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [28]. Mr. Marec, Corrosion et protection cathodique, Ecole d'application des techniques gazières, Protection contre la corrosion. 1996.

[29]. P.F.Thomas, J.L.Azan, Précis de physique-chimie, Bréal, Rosny, p, 78,2006.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange, featuring a vertical strip on the left and a horizontal strip on the top, both with rounded ends and a slight shadow.

Chapitre II: Les inhibiteurs de corrosion

II. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif [1].

Ce chapitre présente une révision sur l'importance des inhibiteurs de corrosion. Il décrit les propriétés et l'utilisation des inhibiteurs, Les classes d'inhibiteurs, (Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur) et l'utilisation des inhibiteurs pour la protection des aciers contre la corrosion.

II.2. Généralité sur l'Inhibition de la corrosion

II.2.1. Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de 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^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. Au contraire, 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'avérait alors 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 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [2], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur 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 autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarantes dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [3]. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

II.2.2. Définition

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [4].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [5].

II.2.3. Utilisation d'inhibiteur

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [6]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, ...etc.).
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour sauvegarder des installations.

- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

II.2.4. Propriétés de l'inhibition

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

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- être stable en présence d'autres constituants ;
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.
- être stable dans le domaine de températures utilisé ;
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [7].

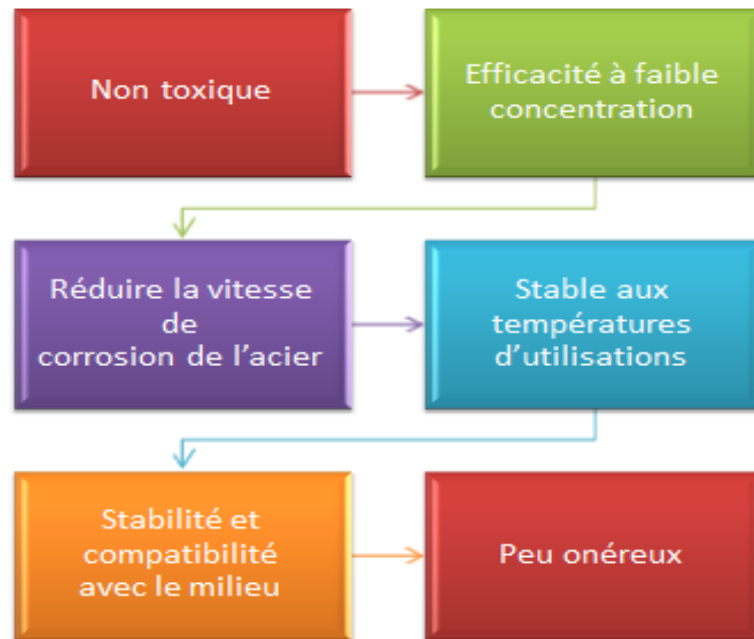


Figure. II.1 : Propriétés des inhibiteurs.

II.2.5. Classes d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

*** leur composition chimique**

- inhibiteurs organiques ;
- inhibiteurs inorganiques (minéraux).

*** leur mécanisme d'action électrochimique**

- inhibiteurs anodiques ;
- inhibiteurs cathodiques ;
- inhibiteurs mixtes.

*** leur mode d'action**

- inhibiteurs d'adsorption ;
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

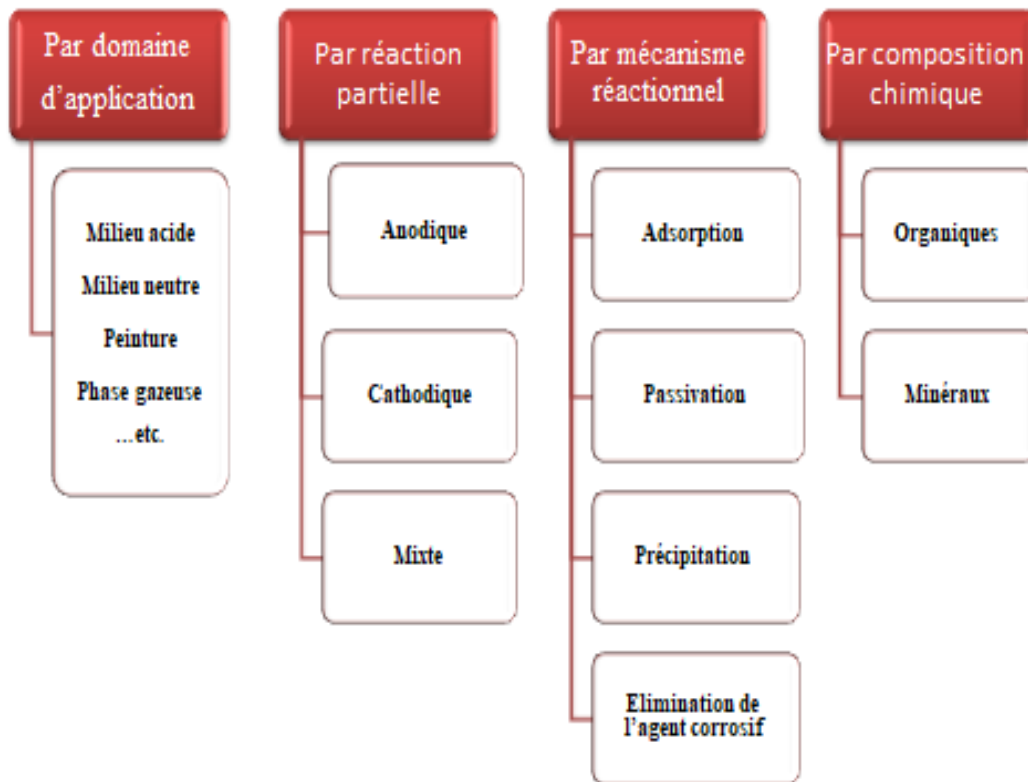


Figure. II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion

II.2.6. Classification des inhibiteurs

II.2.6.1. Selon la nature de l'inhibiteur

II.2.6.1.1 Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [8] :

- La radicale amine (-NH₂).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).
- Le radical mercapto (-SH).

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température [9].

II.2.6.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). 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-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [10,11].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [12].

II.2.6.2. Selon les mécanismes d'action électrochimique

La présence d'un inhibiteur de corrosion réduit la vitesse de corrosion en affectant la vitesse des réactions électrochimiques partielles impliquées. Selon la réaction partielle qui est le plus souvent ralentie, on distingue trois types d'inhibiteurs :

- Les inhibiteurs anodiques ;
- Les inhibiteurs cathodiques ;
- Les inhibiteurs mixtes [13].

II.2.6.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques suppriment la réaction anodique, en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif et réduisant la densité de courant. Ils sont donc également appelés inhibiteurs de passivation. Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques produits par Me^{n+} sur l'anode, formant généralement des hydroxydes insolubles adsorbés sur la surface du métal sous forme de film de protection insoluble et imperméable aux ions métalliques, réduisant ainsi le taux de corrosion. **La figure (II.2)** montre le mécanisme d'action d'un inhibiteur anodique.

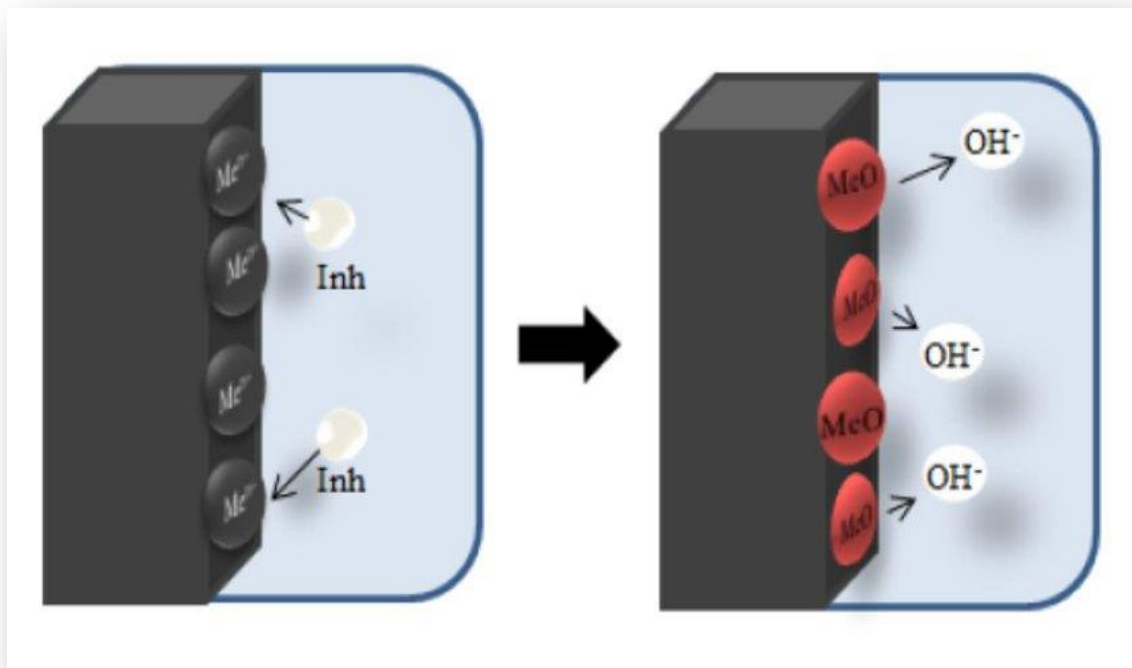


Figure. II.3 : Le mécanisme de l'inhibiteur anodique inorganique [14].

Bien que ce type de contrôle soit affecté, il peut être dangereux car des attaques locales peuvent se produire, si certaines zones sont laissées sans protection par l'épuisement de l'inhibiteur. Si de tels inhibiteurs sont utilisés à très faibles concentrations, ils provoquent une stimulation de la corrosion telle que des piqûres et pour cette raison ces inhibiteurs sont désignés comme dangereux [16, 15].

II.1.6.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Un inhibiteur cathodique diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif, ceci se produit par l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur les sites cathodiques en formant un film adsorbé empêchant le contact entre le métal et la solution agressive [17].

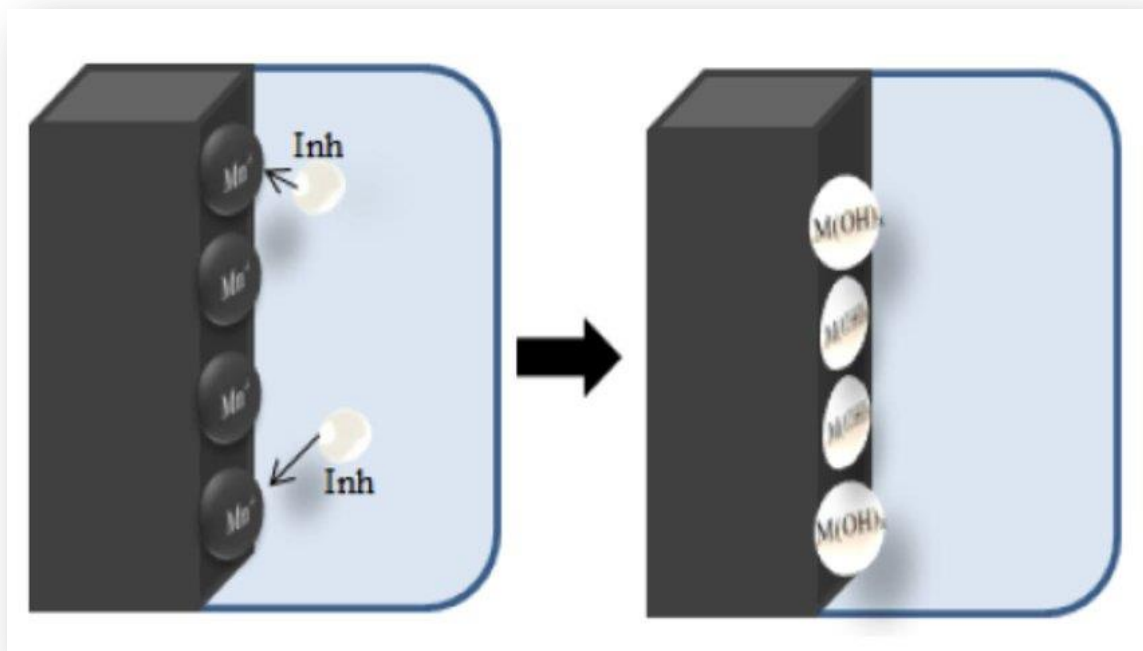


Figure. II.4 : Le mécanisme des inhibiteurs cathodiques [14].

II.2.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [19,18].

II.2.6.3. Mécanisme d'action interfaciale

a- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [20].

b- Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal /oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elle se caractérisent par une faible porosité [21].

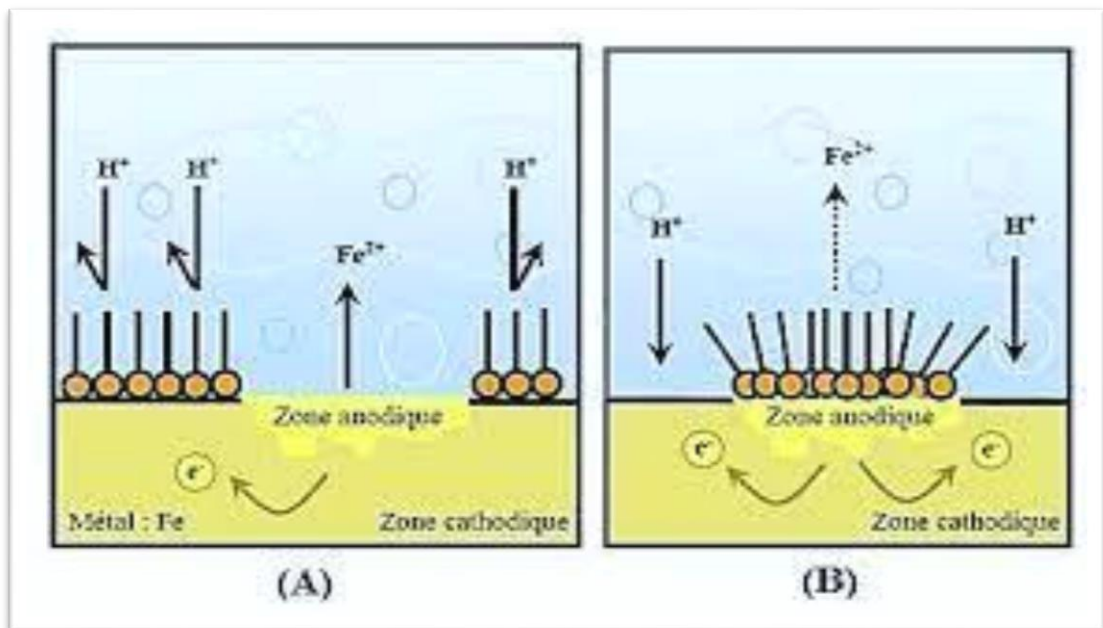
c-Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique).
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique).
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal [21].

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide) ; ces mécanismes sont présentés dans la figure II.4.



a- Blocages des sites cathodiques.

b- Blocage des sites anodiques.

Figure. II.5 : Formation des couches barrières en milieu acide.

II.2.6.4. Classement selon de domaines d'application

Les domaines d'application d'inhibiteurs sont nombreux et leur classification est selon le type d'inhibiteur utilisé [22] :

- En milieu aqueux : utiliser les inhibiteurs pour milieux acides, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage.
- Dans l'industrie pétrolière : on les ajoute aux fluides de forage.
- La protection des circuits d'eau de refroidissement : employer les inhibiteurs pour milieux neutres.
- La protection anticorrosion des métaux : on utilise les peintures où les inhibiteurs de corrosion.

II.2.7. Utilisation des inhibiteurs pour la protection des aciers contre la corrosion:

II.2.7.1. La corrosion de l'acier

II.2.7.1.1. Généralités sur les aciers

De tous les alliages métalliques, les aciers sont les plus employés dans les applications industrielles. Leurs propriétés mécaniques sont liées à la microstructure de l'alliage, donc à sa composition et aux traitements thermiques appliqués. Enfin, leurs faibles coûts présentent un grand intérêt pour leurs utilisations.

Les alliages ferreux sont des composés contenant du fer et ayant une valence de +2. Le type le plus commun d'alliage ferreux est l'acier doté d'une teneur en carbone située entre 0 et 2 de pourcentage pondéral. Les autres éléments d'alliage conduisent à la formation de carbures qui améliorent les propriétés du matériau telles que la dureté, la résistance à la traction et la trempabilité.

Le Fer est un élément chimique. Il est assez difficile d'obtenir du fer très pur, mais ce n'est pas gênant car les propriétés d'emploi du fer deviennent bien plus intéressantes et variées lorsqu'on lui ajoute des éléments [23].

II.2.7.1.2. Définition d'un acier

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présente une teneur en carbone entre 0,12 et 2,0 % [24, 25]. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn, etc. D'une façon générale les aciers possèdent d'excellentes propriétés.

Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [25].

II.2.7.1.3. Différents types des aciers

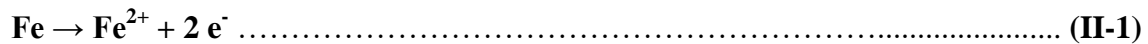
Les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur

domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière nous permet de recenser quatre familles d'aciers :

- Les aciers au carbone d'usage général.
- Les aciers de traitements thermiques.
- Les aciers à outils.
- Les aciers inoxydables [25].

II.2.7.1.4. Corrosion de l'acier

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



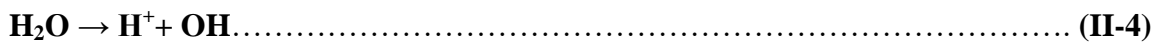
Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique). En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques. La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante: (processus appelé dépolariation)



En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction:

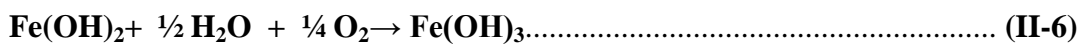


On obtient l'équation (I-5)



L'hydroxyde ferreux, Fe (OH) ₂ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l'O₂ doit diffuser. Le pH de Fe (OH) ₂ saturé est d'environ 9.5. La couleur de Fe(OH) ₂ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée

à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le Fe (OH) 3 saturé a un pH presque neutre [26].

II.2.7.1.5. Diagramme de Pourbaix

Ceux sont des diagrammes d'équilibres électrochimiques qui indiquent, pour différentes conditions de tension d'électrode (potentiel) et de pH, les réactions énergétiquement possibles. Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre.

Avec:

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + (0.059/n) \log [\text{ox}] / [\text{red}] \dots\dots\dots \text{(II-7)}$$

On peut appliquer ces diagrammes seulement pour les métaux purs, mais pour le même métal, le diagramme peut changer si on ajoute une substance à l'électrolyte considéré. De tels diagrammes indiquent notamment en fonction du pH de la solution, et de la tension d'électrode du métal, les limites thermodynamiques de stabilité du métal vis-à-vis de ces ions, vis-à-vis des ions de l'eau et vis-à-vis des produits de réactions de ces ions. Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différenciant régions correspondantes aux différentes possibilités de comportement du métal. Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important ; on tient compte de deux oxydes le Fe(OH) 2 et le Fe(OH) 3. On distingue trois domaines de stabilité.

1. **Corrosion:** celle-ci intervient en milieu acide, le fer étant oxydé en ion puis éventuellement en ion Fe⁺³.
2. **Immunité:** s'étend dans tout le domaine de stabilité du métal.
3. **Passivité:** résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice pour des pH intermédiaires [27].

Pour cette raison on superpose sur le diagramme le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

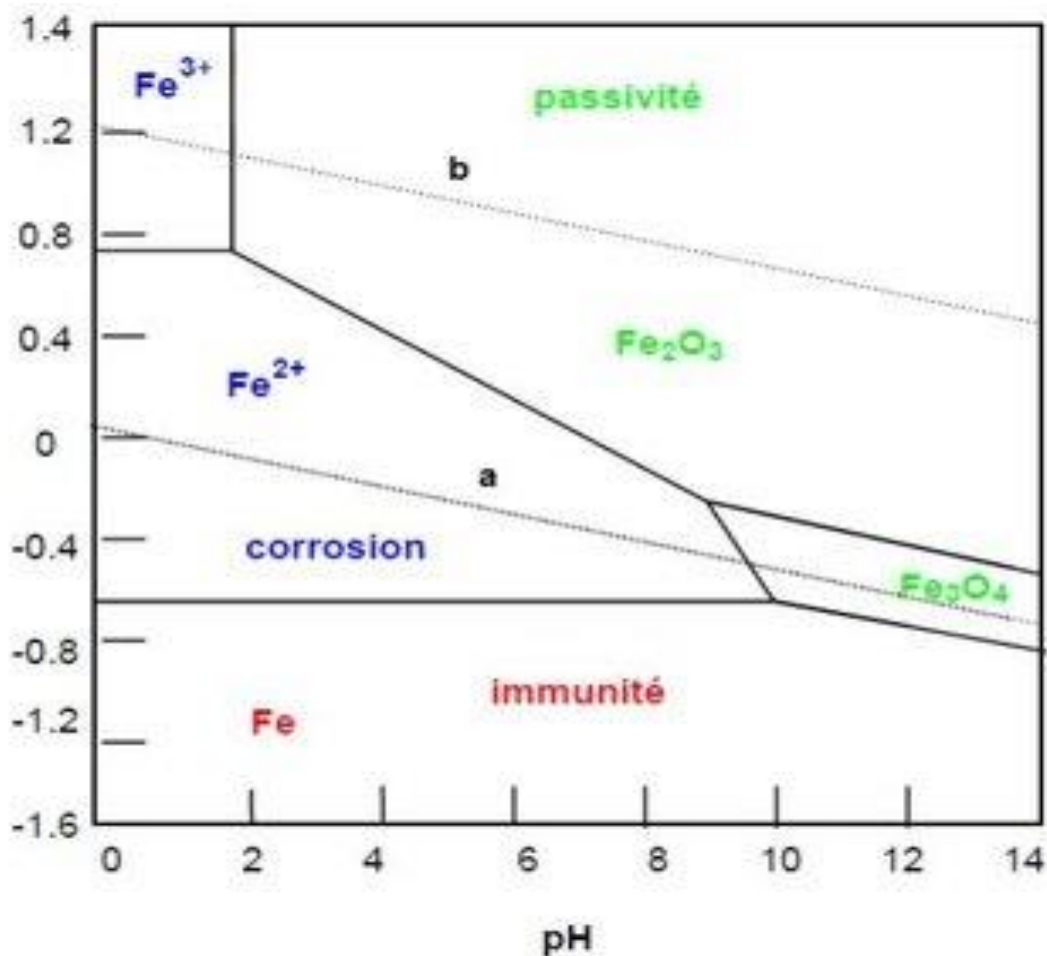


Figure. II.6 : Diagramme E-PH du Fer à (T = 25 C).

Les travaux de Pourbaix ne peuvent nous donner que des renseignements thermodynamiques sur ces phénomènes et nous ne pouvons avoir aucune donnée sur la cinétique de la corrosion. La relation de Nernst ou plus précisément le potentiel du métal peut renseigner sur la thermodynamique de la réaction de corrosion mais elle ne permet pas de prévoir la cinétique de la réaction de corrosion.

II.2.8. Etudes ultérieures sur la protection des aciers par inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/solution donnés.

Le tableau II.1 présente quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier en milieu acide.

Tableau. II.1 : Quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier en milieu acide

Composé	Milieu	Concentration	Méthodes d'étude	(E%)	Réf
divers extraits végétaux	HCl (1M)	2 g/l	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	88-96	[28]
Bipyrazolique	HCl (1M)	10^{-3} M	Les méthodes électrochimiques	90	[29]
Tryptamine	HCl (0.5M)	500 ppm	Les méthodes électrochimiques	97	[30]
Composés de bases de Schiff	HCl (0.5M)	1.1 mM	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	91	[31]
Dérivés de phenylpyrimidine	HCl (1M)	5 mM	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	92-96	[32]
dérivés de l'isoxazolidine	HCl (1M)	100 ppm	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	80 .5	[33]
Composés hétérocyclique	HCl (0.5M)	4 mM	Perte de masse	95	[34]
l'extrait de feuille de Sonneratia caseolaris	HCl (1M)	2500 ppm	Les méthodes électrochimiques	98	[35]
Nonanedihydr azide	HCl (1M)	0.5 mM	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	97	[36]
dérivés thiadiazole	HCl (1M)	500 ppm	Perte de masse	98.4	[37]
Ampicillin	HCl 5%	10 mM	La perte de masse + les méthodes électrochimiques	96.9	[38]

Références bibliographique

- [1]. C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Tech. L'ingénieur Méthodes prévention lutte contre la Corros., vol. 33, no. 0, pp. 0–14, 2012.
- [2]. H.E. Waldrip, Corrosion, 4 (1948) 611.
- [3]. E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [4]. G. Trabanelli, V. Carassiti, (1970), Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New-York.
- [5]. S. Bradford, Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York(1992).
- [6]. M.MEHANNA. Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [7]. Magaly Henriquez Gonzalez, 2011, thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [8]. S.KHERRAF. Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs, mémoire de magister, université de Skikda, (2008).
- [9]. O. BENALI. Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides .Thèse de doctorat d'état .Université Tlemcen, (2007).
- [10]. I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [11]. C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [12]. S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [13]. D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, première édition, Press polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [14]. Dariva G., Galio F., Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Chapter 6, 2014.
- [15]. A. Singh, Corrosion inhibitors, intechOpen, Première édition, 2019.

- [16]. Camila G. Dariva, Alexandre F. Galio, Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications, intechOpen, 2014.
- [17]. BOUADDA Zakia. KACI Ilham, Mémoire de master, L'étude de l'effet de la salinité et le pH sur la performance des inhibiteurs de corrosion sur une électrode en acier au carbone, Université M'Hamed Bouguerra-Boumerdes (2016).
- [18]. M. BOUNOUGHAZ, les inhibiteurs de corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1955, pp 34-38
- [19]. D.LANDOLT, Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, pp188-200.ISBN2-88074-245-5.
- [20]. A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon systems, Corrosion 96, paper n 221 Nace International, Houston, TX, (1996).
- [21]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2^{ème} édition Masson, Paris, pp 409-412. (1984).
- [22]. FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990.
- [23]. IKRAM BELMERABET. SOUMIA BENTAYEB, Mémoire de master «Suivi de la corrosion de l'acier par la spectroscopie d'impédance électrochimique », Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj (2021).
- [24]. H. Bentrah, Corrosion des ouvrages pétroliers: Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42, Université de Biskra, Thèse de doctorat(2015).
- [25]. H. Marmi, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Université Mohamed Khider-Biskra, Thèse de doctorat (2017).
- [26]. A. Chekkat ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).

- [27]. JEAN-BAPTISTE JORCIN, spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse; 2007, pages 10-12.
- [28]. Zucchi, F., & Omar, I. H, Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions, *Surface Technology*, 24(4), 391-399, (1985).
- [29]. Elayyachy, M., Elkodadi, M., Aouniti, A., Ramdani, A., Hammouti, B., Malek, F., & Elidrissi, A, New bipyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid solutions, *Materials chemistry and physics*, 93(2-3), 281-285,(2005).
- [30]. Lowmunkhong, P., Ungthararak, D., & Sutthivaiyakit, P, Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52(1), 30-36, (2010).
- [31]. Kumar, C. P., & Mohana, K. N, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1031-1042, (2014).
- [32]. Li, X., Xie, X., Deng, S., & Du, G, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 87, 27-39, (2014).
- [33]. Alhaffar, M. T., Umoren, S. A., Obot, I. B., & Ali, S. A, 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, (2018).
- [34]. Ahmed, S. K., Ali, W. B., & Khadom, A. A, Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid, *International Journal of Industrial Chemistry*, 10, 159-173,(2019).
- [35]. Manh, T. D., Huynh, T. L., Thi, B. V., Lee, S., Yi, J., & Nguyen Dang, N, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environments containing sonneratia caseolaris leaf extract, *ACS omega*, 7(10), 8874-8886, (2022).
- [36]. Al-Amiery, A. A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Shaker, L. M., Isahak, W. N. R. W., & Takriff, M. S, Experimental and theoretical study on the corrosion

inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution, *Scientific reports*, *12*(1), 1-21, (2022).

[37]. Annon, I. A., Abbas, A. S., Al-Azzawi, W. K., Hanoon, M. M., Alamiery, A., Isahak, W. N. R., & Kadhum, A. A. H, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environment using thiadiazole derivative: Weight loss, thermodynamics, adsorption and computational investigations, *South African Journal of Chemical Engineering*, *41*(1), 244-252, (2022).

[38]. Alamry, K. A., Khan, A., Aslam, J., Hussein, M. A., & Aslam, R, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the expired Ampicillin drug, *Scientific Reports*, *13*(1), 6724, (2023).

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. It has a vertical strip on the left side and a small tab on the top right corner. The text is centered on the scroll.

*Chapitre III : Techniques et conditions
expérimentales*

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, comme la perte de masse et électrochimiques, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude d'inhibiteur organique.

III.2. Matériaux

III.2.1. Acier utilisé :

L'électrode de travail est un acier au carbone (A 283 grade C). 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.2.2. Inhibiteur utilisé

L'inhibiteur utilisé dans cette étude est un inhibiteur organique synthétisé nommé azo-pht.

III.2.3. Milieu d'étude

La concentration en acide chlorhydrique est maintenue à 1 M préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique concentrée; 37 % en poids (A. NORMAPUR) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est comprise entre 20 et 100 ppm.

III.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient ; quantitatives ou qualitatives, électrochimiques ou non. On peut citer les méthodes suivantes [1] :

III .3.1. Méthode gravimétrie (perte de masse)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple de ne pas nécessiter un appareillage compliqué, elle nécessite uniquement une balance de haute précision d'erreur de 10^{-4} minimum, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon métallique de surface (A), lorsque celui-ci est immergé pendant le temps (t), dans une solution agressive [2].

La vitesse de corrosion est déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad \text{III.1}$$

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad \text{III.2}$$

A : Surface d'échantillon.

m_1 : Masse de métal avant l'immersion.

m_2 : Masse de métal après l'immersion.

V_{corr} : la vitesse de corrosion

t : Temps d'immersion.

L'efficacité inhibiteur E(%) d'un composé étudié est calculée, en utilise la relation suivante :

$$E(\%) = [(V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}) / V_{\text{corr}}] \times 100 \quad (\text{III.3})$$

V_{corr} : la vitesse de corrosion de l'acier sans inhibiteur

V_{inh} : la vitesse de corrosion de l'acier avec inhibiteur

➤ Préparation des échantillons

L'acier utilisé est découpé en forme cubique. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par un polissage mécanique. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries (80-2000 μm). Ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, nettoyés par l'acétone pour éliminer les corps indésirables et enfin ils sont séchés à l'air chaud.

La surface des aciers a été calculée à partir des mesures de dimensionnement par l'utilisation d'un pied à coulisse.

III.3.2. Méthodes électrochimiques :

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

L'avantage des méthodes électrochimiques est la réalisation rapide des essais dont les principes sont basés sur la mesure de la densité de courant " i " en fonction du potentiel " E " à l'électrode de travail.

III.3.2.1. Méthode stationnaire:

Dans les méthodes électrochimiques stationnaires les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps ou que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints. Il est très important, dans l'étude des phénomènes de corrosion, d'avoir le maximum de renseignements susceptibles de caractériser la surface de l'échantillon, car c'est à partir d'elle que l'attaque se fait [3].

A. Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

C'est le potentiel de l'électrode de travail (métal à étudier) également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou dit aussi de dissolution ou de corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Le suivi du potentiel libre en

fonction du temps reflète la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [4].

La **figure III.1** montre les quatre allures des courbes $E = f(\text{temps})$:

- **La courbe a** : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.
- **La courbe b** : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.
- **La courbe c** : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.
- **Courbe d** : formée de deux parties, le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.

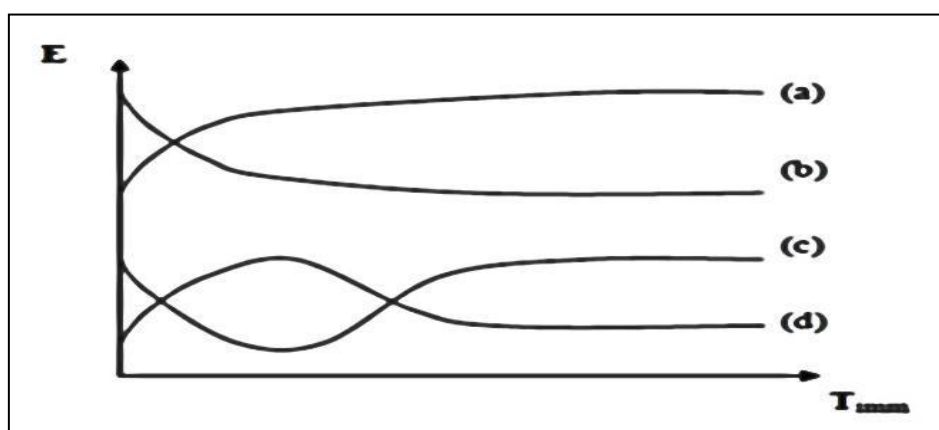


Figure. III .1: Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$ [5].

B. La courbe de polarisation intensité-potentiel (I-E)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode [6].

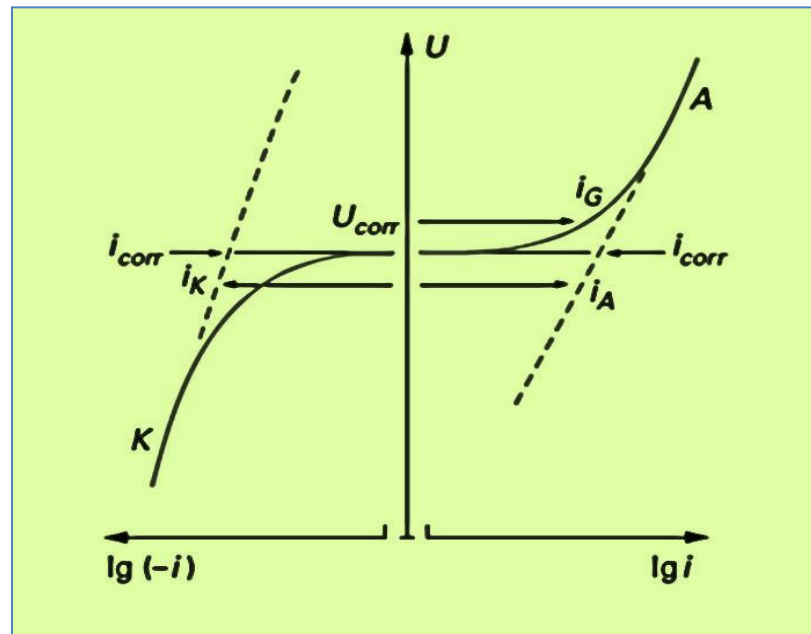


Figure. III.2. Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte corrosif à savoir : la densité de courant de corrosion (I_{corr}), Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La relation de Bütler-Völmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement du couple mixte, constitué par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution [4].

La relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{\text{corr}} = \left\{ \exp\left(\frac{2.303\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2.303\eta}{\beta_c}\right) \right\} \quad (\text{III.4})$$

I_a et **I_c** sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,

I_{corr} le courant de corrosion,

β_a et **β_c** les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation

$\log(i) = f(E)$; Avec :

$$\beta_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{III.5})$$

Ou

$$\beta_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{III.6})$$

F : la constante de Faraday.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température absolue.

n : le nombre d'électrons transférés.

α : le coefficient de transfert de charge [7].

C. Mesure de la vitesse de corrosion (La méthode de Tafel) :

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. La courbe $\log(i)=f(E)$ qui représente la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel comporte deux droites dites " droites de Tafel ". La méthode de Tafel n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charge.

Dans le cas des fortes surtensions anodique (**η_a**) ou cathodique (**η_c**) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable. Ceci est illustré par la figure III.3, qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta}{b_i} \quad (\text{III.7})$$

L'extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} . Au potentiel de corrosion $\eta=0$, le courant $I=I_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion est donnée par les relations suivantes [8] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{nFA} \quad (\text{III.8})$$

Ou bien
$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}} \times M}{F Z D} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

V_{corr} : Vitesse de corrosion

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

M : la masse moléculaire de métal, en g.mol^{-1}

F : la constante de Faraday = 96485 C.mol^{-1}

Z : la valence de métal.

D : la densité de métal.

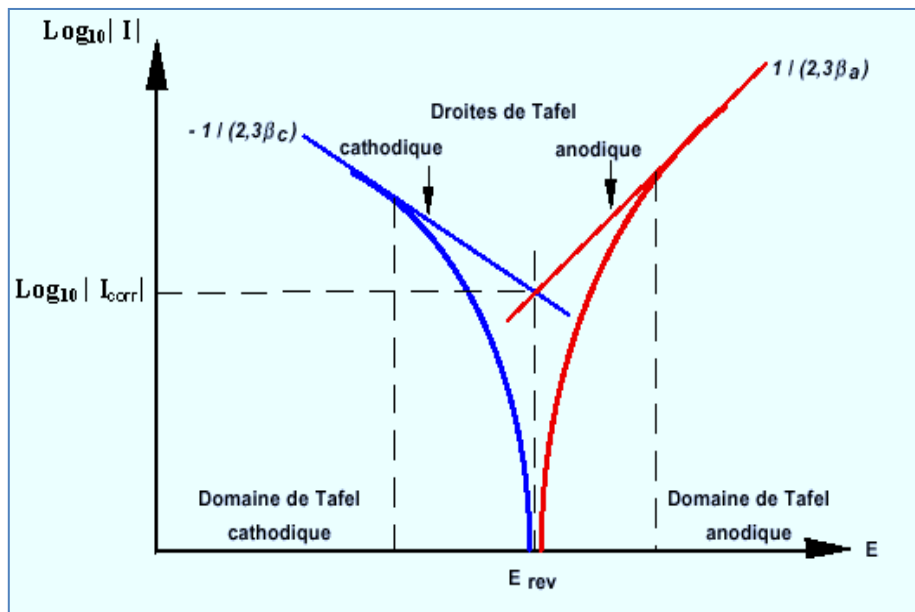


Figure. III.3. Courbe de Tafel et détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

D. Résistance de polarisation :

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (**R_p**) est inversement proportionnelle au courant de corrosion **I_{corr}** [8].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{(2.303(\beta_a + \beta_c) i_{corr})} \quad (\text{III.10})$$

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_c + \beta_a)} \quad (\text{III.11})$$

I_{corr} : la densité de courant de corrosion.

β_a et **β_c** : les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

R_p : la résistance de polarisation.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir des valeurs de la résistance de polarisation **R_p** par la relation suivant :

$$EI\% = \left(1 - \frac{R^*p}{R}\right) \times 100 \quad (\text{III.12})$$

Où **R^{*}p** et **R_p** représentent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.3.2.2. Méthodes transitoires ou non stationnaires (La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)) :

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu [9].

III.3.2.2.1. Principe de la méthode

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

pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure III.4).

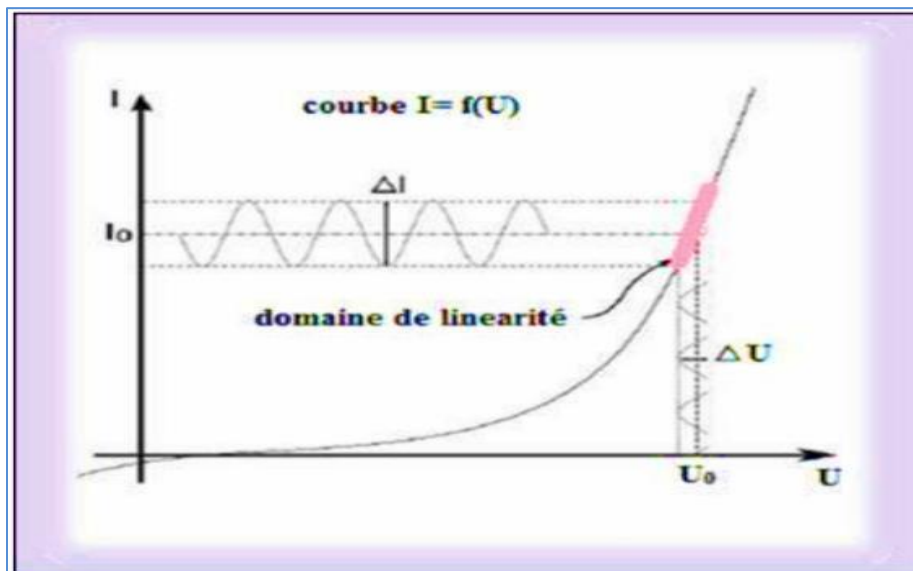


Figure. III.4 .Principe de la spectroscopie l'impédance électrochimique

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.12})$$

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

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation (III.13) suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{III.13})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance (ω) autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [10] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi} \quad (\text{III.14})$$

L'impédance (ω) est un nombre complexe caractérisé par son module Z et sa phase φ .

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [11].

Les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique peuvent être représentées selon deux modes : de Nyquist et de Bode

Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence (**figure. III.5.b**). Les électrochimistes à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $Z_{im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{re}(\omega)$.

Les diagrammes de Bode(module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log Z(\omega)$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$ (**figure. II.5.c**) [12].

Les deux modes de représentation sont complémentaires, le diagramme de Nyquist donne la présentation de la résistance de polarisation sous forme d'une boucle. Cette représentation permet de déterminer la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}) [12].

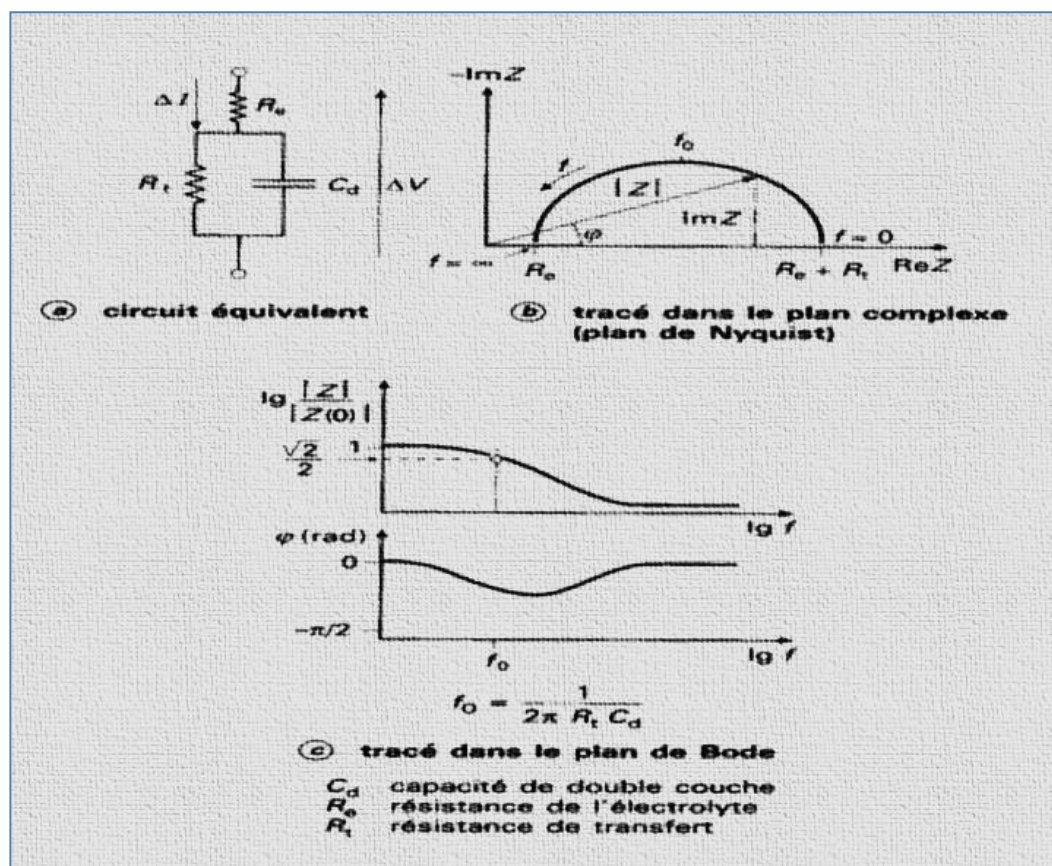


Figure. III.5. Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent (a).

III.3.2.3. Montage et appareillage électrochimique

L'appareillage permettant l'ensemble des essais réalisés comprend un potentiostat galvanostat Voltalab PGZ 301, relié d'une part à une cellule électrochimique à trois électrodes, et piloté d'autre part par un micro-ordinateur muni d'un logiciel Voltmaster 4 (figure III.6).

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode [13].

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre 300 ml. La cellule est basée sur un système à trois électrodes :

- Electrode de référence : c'est une électrode au calomel saturée (ECS), elle est caractérisée par un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse.

- Electrode auxiliaire : parfois appelée contre-électrode permet de mesurer le courant qui circule dans la cellule électrochimique. L'électrode auxiliaire utilisée dans le cadre de ce travail est une électrode en platine.
- Electrode de travail : Il s'agit de l'électrode sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée suite à la variation de potentiel. Dans ce travail est un acier au carbone (A283 C). L'échantillon d'acier, coupé sous forme de carrée de dimensions 1 cm X 1 cm, a été soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine inerte chimiquement laissant une surface de contact de 1 cm². L'électrode subit avant chaque essai un polissage de la surface aux papiers abrasifs de finesse en grains décroissante (200- 2000) sous jet d'eau, puis séchage avec un séchoir.

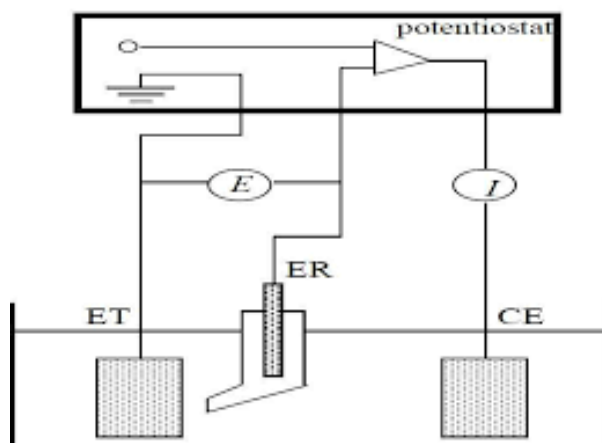


Figure. III.6: Montage pour les essais électrochimiques

III.4. Phénomène d'adsorption

III.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/ surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [14].

III.4.2. Les type d'adsorption

➤ Adsorption physique

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice 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) [15].

Si $E_{\text{corr}} < E_0$ on observe l'adsorption des cations. Si au contraire $E_{\text{corr}} > E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

➤ Adsorption chimique

La chimisorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur.

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons [16].

La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide. Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [17,18].

III.4.3. Isothermes d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : l'adsorption physique et la chimisorption.

Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules

de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes [19].

III.4.3.1 Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation [20]:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = b \cdot C_{inh} \quad (\text{III. 16})$$

Où ;

θ : le taux de recouvrement de la surface du métal ;

b : Constante d'adsorption de langmuir ;

C : la concentration en inhibiteur et b est le coefficient d'adsorption.

III.4.3.2 Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Temkin est [21]:

$$\exp(-2a\theta) = K_T \cdot C \quad (\text{III. 17})$$

Où :

a : la constante d'interaction entre particules adsorbées;

K_T : la constante d'adsorption; C 'est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

III.4.3.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend des paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [22]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = K_F \cdot C \quad (\text{III. 18})$$

Où ;

K_F : la constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

C : la concentration en inhibiteur ;

α : le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

- Si $\alpha > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.
- Si $\alpha < 0$, les interactions sont répulsives.
- Si $\alpha \approx 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [23].

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes électrochimiques et les conditions nécessaires pour étudier l'effet de l'inhibition. Les techniques ont été explicitées d'une façon détaillée afin de permettre une bonne interprétation des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1]. A. D. Mercer, Testing Techniques en corrosion Inhibitors, 6^{ème} symposium Européen sur les Inhibiteurs de corrosion, Ferraré (1985), p. 729.
- [2]. N. Demirdöven, C.M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff, Two-dimensional infrared spectroscopy of anti parallel beta-sheet secondary structure, Journal of the American chemical Society, vol. 126, 2004, p7981.
- [3]. E.L.Liening, Electrochemical Corrosion Houston, pp. 85-122(1986).
- [4]. A. Corrigan, The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc Vol 134. 1989.
- [5]. Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [6]. A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel et H. Takenouti, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1975) 517.
- [7]. J.G.N. Thomas, the Mechanism of Corrosion, In: Shreir, L. L., Jarman, R. A, and Burstein, G. T. (eds.), Corrosion Control, Oxford, UK: Butterworths Heinemann, 1994, pp. 40-65.
- [8]. Nada Abdulwali, Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles, thèse de doctorat, Université Mohammed V, 2016.
- [9]. Claude GABRIELLI et Hisasi TAKENOUTI, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, Techniques stationnaires, COR 810.
- [10]. M. FAUSTIN, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [11]. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [12]. I. ICHCHOU, 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, Mémoire magistère, Universitaire Tlemcen2011, pp 28.

[13]. D. Lanndolt, Corrosion et Chimie de surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[14]. L.JAUBERT, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : Utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005, P 15-35.

[15]. E.L.DIN-STIRBU, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2005, P46-48.

[16]. IMAN BOUABANE, Etude du Comportement électrochimique d'un acier au carbone A283 sous l'effet d'inhibiteur en milieux acides, Mémoire de Magister, 2012.

[17]. Eohana. W, Skerray. I, L.Shreir, Corrosion, Newnes butter worth, London, 1976.

[18]. M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of high levels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated 37 alvanized steel at different relative humidities, Progress in Organic Coatings, 2002.

[19]. Kerdoud D, Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de tio₂ en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2005.

[20]. F.BELDJILALI, Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄ 1M, Mémoire de master, Université de Tlemcen, Algérie, (2006).

[21]. H.ELBAKOURI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).

[22]. A.KOUACHE, Ammonium quaternaire du plate format synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, thèse de doctorat, Blida, Algérie (2011).

[23]. B.MEZHOUD INTITULE, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Mémoire de magister. Université Mentouri-Constantine, (2011), P 34.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange, featuring a dark orange border and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards and downwards respectively. The text is centered on the scroll.

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Introduction

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

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

IV.2. Etude gravimétrique

Cette méthode consiste à plonger les échantillons dans le milieu corrosif pendant un temps déterminer et ensuite mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

IV.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur

Dans cette partie nous avons mesuré la perte de masse sur l'acier **A 283 C** dans une solution HCl (1M) sans et avec inhibiteur (**azo-pht**) à différentes concentrations pendant 6 heures d'immersion. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau. IV.1** et représentés par **la figure. IV.1**.

Tableau IV.1 : Paramètres de corrosion de l'acier au carbone à différentes concentrations en azo-pht dans une solution de HCl (1M).

C (ppm)	$\Delta m(g)$	$V_{corr} (g/cm^2.h)$	θ	EI%
20	0.0109	0.00022	0.725	72.50
40	0.0093	0.00019	0.7625	76.25
60	0.0082	0.00015	0.8125	81.25
80	0.0065	0.00012	0.85	85
100	0.0042	0.00009	0.8875	88.75
200	0.0038	0.00006	0.925	92.50
HCl	0.0409	0.0008	/	/

D'après le **tableau. IV.1**, nous constatons que l'efficacité inhibitrice EI (%) augmente tandis que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice EI (%) atteint une valeur maximale de

92.5 % pour une concentration de l'inhibiteur de 200 ppm. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ce composé sur la surface de l'acier A 283 C [1].

La figure IV.1 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice (EI) et la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier A 283 C immergé dans HCl 1M, pendant 6 heures, en fonction de la concentration de l'inhibiteur azo-pht.

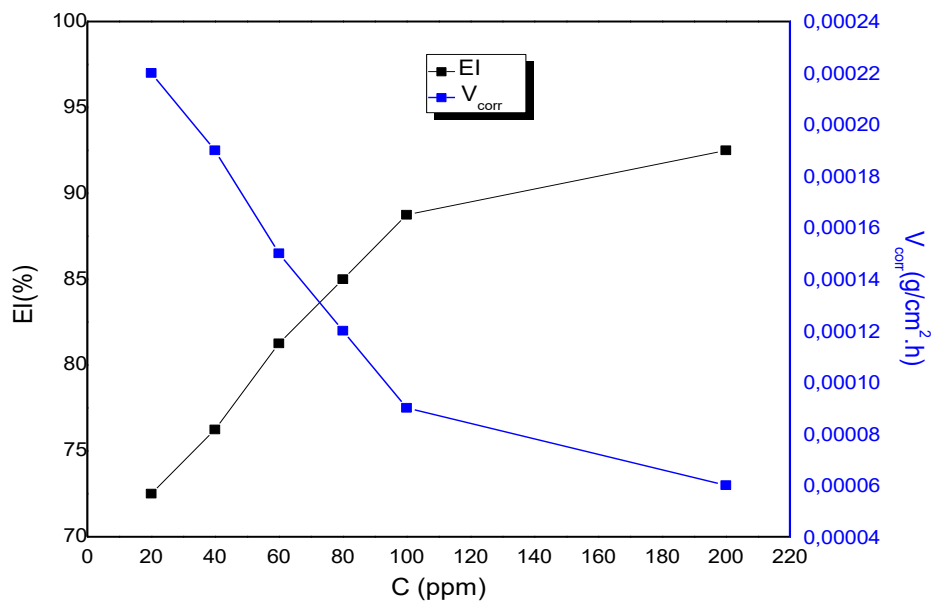


Figure. IV. 1 : Evolution de l'efficacité et de la vitesse de corrosion inhibitrice de l'acier A 283C en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.

Discussions

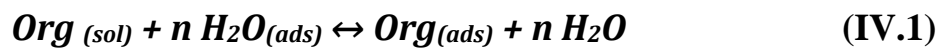
D'après la **figure. IV.1**, nous remarquons que :

- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Cette diminution est probablement due à la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration **azo-pht** jusqu'à une valeur maximale de 92.5% pour une concentration de 200 ppm.

L'analyse de ces résultats montre clairement que ce composé possède une excellente propriété inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier A283C en milieu HCl (1M).

IV.2.2. Isotherme 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 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 chimi-sorption. 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 [1], 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 déplacée 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 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.**

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption du l'inhibiteur pour y parvenir. Pour cela, les valeurs de θ ont été présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable.

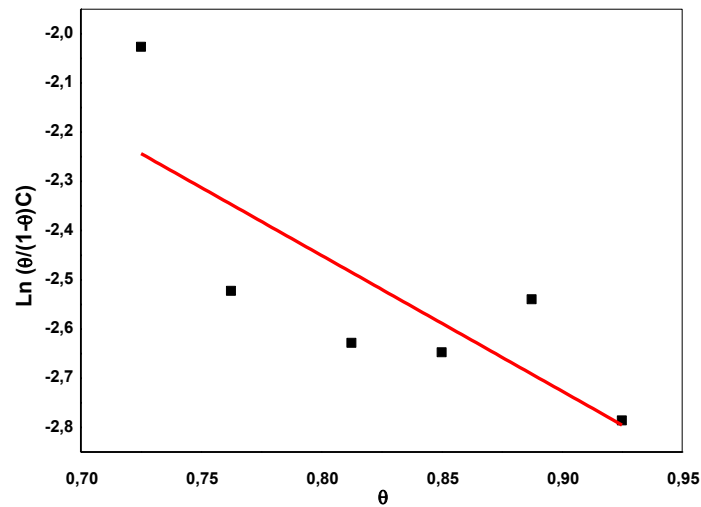


Figure. IV.2: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht.

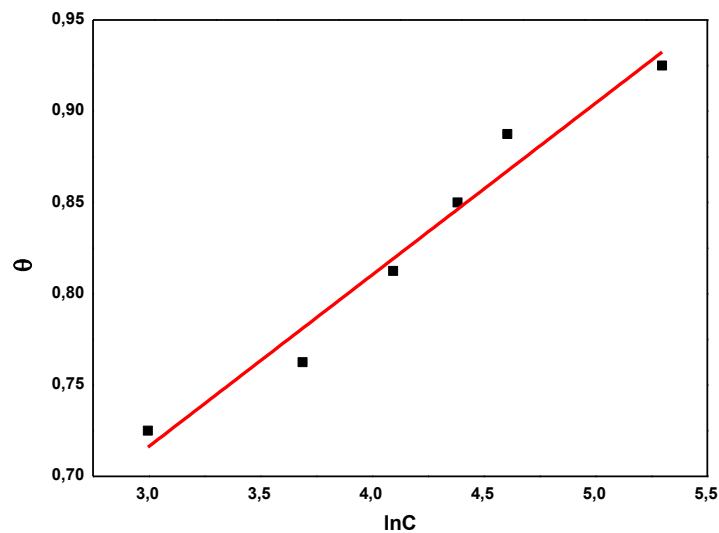


Figure. IV.3: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht.

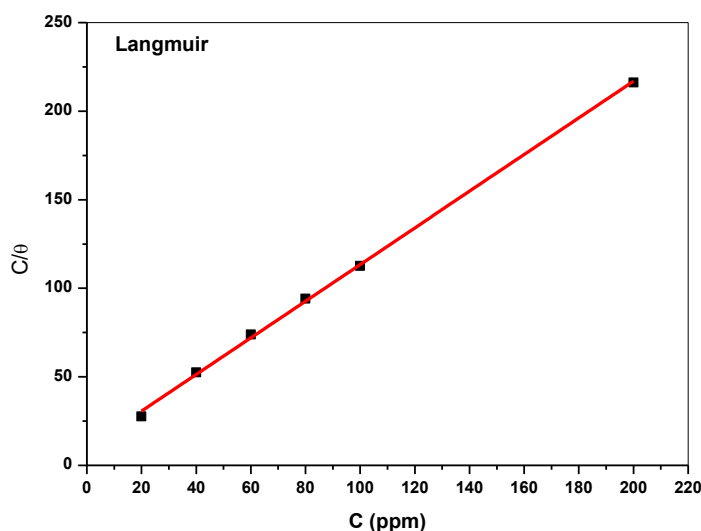


Figure. IV.4: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier étudié dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur azo-pht.

Discussion :

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

IV.3. Les mesures électrochimiques

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

IV.3.1. Courbes de polarisations potentiodynamique $i=f(E)$

La détermination des courbes intensité-potential des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion.

Les courbes de polarisation ont également obtenues pour différentes concentration à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de **-750 à -250 mV**, avec une vitesse de balayage de **0.5 mV/sec**. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre- électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes.

La **figure. IV.5** représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier étudié dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de l'inhibiteur (azo-pht) à différentes concentrations. Les mesures sont réalisées après la stabilité du potentiel d'abandon.

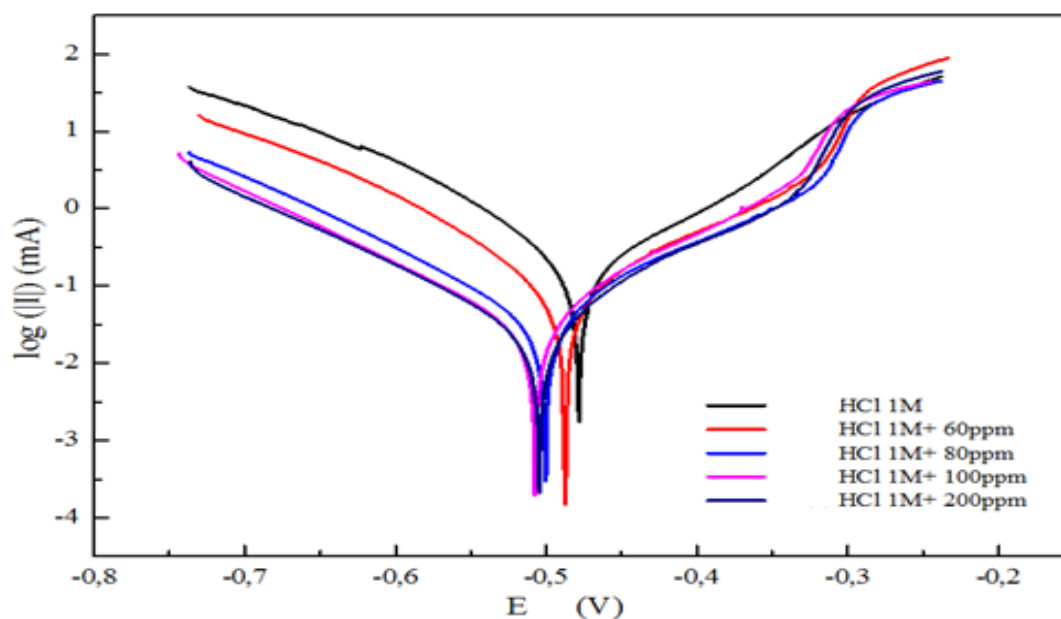
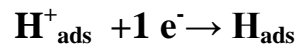


Figure. IV. 5: Courbes de polarisation de l'acier A 283 C dans HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.

Discussion :

L'analyse de ces courbes montre que les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'azo-phsont sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction de l'hydrogène. Deux réactions sont donc possibles et qui se produisent simultanément : l'une est cathodique (réduction de l'hydrogène) et l'autre est anodique oxydation du métal).

- Réaction de réduction : Selon la littérature [3], la réaction de réduction de l'hydrogène nécessite deux étapes successives. La première est une réaction de décharge, dite réaction de Volmer:



Et la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique :



- Réaction d'oxydation de dissolution de l'acier :



L'action de l'inhibiteur (azo-phs) se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion (**Figure IV.5**). Nous constatons que l'addition de l'azo-phs réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [4].

L'efficacité inhibitrice EI(%) est donnée par l'équation

$$\mathbf{EI(\%) = (i^0_{corr} - i_{corr} / i^0_{corr}) \times 100} \quad (\mathbf{IV.4})$$

Où : i^0_{corr} et i_{corr} Correspondent respectivement aux intensités du courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Les courbes ayant presque la même allure avec un décalage vers la zone cathodique qui est provoqué par l'ajout de l'azo-phs. Dans la littérature [5-6], il a été rapporté que si le déplacement dans ΔE_{corr} est < 85 mV, l'inhibiteur peut être vu comme type mixte. Cette observation montre clairement que l'azo-phs peut être classé comme inhibiteur mixte.

IV.3.2. Diagramme d'impédance électrochimique

De nombreux travaux ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés, nous accédons à R_t , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, pour différentes concentrations. Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- ✓ Gamme de fréquence : 10 mHz à 100 KHz.
- ✓ Temps d'immersion : 60 min.
- ✓ Gamme de température : Ambiante.
- ✓ Amplitude: 10 mV.

Les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection [7].

Les courbes d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel à circuit ouvert et enregistrés après une heure d'immersion en milieu aéré de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'azo-phé sont présentés sur la **figure. IV.6**. Les courbes simulées sont représentés sur la même figure à titre comparatif.

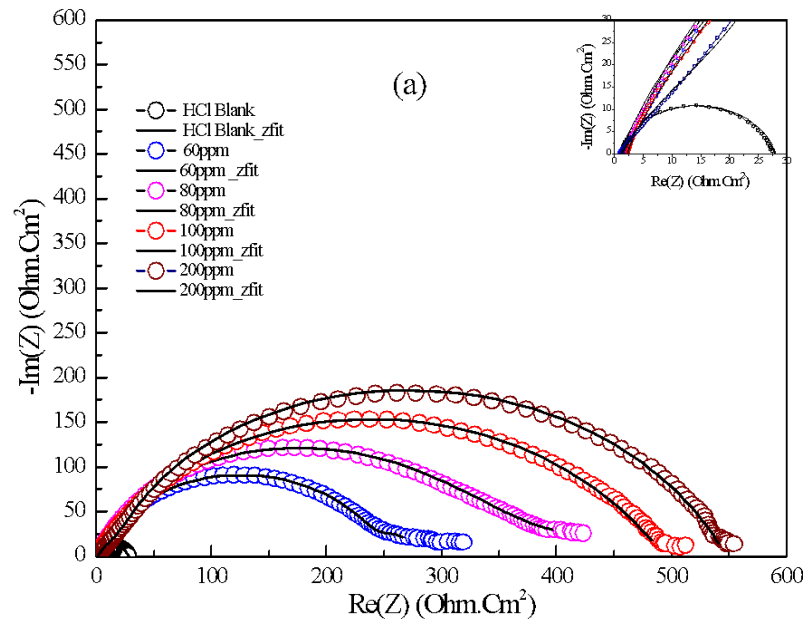


Figure.IV.6 : Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone A 283 C dans HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations.

Discussion :

Les diagrammes d'impédance électrochimiques présentés dans la **figure(IV.6)** permet de déterminer une seule boucle capacitive indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges [8]. Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur.

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le circuit électrique équivalent le plus simple (**figure IV.7**) permet la bonne description de ces types de spectres.

Le circuit équivalent est constitué de :

Un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_{tc}), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par le logiciel simplexe EC-lab (Z fit).

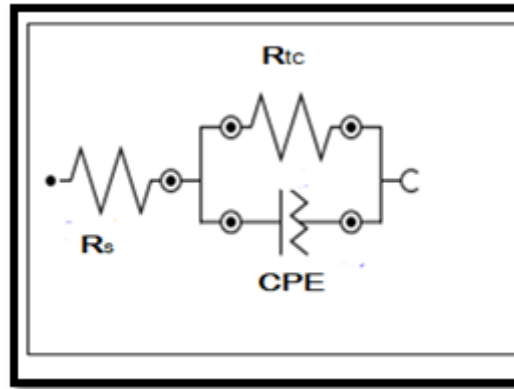


Figure. IV. 7 : Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.

IV.4. Conclusion

D'après les résultats obtenus des différentes méthodes utilisées, nous constatons que :

- L'inhibiteur étudié (azo-pht) a une bonne efficacité pour protéger l'acier A 283 C) contre la corrosion en milieu acide (HCl 1M).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- Il y a donc un bon accord et une bonne compatibilité entre les trois méthodes utilisées.

Référence bibliographiques

- [1]. I. Ahamad, R. Prasad, et M. A. Quraishi, « Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatinderivatives on corrosion of mildsteel in acidic media », Corros. Sci., vol. 52, n o 4, p. 1472-1481, 2010.
- [2]. A. S. BİLGİÇ, « CURRICULUM VITAE Prof. Dr. ATİKE SEMRA BİLGİÇ », PhDThesis, Ankara UniversityTurkey, 2012.
- [3]. A. Benyaich, M. Roch, J.Pagetti Et M.Troquet, Matértechcorros , 36 (1988).
- [4]. P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, Arab J Chem. (2013),235-238
- [5]. F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas, « La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites », Edit. Paris (2001) p: 263.
- [6]. J. N. Y. Philip, J. Buchweishaija, et L. L. Mkayula, « Cashew Nut Shell Liquid as an alternative Corrosion inhibitor for carbon steels», Tanz. J. Sci., 27 (2001) p:9-19.
- [7]. 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.
- [8]. Q. B. Zhang,,& Y. X. Hua, « Corrosion inhibition of mildsteel by alkylimidazoliumionicliquids in hydrochloricacid. Electrochimica Acta», 54(6), (2009).p: 1881-1887.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier A 283 C dans un milieu agressive acide chlorhydrique 1M par un inhibiteur organique azo-pht par des plusieurs méthodes, à savoir la perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les isothermes d'adsorption ont été aussi calculées.

Les différents résultats obtenus ont permis de dégagés les points suivants :

- ✚ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur maximale de 92.5% à 200 ppm.
- ✚ Les mesures de polarisation potentiodynamique ont révélé que cet inhibiteur est de type mixte.
- ✚ Les résultats des courbes de polarisation ont montré que le courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- ✚ Les courbes d'impédance électrochimique ont montré que l'ajout de l'inhibiteur augmente la résistance de l'acier au carbone contre la corrosion en milieu acide.
- ✚ Les résultats obtenus à partir de la méthode de perte de masse sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- ✚ Adsorption de notre inhibiteur est obéit à la loi de Langmiur. Ceci est traduit par une adsorption physique.

En finalité, sur la base des différentes investigations réalisées, nous pouvons conclure que, l'azo-pht est un excellent inhibiteur pour l'acier, même à très faibles concentrations.

Résumé :

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

L'objectif de notre travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur organique (azo-pht) sur l'acier A 283 C en milieu corrosive «acide chlorhydrique 1M ». La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de azo-pht est basée sur l'utilisation de la méthode gravimétrique «la perte de masse » et les méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus ont montrés que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Une valeur maximale de l'efficacité (92.50%) a été obtenue par la méthode gravimétrique, pour une concentration de 200 ppm en inhibiteur. Les résultats des courbes 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, Inhibiteur, azo-pht, HCl, Perte de masse, méthodes électrochimiques.

ملخص :

يعد استخدام المثبطات العضوية أحد أكثر الطرق شيوعاً لحماية المعادن من التآكل.

الهدف من عملنا هو دراسة التثبيط الفعال للمثبط العضوي (azo-pht) على فولاذ A 283 C في وسط تآكل "حمض الكلور هيدريك". يعتمد نهج دراسة الخصائص المثبطة لـ azo-pht على استخدام طريقة قياس الوزن "فقد الكتلة" والطرق الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن فعالية التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط. لوحظت قيمة كفاءة قصوى (92.50%) بواسطة طريقة قياس الجاذبية ، لتركيز 200 ppm في المثبط. أظهرت نتائج جسم الاستقطاب أن هذا المانع من النوع المختلط. امتزاز الجزيئات المثبطة على السطح المعدني بعد متساوي امتصاص Langmuir .

الكلمات المفتاحية: الصلب ، التآكل ، المانع ، الأزو-فت ، حمض الهيدروكلوريك ، فقدان الكتلة ، الطرق الكهروكيميائية.

Abstract :

The use of organic inhibitors is one of the most common methods for protecting metals against corrosion.

The objective of our work is to study the inhibitory effectiveness of an organic inhibitor (azo-pht) on A 283 C steel in a corrosive environment "1M hydrochloric acid". The approach to study the inhibitory properties of azo-pht is based on the use of the gravimetric method "mass loss" and electrochemical methods. The results obtained showed that the inhibitory efficiency increases with the increase in the concentration of the inhibitor. A maximum efficiency value (92.50%) was obtained by the gravimetric method, for a concentration of 200 ppm in inhibitor. The results of the polarization curves showed that this inhibitor is of mixed type. The adsorption of inhibitory molecules on the metal surface following the Langmuir adsorption isotherm.

Keywords: Steel, Corrosion, Inhibitor, azo-pht, HCl, Mass loss, electrochemical methods.