REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 - SKIKDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : **Electrochimie-Corrosion**

Présenté par :

- **BOULAHDID MANAL**
- **BOUHALAL ASSIA**

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par une substance synthétisé dans une solution d'acide chlorhydrique 1M

Soutenu le : 02/07/2022

Devant le jury :

Dr.Y.Boudinar	MCA	Univ. de Skikda	Président
Dr.S.Brioua	MCB	Univ. de Skikda	Rapporteur
Dr.H.Ferkous	MCA	Univ. de Skikda	Co-Rapporteur
A.Chaouch	MAA	Univ. de Skikda	Examinateur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédié ce modeste travail :

*Mon cher **PAPA** et ma chère **MAMA** que **Dieu** leur accorde sa miséricorde.*

A mes chers frères : HANI, NOUH, YACINE.

A mon mari : NOUREDDINE.

A mon binôme : ASSIA.

A mes amis : LAMIA, CHAIMA.

A mes collègue son exception

MANAL

Dédicace

Je dédié ce modeste travail :

*Mon cher **PAPA** et ma chère **MAMA** que **Dieu** leur accorde sa miséricorde.*

A mes beaux frères : RIDA, MESSAOUD, ABDERRAHMAN, MOULOUD.

A mes chères sœurs : HANANE, ASMA, NADIRA.

A mon binôme : MANAL.

A ma chère prof : HANA

A mes amis : WAFA, LAMIA, MERIEM, ASSIA.

A mes proches collègues : HAMZA, MAMINE, RAOUF, ANES.

ASSIA

Remerciement

Nous remercions ***Dieu****, tous puissant de nous avoir donnée la patiente, la santé et le courage pour réalisation ce travail.*

Nous tenons à remercier vivement monsieur ***Belmokre Kamel,*** *professeur au département de chimie et responsable du parcours de master professionnel électrochimie Corrosion-Université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour ses efforts durant notre formation.*

Nos profonds remerciements à mon encadreur : ***Dr Smail Brioua,*** *et* ***Dr Ferkous Hana****, pour l'aide l'orientation et pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de notre mémoire.*

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérét qu'ils ont porté à ce travail, commerçant par ***Dr Y.Boudinar*** *à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.*

Ainsi que le ***Mm A. Chaouch****, de l'université du 20Aout 1955 de Skikda, qui accepter d'examiner ce travail.*

Notre remerciement les plus profonds et les plus sincères vont à madame ***Delimi Amel*** *et* ***Chérifa Boulechfar*** *pour l'aide et les conseils qu'il nous avons prodigués tout au long de ce travail, mais aussi et surtout pour sa gentillesse et sa générosité en acceptant de faire partie de notre travail.*

*Nous tenons à remercier les responsables de laboratoire d'électrochimie et corrosion (****SAMIRA, NOURA*** *et* ***KHAOULA****) pour sa disponibilité et son aide au laboratoire et laboratoire de génie mécanique et matériaux : Skikda*

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale 1

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction.....4

I.2. Définition de la corrosion.....4

I.3. Les différents types de la corrosion 4

I.3.1. La corrosion chimique 4

I.3.2. La corrosion électrochimique.....5

I.3.3. La corrosion bactérienne.....5

I.4. Les facteurs de corrosion 5

I.5. Les forme de corrosion 6

I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée) 6

I.5.2. Corrosion localisé 7

I.5.2.1. La corrosion par piqûre.....7

I.5.2.2. La corrosion inter granulaire 8

I.5.2.3. La corrosion galvanique.....8

I.5.2.4. La corrosion sélective 9

I.5.2.5. La corrosion sous contrainte 9

I.5.2.6. La corrosion érosion 10

I.5.2.7. La corrosion caverneuse 10

I.6. Résistance des aciers à la corrosion (aciers au carbone et aciers inoxydables) 11

I.7. Mécanismes de corrosion.....11

I.8. Aspect thermodynamique de la corrosion 12
I.8.1. Calcule du potentiel d'électrode à équilibre *(Equation de Nernst)* 12
I.8.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamiques 13
I.9. Aspect électrochimique de la corrosion 14
I.9.1. Surtension électrochimique 14
I.9.1.1. Electrode simple 14
I.9.1.2. Electrode mixte 14
I. 9.2. Le courant de corrosion 15
I.9.3. Tracés des courbes de polarisation 15
I.9.4. Equation de Butler- Volmer 15
I.9.4.1. Loi de Tafel 15

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

II.1. Introduction 19
II.2. Inhibiteurs de corrosion 19
II.3. Propriétés d'inhibiteurs 19
II.4. Utilisation des inhibiteurs 20
II.5. Les classes d'inhibiteurs 20
II.5.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur 21
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques 21
.II .5.1.2. Les inhibiteurs minéraux 22
II.5.2. Classement selon le Mécanismes d'action 22
II.5.2.1. Mécanismes d'action électrochimique 22
II.5.2.2. Mécanismes d'action interraciale 23
II.5.3. Classement par le domaine d'application 23
II.5.4. Classements par mécanisme réactionnel 24
II.5.4.1. Inhibiteurs passivant 24
II.5.4.2. Inhibiteurs de précipitation 25

II.5.4.3.1. L'adsorption physique ou physisorption 25
II.5.4.3.2.Chimisorption 26
II.6. Partie thermodynamique d'adsorption.....26
II.6.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....26
II.6.2. Modèles d'isothermes d'adsorption 27
II.6.2.1. Mécanisme d'adsorption.....27
II.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide 28
II.8. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....29
II.9. Les application des inhibiteurs organiques sur déférentes métaux 31

Chapitre III : Les techniques et conditions expérimentales

III.1. Introduction.....39
III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....39
III.2.1. Méthode gravimétriques 39
III.2.2. Méthodes électrochimiques 40
III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps.....40
III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel 41
III.2.2.2.1. Droites de Tafel 42
III.2.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....44
III.2.2.3.1. Principe.....45
III.2.2.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents.....47
III.2.2.3.3. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion 49
III.2.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....51
III.2.5. La microscopie électronique à balayage (MEB).....51
III.2.6. La microscopie optique 52
III.2.7. Point de fusion 52
III.2.8. La Diffraction des rayons -X (DRX).....52
III.3. Conclusion 52

Chapitre IV : Résultats et discusions

IV.1. Introduction.....69

IV.2. Conditions expérimentales.....69

IV.2.1.Composition chimique de l'acier 69

IV.2.2. Préparation de surface 69

IV. 2.3. Préparation des solutions.....69

IV.2.4 Inhibiteur utilisé 69

IV.3. Etude spectrale.....70

IV.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre 71

IV.4. Mesures gravimétriques 72

IV.5. Influence de la température.....73

IV.5.1. Une durée d'immersion 1h.....73

IV.5.2. Une durée d'immersion 2h.....76

IV.6. Les mesures électrochimiques.....78

IV.6.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....78

IV.6.2. Les courbes de polarisation.....79

IV.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimie 81

IV.8. Caractérisation par le microscope optique (OM).....84

IV.9. La caractérisation par le MEB 85

IV.10. Analyse par diffraction des rayons X.....88

Conclusion générale.....93

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la corrosion bactérienne 5
Figure I.2 : Corrosion généralisée. 7
Figure I.3 : Corrosion localisée [6]. 7
Figure I.4 : Corrosion par piqure. 8
Figure I.5 : La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL. 8
Figure I.6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion. 9
Figure I.7 : corrosion sélective. 9
Figure I.8 : La corrosion sous contrainte mécanique. 10
Figure I.9 : la corrosion érosion des canalisations. 10
Figure I.10 : La corrosion caverneuse. 11
Figure I.11 : Diagramme potentiel – pH simplifié du fer. 14
Figure I.12 : présentation schématique de loi de Tafel. 16
Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion 21
Figure II.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. 22
Figure II.3 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. 23
Figure II.4 : physisorption. 26
Figure II.5 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux. 28
Figure III.1 : Les différents allures des courbes E/réf=f(t). 40
Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle (i=f (E)). 41
Figure III.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel. 43
Figure III.4 : Différents processus électrochimique à l'interface métal/électrolyte. 44
Figure III.5 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant. 45
Figure III.6 : Schéma d'une fonction de transfert. 46
Figure III.7 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode 47
Figure III.8 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple. 48
Figure III.9 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). 49

Figure III.10 : Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist : a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.....50
Figure III.11 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.....51
Figure IV.1 : Spectre IR du composé DMTS.....70
Figure IV.2 : Spectre RMN 1 H du composé DMTS. 71
Figure IV.3 : Diagrammes DRX en poudre de FSC.....71
Figure IV.4 : L'évolution de l'efficacité et la vitesse de corrosion inhibitrice de l'acier XC38 en fonction de la concentration en milieu HCl 1M. 73
Figure IV.5 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M pour temps 1h. 75
Figure IV.6 : Effet de température sur l'efficacité de l'acier XC38 dans HCl 1M pour un temps 1h. 75
Figure IV.7 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans un HCL 1M pour un temps 2 h. 77
Figure IV.8 : Effet de la température sur l'efficacité de l'acier XC38 dans HCl 1M pour un temps 2h. 78
Figure IV.9 : L'évolution du potentiel on fonction du temps. 79
Figure IV.10 : Les courbes de polarisation pour l'acier dans l'HCl 1 M, sans 80
Figure IV.11 : Diagramme de Nyquist de l'acier de carbone XC38 dans un HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations. 82
Figure IV.12 : Circuit électrique équivalent 82
Figure IV.13 : La variation de l'efficacité inhibitrice DMTS en fonction de sa concentration obtenue par les trois méthodes. 83
Figure IV.14 : La morphologie de l'acier XC38 par le MO avec et sans inhibiteur. 84
Figure IV.15 : Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) l'acier avant immersion l'acier après 72h d'immersion,(c) l'acier après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur,.....85
Figure IV.16 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion. 86
Figure IV.17 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (b) l'acier après72hd'immersion dans un HCl. 86

Figure IV.18 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (c) l'acier après72himmersion en présence 200ppm d'inhibiteur DMTS. 87
Figure IV.19 : Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence 200 ppm d'inhibiteur. 88
Figure IV.20 : Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales de la moléculaire étudiée.....89
Figure IV.21 : Structure moléculaire discripteur optimizé 90
Figure IV.22 : Adsorption de FSC sur la surface de l'acier montrée à partir de la vue latérale du plan clivé 91

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion 6
Tableau II.1 : Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCL 30
Tableau IV.1 : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier. 69
Tableau IV.2 : Données analytique des ligands. 70
Tableau IV.3 : La perte de masse, la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibition de corrosion, de l'acier dans une solution de HCl 1M avec et sans inhibiteur (DMTS) à différents concentration à 24 h à température ambiante.....72
Tableau IV.4 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=30°C. 74
Tableau IV.5 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=40°C. 74
Tableau IV.6 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=50°C. 74
Tableau IV.7 : Influence de température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à 76
Tableau 8 Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à 76
Tableau IV.9 : Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans un milieu HCl 1M 2h à 77
Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M à différent concentration d'inhibiteur DMTS.....81
Tableau IV.11 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone XC38 dans un HCl 1M contenant différentes concentration d'inhibiteur DMTS. 83
Tableau IV.12 : valeur calculées de descripteurs de réactivité de la molécule étudiée par la métodes B3LYP/ 6-31G (d.p) 89
Tableau IV.13 : Sorties MCS et descripteurs pour la configuration d'adsorption la plus basse pour le Système Fe/ Inhibiteur (1)/eau (50)/HCl (x) (Toutes les valeurs en KcaL/mol).....90

Liste des abréviations

S: Surface.

EIS: Spectroscope d'impédance électrochimique

CPE: élément à phase constante.

C: Carbone.

Fe: fer.

H_2O: molécule d'eau.

pH: potentiel d'hydrogène.

O_2: oxygène.

H: hydrogène.

Fe (OH) $_2$: hydroxyde ferreux.

Kg: kilogram.

K: Kelvin.

W: watt.

m: mètre.

µ: micro.

Ω: Ohm.

cm: centimètre.

g: gramme

l: litre.

E: potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

ΔI: Différence de courant.

Rp: Résistance de polarisation.

ba et bc : pentes de Tafel.

I_{corr} : Densité de courant de dissolution.

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

E_{corr} : potentiel de dissolution.

E i=0: potentiel à courant nul.

E : Efficacité de l'inhibiteur de corrosion en (%).

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

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

τ : Taux d'inhibition (%).

γ : Le coefficient d'inhibition.

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

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

V: Volt.

A: Ampère.

Log: logarithme décimal.

mV: millivolt.

min: minute.

K': constante.

V_{corr}: vitesse de corrosion.

t: temps.

F: constante de Faraday.

ρ: Densité du métal

n: valence

T: température.

°C: Degré Celsius.

ppm: partie par mille.

MEB : microscopies électronique à balayage

MO : microscopie optique

DRX : diffraction des rayons X

IR : Infrarouge

DFT : Densité des fonctions théoriques

Introduction générale

Introduction Générale

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

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide [1–3].

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les composés organiques contenant des hétéroatomes tels que N, O et S peuvent être rapportés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficace pour les métaux et alliage [2–4].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleurs techniques qui assurent leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tels que le milieu acide. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques reste un domaine de recherche très attractif. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide. [3,5].

Le but de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice d'un composé organique (3,4-dimethoxy phenyl thiosemicarbazone) sur la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans le milieu agressif HCl (1M) par plusieurs méthodes à savoir : méthodes d'étude de la corrosion qui comportent : la perte de masse et par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et les techniques de caractérisation : (IR, DRX, MEB, DFT, MO).

Introduction générale

Cette mémoire comporte quatre chapitres :

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

Nous terminerons avec une conclusion générale.

Chapitre I

I.1. Introduction

La corrosion est un phénomène qui touche tous les secteurs d'activité humaine (l'industrie pétrolière, industrie chimique, industrie électronique…), elle constitue un problème sérieux car elle peut conduire à des dommages irréversibles aux structures métalliques, à l'environnement et même des pertes de vie humaine.

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 Montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entrainant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques [1].

I.3. Les différents types de la corrosion

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.3.1. La corrosion chimique

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

• La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2, H_2O, SO_4) à haute température [2].

• La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple) [3].

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

I.3.2. La corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans l'électrolyte (aération différentielle, pile géologique) [4].

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

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

I.3.3. La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion est généralement induite par les bactéries sulfurogènes qui transforment les sulfates en hydrogène sulfuré (H_2S).La pollution local de milieu corrosif en

H_2S et son effet sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [4].

La lutte contre cette forme de corrosion est réalisée par l'injection des produits bactéricides dans les milieux corrosifs

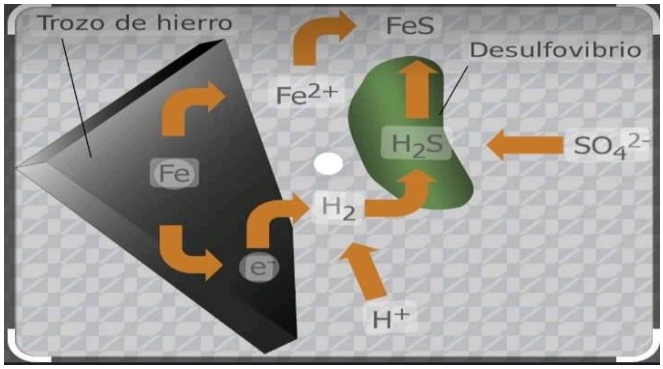


Figure I.1 : Représentation schématique de la corrosion bactérienne

I.4. Les facteurs de corrosion

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

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant la condition d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif. - Tenir en oxygène. - PH du milieu. - Température. - Pression.	- Composition de l'alliage - Procèdes d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi inhibiteur - Procèdes d'assemblage	- Vieillissement - Tension mécaniques - Modification des revêtements protection

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO_2

I.5. Les forme de corrosion

La corrosion peut se développer de deux façons principales :

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

I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée)

C'est la forme plus classiques de la corrosion, donc la plus visible et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importance en termes d'économie ou de sécurité

La corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique

en contact avec l'agent agressif [5]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

Figure I.2 : Corrosion généralisée.

I.5.2. Corrosion localisé

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

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

Figure I.3 : Corrosion localisée [6].

I.5.2.1. La corrosion par piqûre

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

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

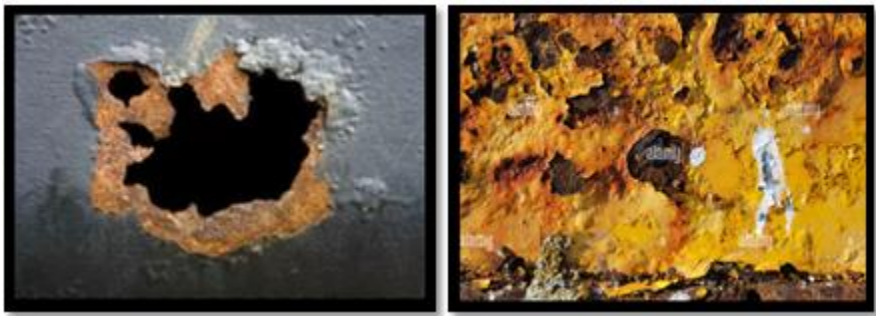


Figure I.4 : Corrosion par piqure.

I.5.2.2. La corrosion inter granulaire

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

Certains aciers inoxydables et alliages (Fer, Chrome, Nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique.

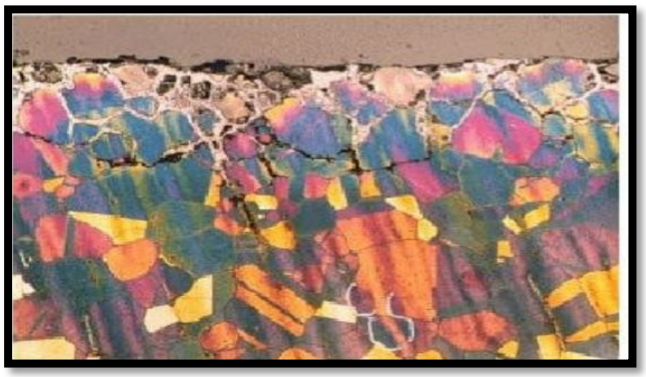


Figure I.5 : La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.

I.5.2.3. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le résultat d'une réaction électrochimique provoquée par le contact de deux métaux de nature différente en présence d'un électrolyte.

La force de la réaction dépend de plusieurs facteurs, dont la conductivité de l'électrolyte et la différence de potentiel entre les métaux en présence ; le métal le moins résistant joue le rôle d'une anode alors que le plus résistant constitue la cathode.

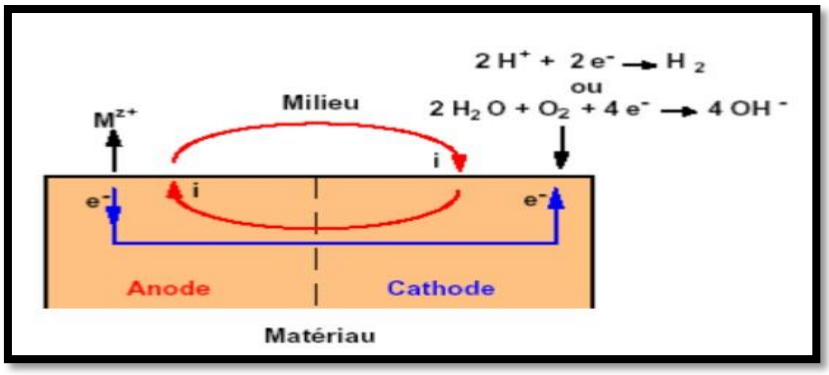


Figure I.6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

I.5.2.4. La corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [7].

Figure I.7 : corrosion sélective.

I.5.2.5. La corrosion sous contrainte

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

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

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains

service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier[8].

Figure I.8 : La corrosion sous contrainte mécanique.

I.5.2.6. La corrosion érosion

Les composants du circuit eau-vapeur peuvent être affectés de corrosion érosion (corrosion accélérée par l'écoulement dans la terminologie internationale).Ce type de dégradation consiste en une solubilisation de la couche d'oxyde et du métal lui-même au cours du temps [9].

Figure I.9 : la corrosion érosion des canalisations.

I.5.2.7. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène.

Figure I.10 : La corrosion caverneuse.

I.6. Résistance des aciers à la corrosion (aciers au carbone et aciers inoxydables)

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

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

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

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

Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller, ils peuvent contenir d'autre éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croit, plus la résistance croit car cet élément stabilise le film passif. Malheureusement, les aciers à haute teneur en chrome, coûtent cher et leur mise en œuvre (formage, soudage) est plus délicate que celle des autres aciers inoxydables courants contenant à 18 % Cr [10].

I.7. Mécanismes de corrosion

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

Réaction anodique de dissolution du métal (M)

$$M \longrightarrow M^{+} + e^{-} \qquad \textbf{(I.1)}$$

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

$$O + e^{-} \longrightarrow R \qquad \textbf{(I.2)}$$

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

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

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

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

I.8. Aspect thermodynamique de la corrosion

I.8.1. Calcule du potentiel d'électrode à équilibre *(Equation de Nernst)*

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivant :

$$V_{ox} + ne^{-} \longleftrightarrow V_{red} \qquad \textbf{(I.3)}$$

Le potentiel d'équilibre d'une électrode E_{eq} est donné par la loi de Nernst :

$$E = E° + \frac{RT}{nf} Ln\frac{[ox]}{[red]} \qquad \textbf{(I.4)}$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre avec :

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),

E° : potentiel standard associé en (V),

R : constante des gaz parfait (8.314 J.mol $^{-1}$K $^{-1}$)

T : température absolue (K),

F : constante de faraday (96500 C. mol $^{-1}$)

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

a $_{ox}$ et **a** $_{red}$: activités chimique des espèces oxydante et réductrice

La corrosion d'un métal ne peut pas avoir si le potentiel de la surface du métal E est inférieur au potentiel d'équilibre du processus d'oxydation E_{eq}. Le métal n'a aucune tendance à passer à la forme d'oxyde si $E \leq E_{eq}$.

I.8.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamiques

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

Pourbaix [11]**.** a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25 °C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH.

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

Dans tous les cas, on distingue trois principaux domaines :

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

La Figure I.11 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer.

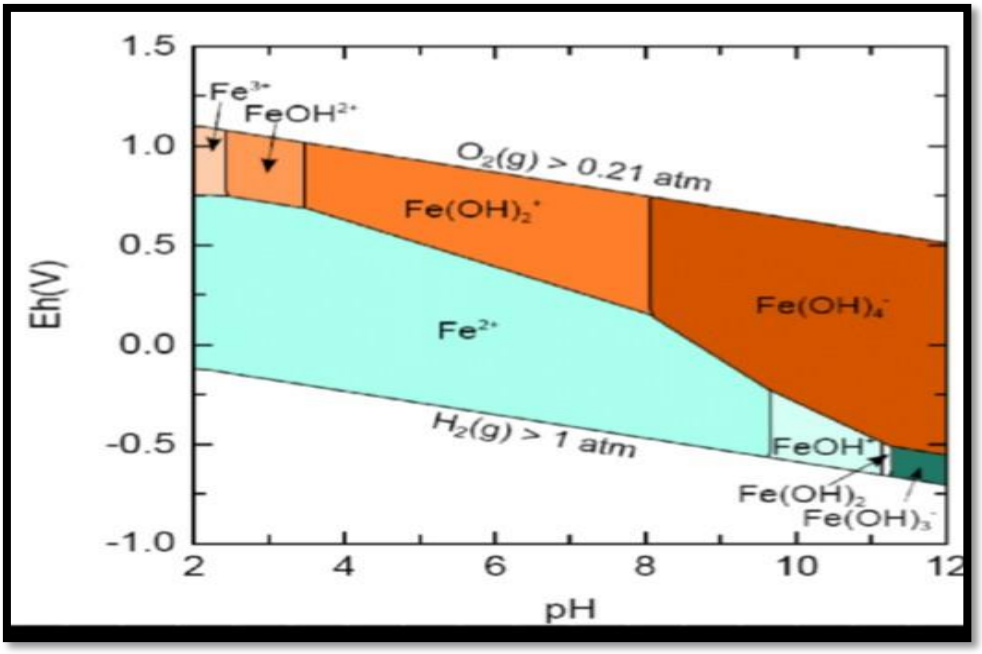


Figure I.11 : Diagramme potentiel – pH simplifié du fer.

I.9. Aspect électrochimique de la corrosion

I.9.1. Surtension électrochimique

I.9.1.1. Electrode simple

C'est le cas d'un système métal-électrolyte à l'interface duquel une seule réaction d'électrode déroule. Dans un tel système le potentiel pris par l'électrode, à l'abandon dans la solution, est le potentiel d'équilibre thermodynamique (E_{eq}) du couple redox mis en jeu [12].

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

$$\eta = E - E_{eq} \qquad \textbf{(I.5)}$$

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

I.9.1.2. Electrode mixte

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

I. 9.2. Le courant de corrosion

Le courant de corrosion sera limité et donc défini par l'étape la plus lente du cycle des réactions de l'électrode. Les candidats sont les suivants [13]. :

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

I.9.3. Tracés des courbes de polarisation

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

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

I.9.4. Equation de Butler- Volmer

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

$$I = I° [exp (n \eta aF / RT)) – exp ((1 – a) n\eta F/RT)] \qquad (I.6)$$

I° : Courant d'échange**.**

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

Avec :

E_{imp} **:** Potentiel imposé**.**

E_{corr} **:** Potentiel de corrosion**.**

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

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

$$I = Icorr [exp (n a (E_{imp} – E_{corr}) F/RT) – exp (- nB(E_{imp} –E_{corr}) F/RT)] \qquad (I.7)$$

I_{corr} **:** Courant de corrosion

I.9.4.1. Loi de Tafel

Tout comme la relation de Butler Volmer qui donne des informations sur la cinétique de la réaction de corrosion par la mesure des courants d'échanges anodiques et cathodiques [14].

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

Avec η >> 0 dans le domaine anodique :

$$I = I_{corr} * exp\,[an\,F\,(E - E_{corr})\,/RT] \qquad \textbf{(I. 8)}$$

$$Ln\,I = Ln\,I_{corr}\,[anF(E - E_{corr})\,/\,RT] \qquad \textbf{(I.9)}$$

Et on obtient alors :

$$E - Ecorr = (ln\,I - ln\,I\,corr)\,RT/anF \qquad \textbf{(I. 10)}$$

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

$$\eta = a + \beta a.\,Log\,I \qquad \textbf{(I. 11)}$$

B_a : coefficient de Tafel anodique : pente anodique

B_c : coefficient deTafel cathodique : pente cathodique

i_o ; densité de courant d'échange.

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

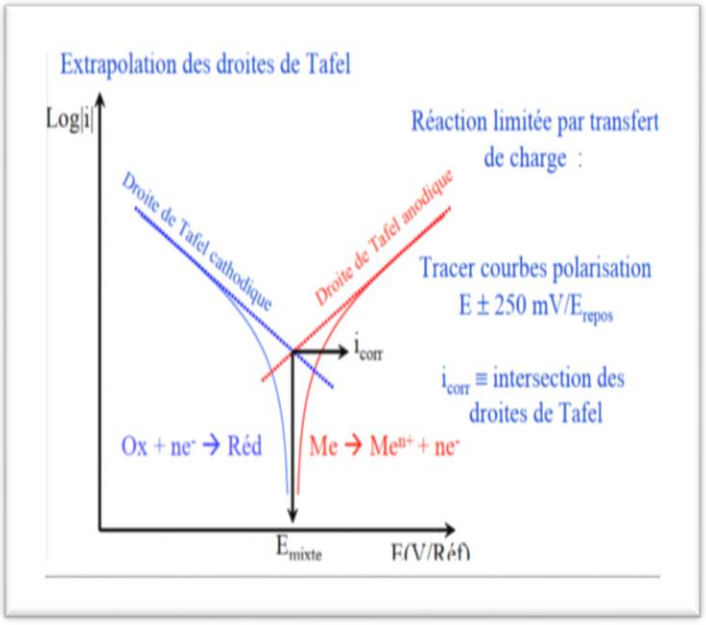


Figure I.12 : présentation schématique de loi de Tafel.

Chapitre II

II.1. Introduction

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

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

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

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

II.2. Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité en milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre le milieu acide, la vapeur et les eaux de refroidissement [1,2].

Les inhibiteur de corrosion ne stoppent pas totalement la corrosion mais la réduisent à une valeur basse pendant un temps donné. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique pour former un film protecteur par rapport à l'acide .Ils sont en général de nature cationique et mouillent le métal .Leur emploi est obligatoire dans toutes les utilisateurs d'acide [3].

II.3. Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [4] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimique, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants de milieu, en particulier vis-à-vis des oxydant ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

II.4. Utilisation des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans des cas dz corrosion (avec comme principale limitions, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [5,6] ;

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

II.5. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classé les inhibiteurs de corrosion. Généralement ils sontclassés en fonction de leur domaine d'application (fig.II.1), de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu adsorption et /ou formation d'un film).

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [7].

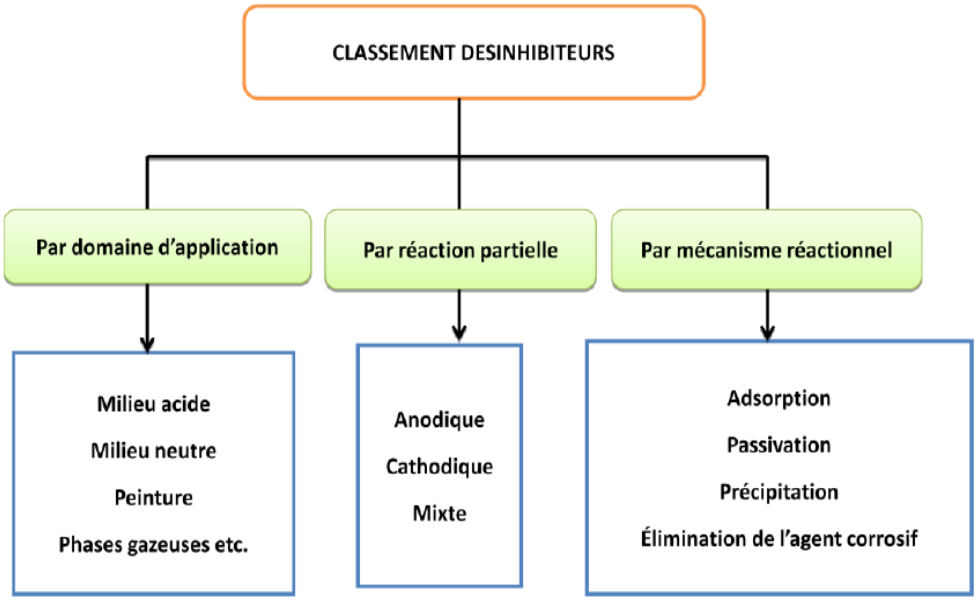


Figure II.13 : Classement des inhibiteurs de corrosion

II.5.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et eux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées (fig.II.2). L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique [8].

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

- La radicale amine (**$-NH_2$**)
- Le radical mercapto (**-SH**),
- Le radical hydroxyle (**–COOH**)

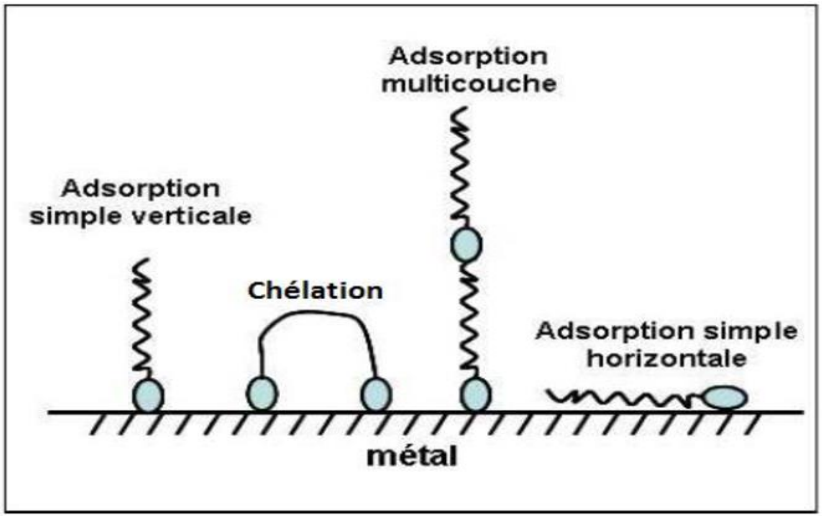


Figure II.14 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

.II .5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide .Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [9].

II.5.2. Classement selon le Mécanismes d'action

II.5.2.1. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H+ en milieu acide), voire les deux (fig.II.3).

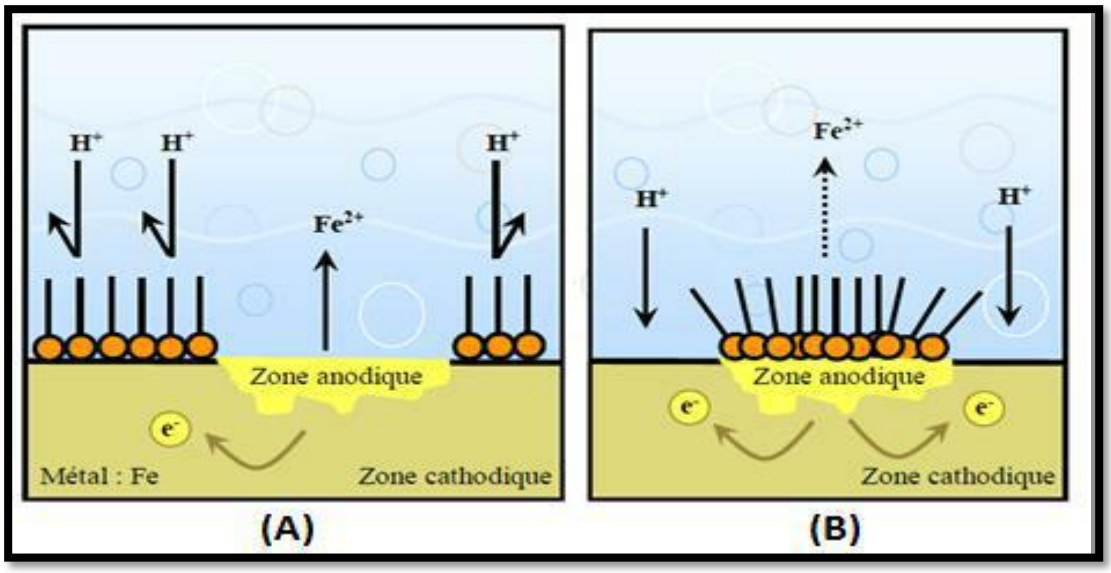


Figure II.15 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie ».

II.5.2.2. Mécanismes d'action interraciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

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

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

II.5.3. Classement par le domaine d'application

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

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans, l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres, servent surtout à protéger des circuits de refroidissement ;
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins ;
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines ;
- La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces) [13] ;
- Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel L'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

II.5.4. Classements par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs [14].

- Par passivation
- Par adsorption
- Par précipitation

II.5.4.1. Inhibiteurs passivant

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

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydation comme CrO4 qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydant (MoO4, W O4, PO4, B4O7) qui nécessitent la présence d'oxydant et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10-3 à 10-4 mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dé passivant comme Clou réducteurs comme S-2. [15 ,16].

II.5.4.2. Inhibiteurs de précipitation

Certain inhibiteur de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organique, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organique.

Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent correctif, en plus il bloque la dissolution anodique [17].

II.5.4.3. Inhibiteurs d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car tout surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites .Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité [18].

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

II.5.4.3.1. L'adsorption physique ou physisorption

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

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

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est –à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désobéis en diminuant la pression ou en augmentant la température) [19].

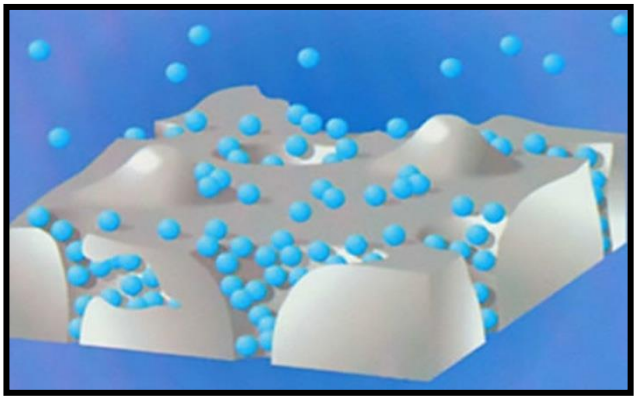


Figure II.16 : physisorption.

II.5.4.3.2.Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante .Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule, ce qui engendre la formation de liaisons chimique bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes . On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur /métal accepteur ; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [19].

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

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

II.6. Partie thermodynamique d'adsorption

II.6.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

II.6.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich Frumkin peuvent être utilisées pour connaitre le mode d'adsorption des inhibiteurs [20,21]. Ces isothermes sont données par les équations suivantes :

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

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

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

II.6.2.1. Mécanisme d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) peut être donnée par la relation [22]:

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

- R : est la constante des gaz parfaits= 8,314 J K-1 mol^{-1}
- T : est la température en Kelvin.
- Cs: est la concentration de l'eau.

Les valeurs négatives de $\Delta G°_{ads}$ indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [23,24]. Généralement, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$, voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption), L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff :

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

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

$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\,\Delta S°_{ads}$

II.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

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

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

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

D'après Bockris l'adsorptiond'une substanceorganique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réactionsuivante:

$$inh_{(sol)} + nH_2O_{(ads)} _ \quad Inh_{(ads)} + nH_2O$$

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

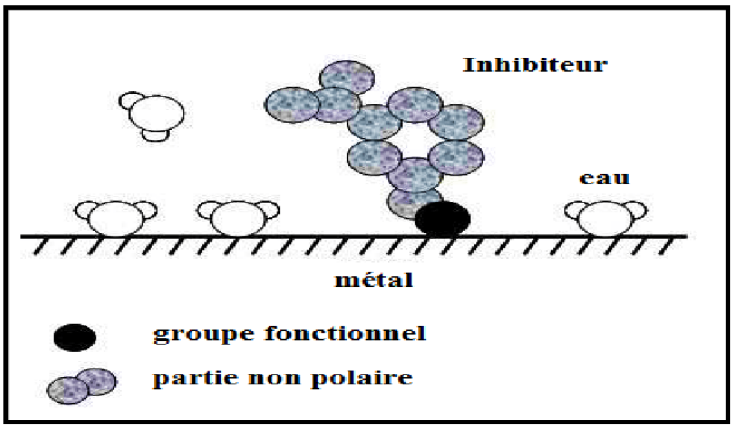


Figure II.17 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

II.8. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

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

Toutefois, l’objet de notre travail étant l’étude de l’inhibition de la corrosion d'un acierpar des composés organiques azomethines en milieu acide chlorhydrique et sulfurique,unerevue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau I.1 et de façon non exhaustivequelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l’acier dans ce milieu.

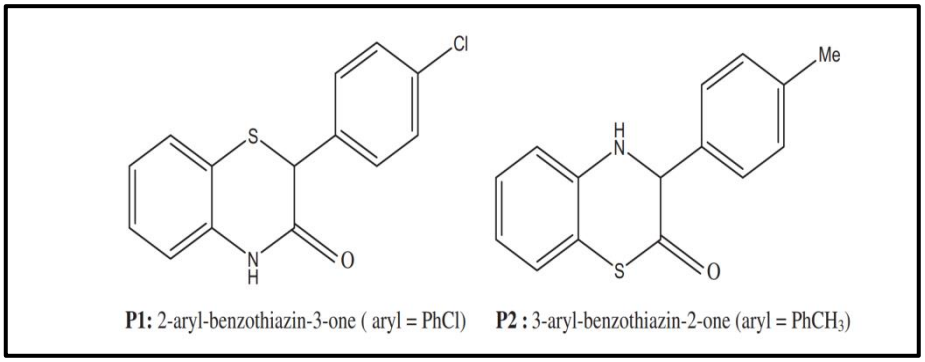
Tableau II.2 : Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCL

Composé	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[25]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[26]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[27,28]
	Dérivés du bipyrazole	[29,30]
	Oxadiazoles	[31,32]
	Dérivés de la quinoléine	[33,34]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3- dione	[35]
	Dérivés de la pyridine	[36]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[37,38]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[39,40]
	Thiadiazole et ses dérivés	[41,42]
Oxygénés	Lactones	[43]
	Acides carboxyliques (succinique,β indolacétique,….)	[44,48]

II.9. Les application des inhibiteurs organiques sur déférentes métaux

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

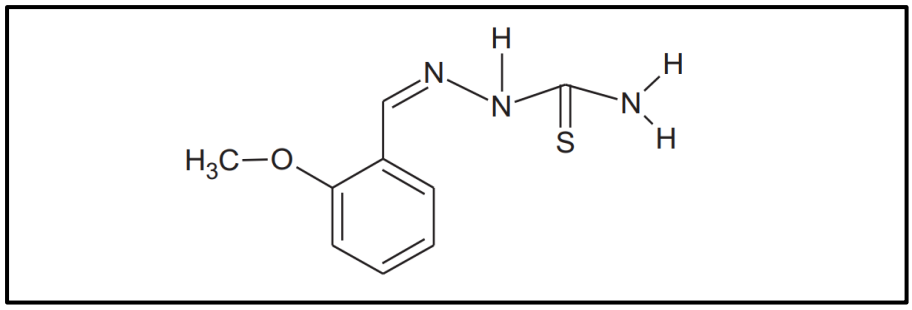
Ghailane *et all.*, ont étudié l'effet de nouveaux composé hétérocyclique, à savoir 2-aryl-benzothiazin-3-one (P1) et 3-aryl-benzothiazin-2-one (P2) sur la corrosion de l'acier doux dans 1M HCLa été étudié à l'aide de mesures électrochimiques. Les résultats ont indiqué que l'efficacité de l'inhibition dépend de la concentration et de la structure moléculaire des composés étudiés. On constate également que l'inhibition de P1est supérieure à P2. L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition de corrosion a été étudié à l'aide des calcules DFT. Les paramètres structurels et électroniques ont été calculés et discutés. Les résultats obtenus montrent que les études expérimentales et théoriques concordent bien et confirment que P1est le meilleur inhibiteur. [49]



P1: 2-aryl-benzothiazin-3-one (aryl = PhCl) **P2 :** 3-aryl-benzothiazin-2-one (aryl = $PhCH_3$)

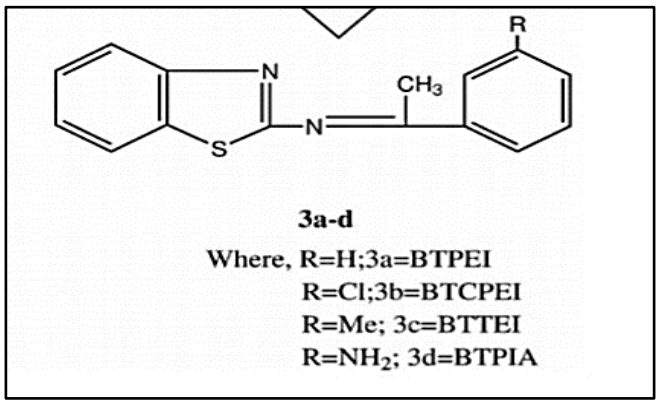
Ferkous *et all.*, Le2-(2-méthoxybenzylidène) hydrazinc-1-carbothioamide (MBHCA), une base de schiff, est testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans un acide chlorhydrique (1M). L'effet de l'addition de ce composé sur le comportement du métal est suivi a l'aide de tests de polarisation potentiodynamique et d'une méthode gravimétrique .Les résultats montrent la réduction significative de la vitesse de corrosion de l'acier avec l'augmentation de la concentration de la base de schiff ; l'efficacité d'inhibition du MBHCA atteint une valeur maximale de 97,9 % à 200 ppm.

Les mesures de polarisation révèlent que la présence de MBHCA diminue le courant et déplace considérablement le potentiel de corrosion vers des valeurs plus élevées indiquant que cette base de schiff agit comme un inhibiteur mixte à prédominance cathodique. [50]



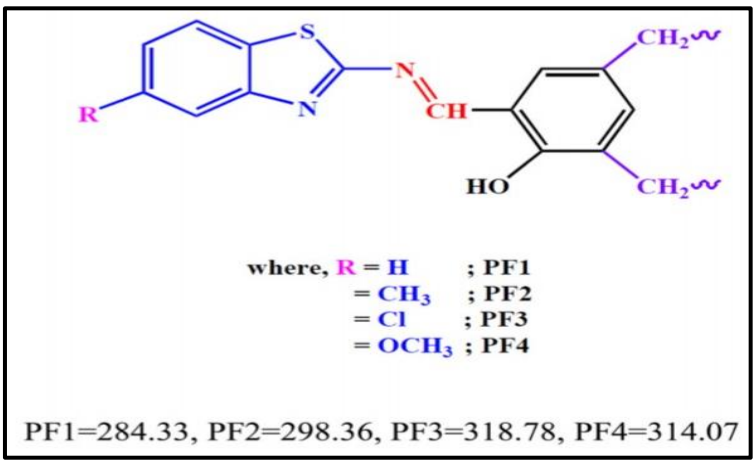
Chugh *et all.,* ont étudier l'inhibition rentable de la corrosion de l'acier doux à l'aide de matériaux respectueux de l'environnement est un sujet hautement prioritaire pour les industries de nos jours. Par conséquent, dans ce travail, une série de N-(benzo[d]thiazol-2-yl)-1-phényléthan-1-imines [N-(benzo[d] thiazole-2-yl)-1-phényléthan-1-imine (BTPEI), N –(benzo[d] thiazole-2-yl)-1-(3-chlorophényl)éthan-1-imine (BTCPEI),N-(benzo[d]thiazole-2-yl)-1-(m- tolyl) éthan-1-imine(BTTEI), et N-(benzo[d]thiazole-2-ylimino)éthyl)aniline(BTPIA) pour la protection de l'acier doux dans du HCL1M ont été explorées en adoptant des méthodes telles que l'analyse gravimétrique, les isothermes d'adsorption et des méthodes électrochimiques, par exemple la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation .

potentiodynamique. Les résultats expérimentaux ont confirmé que tous les inhibiteurs se sont avérés très efficace pour lutter contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Les paramètres thermodynamique et d'activations déterminées ont été utilisés pour fournir une meilleure compréhension du mécanisme de l'activité inhibitrice [51].

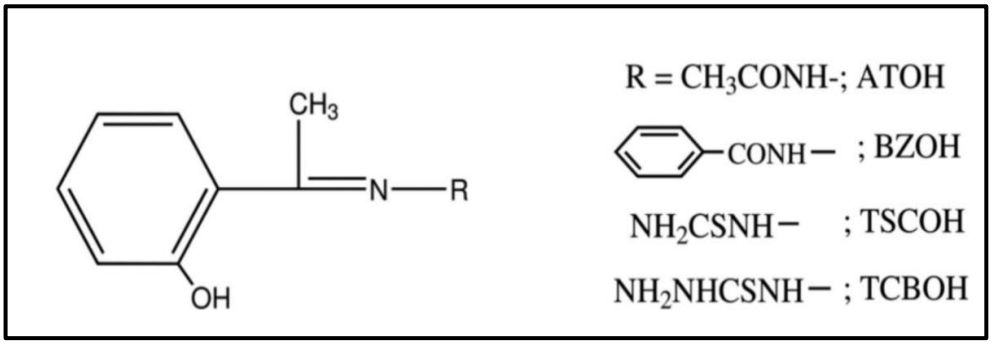


chugh *et all.,* ont étudier l'avènement des molécules organiques en tant qu'inhibiteurs dans le domaine de la surveillance de la corrosion a connu une expansion exponentielle au cours des dernières années, ce qui a élargi les possibilités d'innovation dans les polymères en tant qu'inhibiteurs potentiels de la corrosion. La recherche actuelle s'est concentrée sur le

développement d'un fragment benzothiazole fonctionnalisé à l'azométhine contenant quatre résines phénol-formaldéhyde désignées PF1, PF2, PF3, et PF4 ; dans le butte de lutter contre les dégradations imminentes due à la corrosion des aciers bas carbone en milieu acide corrosif. Le présent travail comprend des techniques gravimétriques et électrochimiques empiriques pour analyser l'inhibition de la corrosion comportement des résines développées, suivi d'une caractérisation de surface ultérieure utilisant différentes procédures analytiques. Les résines polymères synthétisées se comportent comme des additifs inhibiteurs de corrosion efficaces. Ses performances anti-corrosion ont été trouvées dans l'ordre : PF4 > PF2 > PF1 > PF3, établi à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux[52].



Kumar Singh *et all.,* cette étude présente la synthèse d'inhibiteurs de corrosion bénins pour l'environnement, dérivés de l'hydroxy acétophénone, à savoir le N' – (1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) acétohydrazide (ATOH), le N'- (1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) benzohydrazide (BZOH), 2-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazine-1-carbothioamide (TSCOH) et N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazinecarbothiohydrazide (TCBOH) et étude complète de leur capacité de protection contre la corrosion du MS en milieu HCL 1M. Une variété de techniques expérimentales électrochimiques, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique couplées à différentes techniques microscopiques, à savoir la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la spectroscopie photoélectronique à rayon X ont été utilisées pour évaluer le comportement de résistance à la corrosion des inhibiteurs [53].

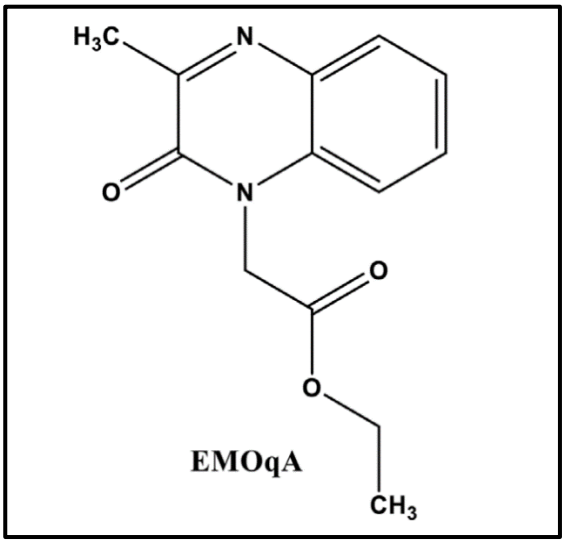


.

M. Jeeva *et all.,* Dérivés de base de Mannich du nicotinamide (NA), à savoir N-(morpholino(phényl)nicotinamide (NMB)et N-(phényl(pipéridin-1-yl)méthyl) nicotinamide (NPB), ont été synthétisés, caractérisés et étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux (MS) dans de l'acide chlorhydrique 1M à l'aide d'expériences gravimétriques, électrochimiques et de calculs théoriques. Le nicotinamide a également été soumis pour toutes ces études. L'adsorption des molécules NA, NMB et NPB sur la surface de l'acier doux en présence de HCL 1M s'est avérée spontanée et obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir ainsi qu'à l'isotherme de Dubinin-Radushkevich. Les mesures de polarisation de Tafel ont mis en évidence que tous les inhibiteurs étudiés sont de type mixte. Les mesures EIS ont montré que l'ajoute de NA, NMB et NPB diminue la capacité de double couche (Cdl) et augmente par conséquent la résistance de transfert de charge (Rtc) du processus de corrosion. L'analyse FT-IR, les micrographies SEM et l'analyse AFM ont confirmé la présence d'un film inhibiteur et son rôle sur la surface MS. Des calculs de chimie quantique au niveau DFT ont été réalisés pour corréler les paramètres de structure électronique de molécules NA, NMB et NPB avec les résultats expérimentaux. [54].

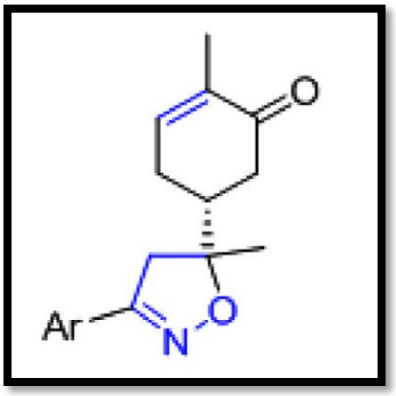
Missioui *et all.,* ont synthétisé un nouvelle composé, nommé éthyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinixalin-1-yl) acétate (EMOqA)a été synthétisé avec succès et caractérisé en utilisant la RMN^{1} H, la RMN^{13} C et la spectroscopie FTIR. La cristallographie monocristalline aux rayons Xa été utilisée pour établir la structure moléculaire et cristalline d'EMOqA, et CrystalExplorea été utilisé pour effectuer des analyses de surface de Hirshfeld (HS). Ses performances d'inhibition pour l'acier doux (MS) en milieu acide 1M HCL ont été étudiées en utilisant une combinaison de méthodes expérimentales et informatiques. Les techniques électrochimiques ont été réalisées par une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des mesures de courbes de polarisation (PC). L'EMOqA présente une efficacité élevée d'inhibition de la corrosion de 90,9 % avec 1 mM à 298 K. L'adsorption d'EMOqA sur la surface de l'acier doux a suivi l'isotherme de Langmuir.

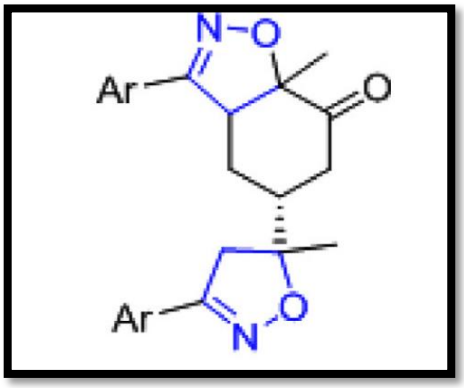
La mesure des courbes de polarisation illustre le comportement de type mixte d'EMOqA. Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de dynamique moléculaire (MD) d'EMOqA ont été utilisés pour mieux comprendre les impacts structurels et électroniques sur les capacités anticorrosion [55].



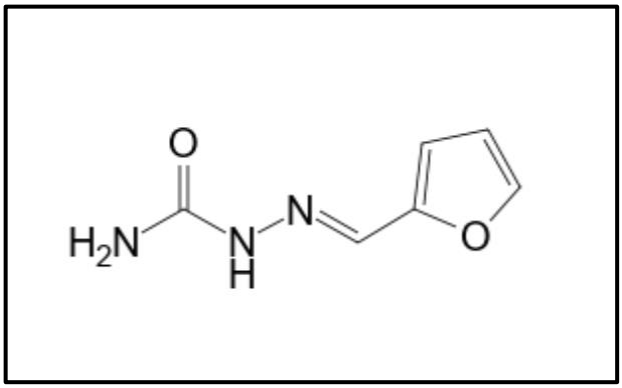
EMOqA

Elqars *et all.,* ont été préparées à partir de (R)–carvone 1 dans une procédure en deux étapes. Tout d'abord, la (R)-carvone a été traitée avec de l'O-méthoxy-benzaldoxime via une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire. La mono-isoxazoline 2 résultante a ensuite été transformée en bis-isoxazoline (3), suivi d'une étude d'optimisation du rendement en faisant varier le nombre d'équivalent d'O-methoxy-benzaldoxime. Les structures de mono-et bis-isoxazoline (3) nouvellement synthétisées ont été entièrement identifiées sur la base de leurs données spectrales HRMS et RMN. Le composé bis-isoxazoline a été utilisé pour évaluer l'effet anticorrosion. Les propriétés inhibitrices de la bis-isoxazoline-carvone (3) ont été évaluées à l'aide de diverses méthodes, notamment la perte de poids (Wl), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP), l'analyse de la morphologie de surface (SEM), les calculs de chimie quantique(DFT) et simulation de Monte Carlo (MC), les résultats de (PDP)montrent que le composé (3), qui est un inhibiteur de type mixte[56].



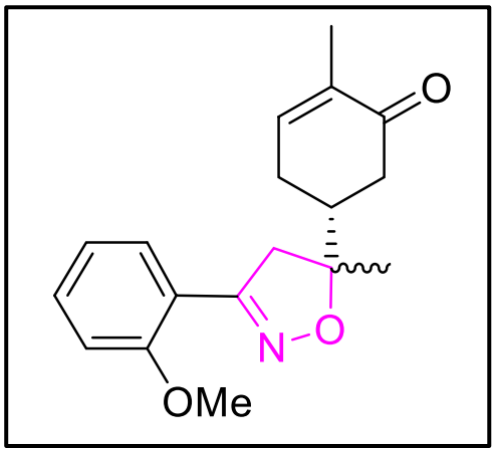


Boulechar *et all.,* Le 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC), une base de schiff sans danger pour l'environnement, a été synthétisé et testé pour la première fois en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone XC38 dans un environnement acide.Les propriétés anti-corrosion de ce composé sont évaluées à l'aide de techniques électrochimiques, analytiques et de caractérisation. A 293 K et un FSC concentration de 500ppm, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de FSC, atteignant un maximum d'environ 91,5 %. De plus, une augmentation de la température de 303 à323 K a augmenté le taux de corrosion, probablement en raison de la désorption de l'agent inhibiteur de la surface de l'acier. L'examen de la surface métallique au (SEM) et à fluorescence X (XRF) a révélé que la présence de FSC provoque le développement d'une couche protectrice. Les isothermes d'adsorption FSC sur l'acier au carbone ont été mesurées à différentes températures. Des expériences électrochimiques montrent que lorsque la concentration d'inhibiteur augmente de 50 à 500 ppm, Icorr diminue de 0,695 à 0,123 $mAcm^{-2}$. La variation maximale des valeurs de Ecorr est de 23,1 mV, ce qui conduit à la conclusion que cette base de schiff (inhibiteur) est un type mixte d'inhibiteur (anodique/cathodique) [57].



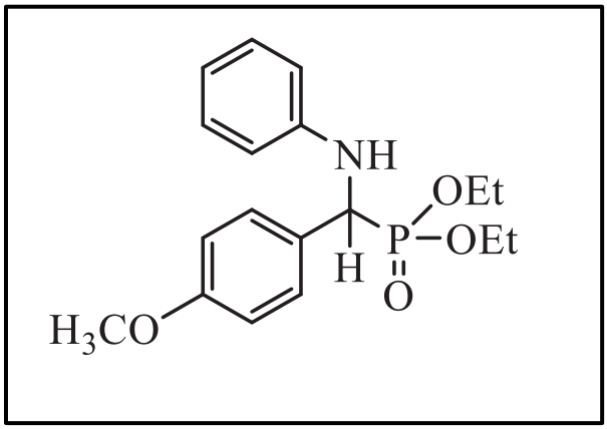
Elqars *et all.,* ont été synthétisé un nouveau mono-isoxazole à partir de (R)-carvone et de O-métoxy-benzaldoxime, via une réaction de cycloaddition [3+2].Le mono-isoxazole

nouvellement obtenu a été entièrement caractérisé par spectroscopie HRMS et RMN. La 3-(2-méthoxyphényl)- isoxazole-carvone (MIC) a été synthétisée et étudiée pour son effet a été synthétisée et étudiée pour son effet anti-corrosion sur l'acier au carbone dans 1M HCL à 298 K l'étude a été réalisée à l'aide de perte de poids, de tests électrochimiques et d'analyses de surface. Il a été constaté que la 3-(2-méthoxyphényl)-isoxazole-carvone(MIC) a les meilleures performances d'inhibition atteignant jusqu'à 94 % à 1,34 mA, les courbes de polarisation démontrent que la molécule étudiée agit comme un inhibiteur de type mixte avec une prédominance cathodique. Le MIC s'est adsorbé chimiquement et physiquement à la surface de l'acier au carbone et a suivi le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le DFT été utilisée pour étudier la reactivité globale et locale de notre composé ainsi que son comportement lors de la complexation avec un atome de fer [58].



Thoume *et all.,* ont été étudié un nouvel inhibiteur de corrosion nommé diéthyl(4-méthylphényl)-N-(phényl)aminométhylphosphonate (AP) a été exploité contre la corrosion de l'acier au carbone (CS) dans 0,5 MH_2SO_4. L'effet de l'inhibiteur de l'AP sur la corrosion du CS a été étudiévà l'aide de courbes de polarisation potentiodynamique et de mesures de spectroscopied'impédance électrochimique à 298 K.

Les résultats ont montré que l'AP agissait comme un inhibiteur mixte à prédominance anodique, dont l'action d'inhibition était améliorée en augmentant sa concentration. La performance d'inhibition (IE) a été améliorée par l'introduction d'ions halogénures dans le procédé. L'adsorption du composé AP sur la surface de l'acier au carbone obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les calculs quantiques ont été effectués en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'interaction entre l'inhibiteur et la surface Fe (1 0 0) a été évaluée par simulation de dynamique moléculaire (DM) [59].



Boucherit *et all.*, l'effet inhibiteur de l'aldéhyde et de son ligand à base de schiff sur la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution HCL 1M a été étudié à l'aide de mesures de perte de masse et de méthodes électrochimiques. Ces composés sont des inhibiteurs de corrosion efficaces et leur efficacité d'inhibition est augmentée avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir. Les surfaces d'acier au carbone après exposition aux solutions d'essai ont été examinées par microscopie à force atomique. Les paramètres chimiques quantiques ont été calculés en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité. L'interaction entre la surface de Fe (100) et les inhibiteurs a été réalisée par des simulations de dynamique moléculaire [60].

Chapitre III

III.1. Introduction

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

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

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

III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

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

III.2.1. Méthode gravimétriques

- **Méthode de la perte de masse**

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

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

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

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

III.2.2. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation

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

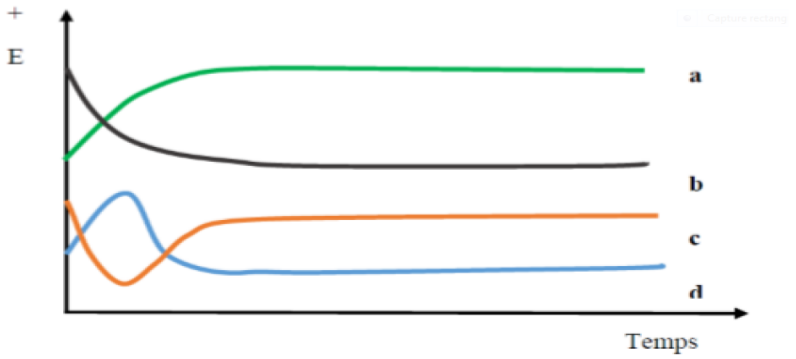


Figure III.18 : Les différents allures des courbes E/réf=f(t).

- **Courbe a :** le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation conduisant par exemple à la formation sur la surface du méta d'un produit de corrosion insoluble, adhérant, compact et par conséquent d'une couche protectrice.
- **Courbe b :** Le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).

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

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

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

III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [1].

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

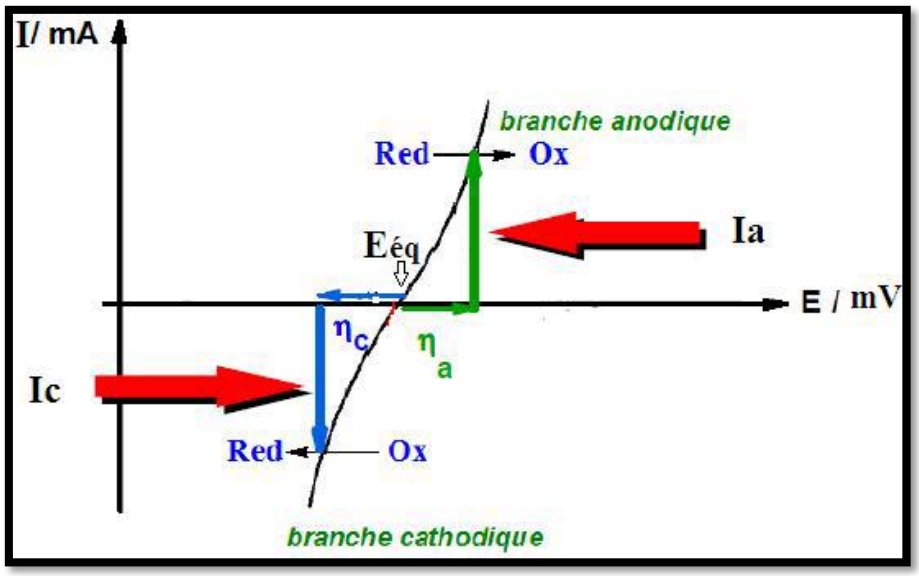


Figure III.19 : Courbe intensité –potentielle (i=f (E)).

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

III.2.2.2.1. Droites de Tafel

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

$$I/nFS=K_a\,(CR)_{x=0}\,\exp 2.3(E/b_a)-K_c(C0)_{x=0}\,\exp.[-2.3(E/b_c)] \qquad \textbf{(Eq.III.1)}$$

Où :

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

La relation fondamentale de Butler-Volmer contient des paramètres tels que $\mathbf{K_a}$, $\mathbf{K_c}$, $\mathbf{(CR)\ x=0}$ et $\mathbf{(C_0)_{x=0}}$ non connus et difficiles à déterminer. [4]

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

$$i = I_{corr}\,[\exp 2.3(E-E_{corr}) / b_a - \exp -2.3(E-E_{corr}) / b_c] \qquad \textbf{(Eq.III.2)}$$

Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \qquad \textbf{(Eq.III.3)}$$

Et

$$Ox + ne^- \rightarrow Red \qquad \textbf{(Eq.III.4)}$$

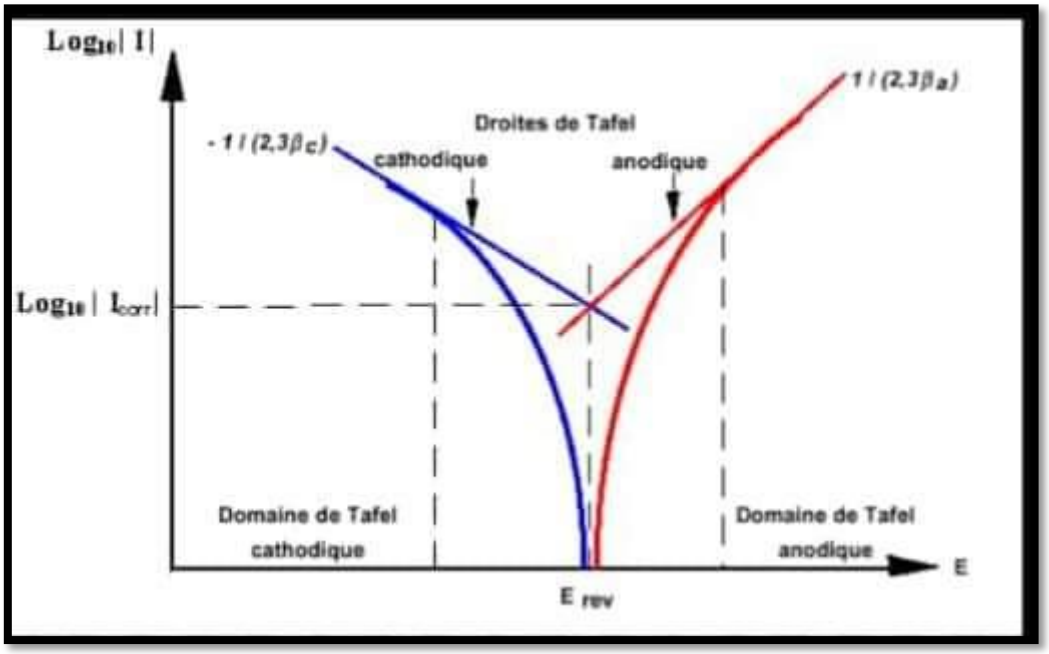


Figure III.20 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnée log i (densités courant)= f(E)**,** l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $\mathbf{i}_{corr}$ ($A.cm^{-2}$)**.**

A partir de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.[2]:

$$\boldsymbol{v_{corr} = \frac{icorr.t.M}{n.F.\rho}} \qquad \textbf{(Eq.III.5)}$$

Où :

- **M :** la masse molaire du métal (g/mol)
- **ρ:** la masse volumique du métal (g/cm^3)
- **t :** la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)
- **n :** le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution
- **F** : le Faraday (96500 C/mole).

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de $\mathbf{i}_{corr}$ se produise pendant le tracé de ces courbes.

Les courbes **E=f (log i)** doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion [3]**.**

III.2.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électrique interraciales [4,5].

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique **(figure.III.4)** en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquence, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [6].

Différent processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lien où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface **(figure.III.4).**

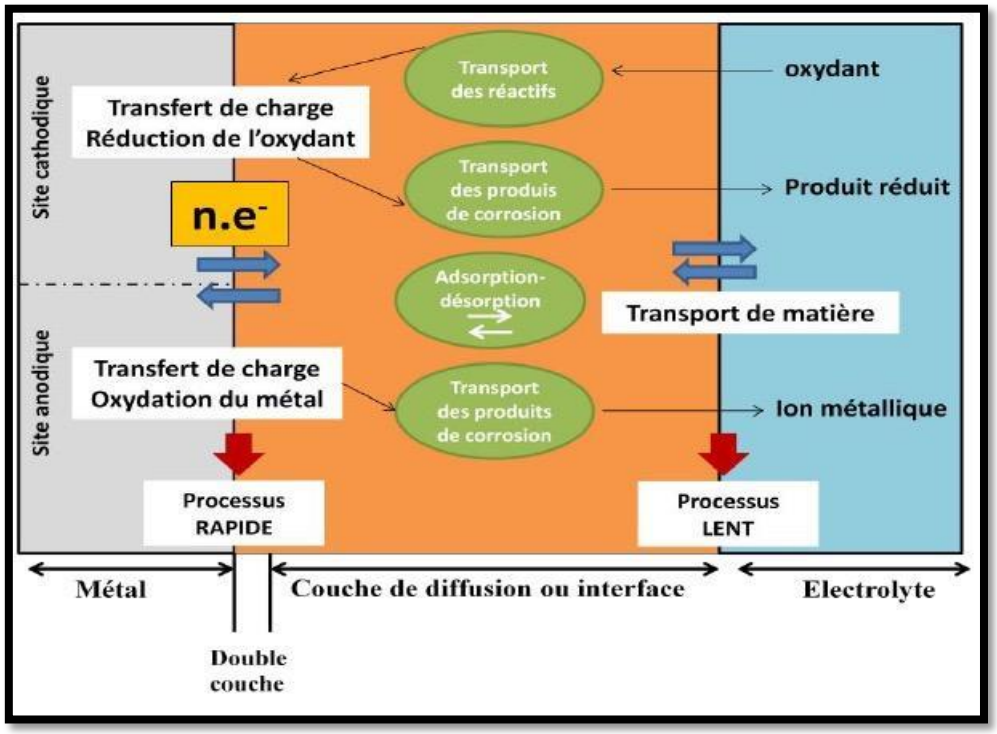


Figure III.21 : Différents processus électrochimique à l'interface métal/électrolyte.

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

III.2.2.3.1. Principe

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

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

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal y (t) quand il est soumis à une perturbation x(t) **(figure III.6).**
Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert H(ω) telle que :
$Y(\omega) = H(\omega)\, X(\omega)$

X(ω) et Y(ω) étant respectivement les transformées de Fourier de x(t) et y (t) .

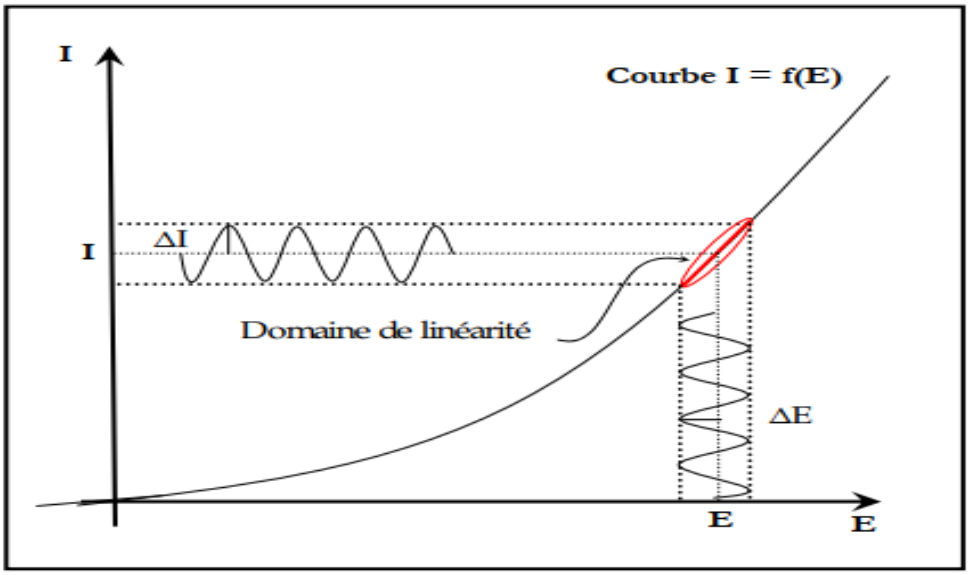


Figure III.22 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

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

$E(t) = E_o + |\Delta E| \sin(\omega t)$

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

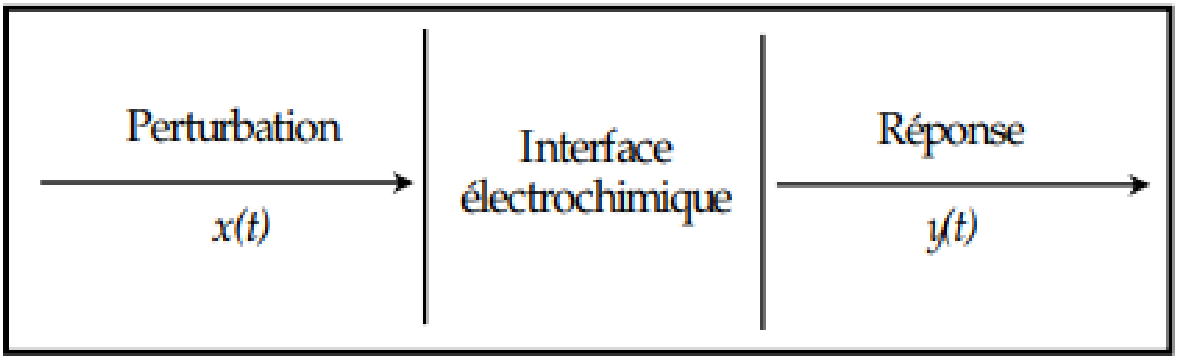


Figure III.23 : Schéma d'une fonction de transfert.

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

$I(t) = I_o + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$

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

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

L'impédance Z ω_ est un nombre complexe caractérisé par son module |Z| et sa phase φ.

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(w) = Z\,\mathrm{Re}(w) + jZ\,\mathrm{Im}(w) \quad avec: j^2 = -1$$

$$Z = (Z\,\mathrm{Re}^2 + Z\,\mathrm{Im}^2)^{1/2}$$

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z\,\mathrm{Im}}{Z\,\mathrm{Re}}\right)$$

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 uns des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

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

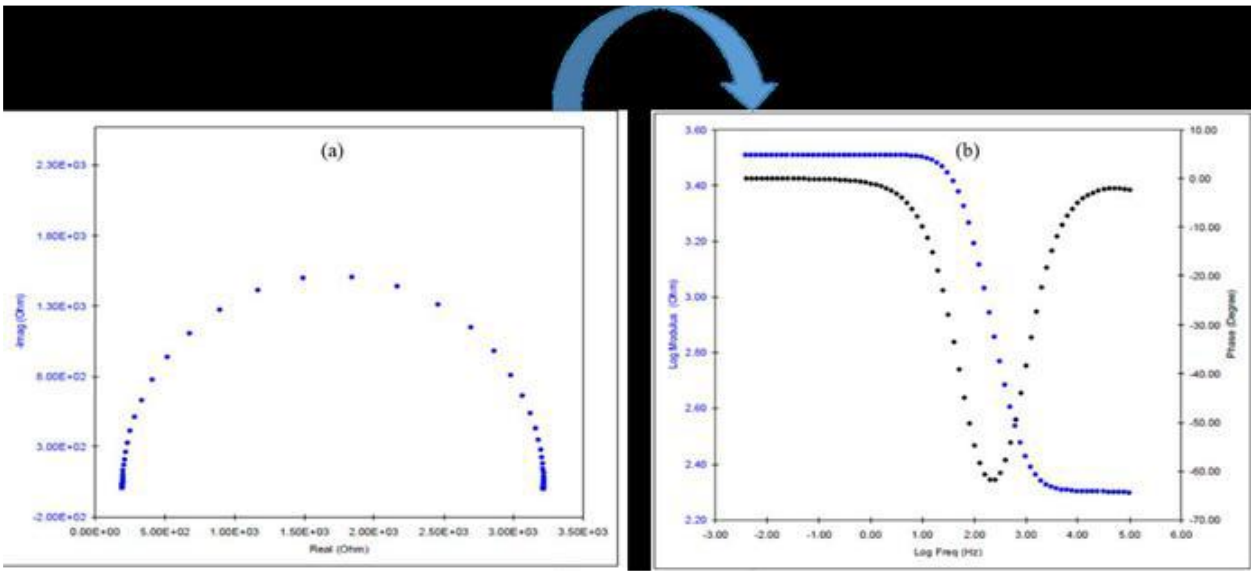


Figure III.24 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

III.2.2.3.2. Utilisation de schémas électriques équivalents

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

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

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;

- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern. [7]Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 3.6, appelé circuit de Randles généralisé.

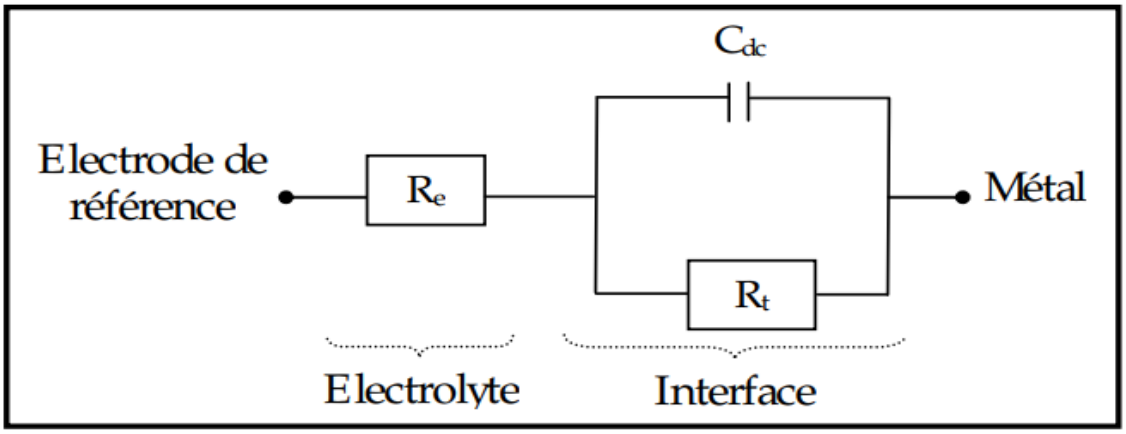


Figure III.25 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

(Cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (Rt), ainsi que la résistance de l'électrolyte (Re) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que Cdc et Rt sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure III.7.

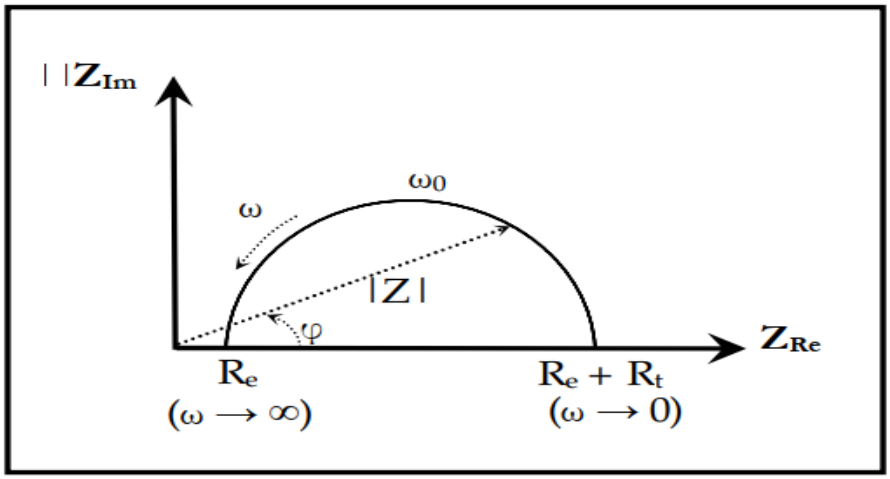


Figure III.26 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).

La flèche indique le sens des fréquences croissantes Pour les valeurs ω = 0 et ω = ∞, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de Rt et de Re. La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation : ***Cdc*** **=1/ ω 0*Rt,*** avec $\omega_O = 2\pi f_O$; f_O étant la fréquence pour laquelle **-Zim** atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

III.2.2.3.3. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

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

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur le substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplanie, pouvant présenter un déphasage α par rapport à l'axe des réels **(figure III.8).**

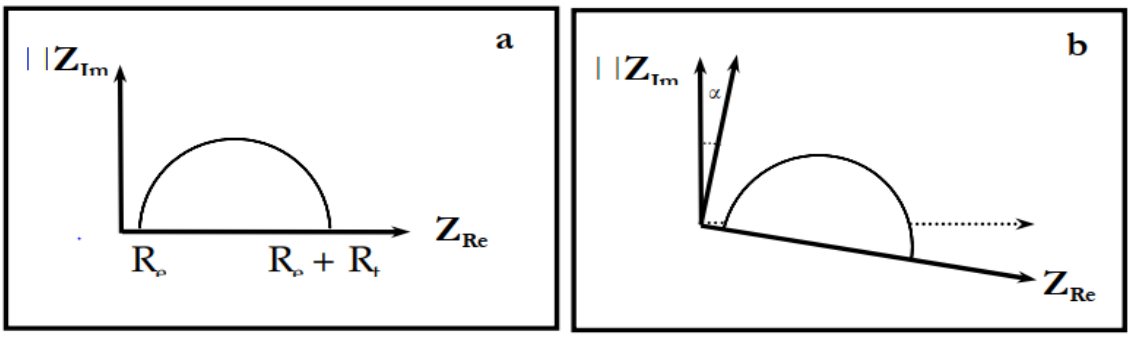


Figure III.27 : Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist : a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Le déphasage α, est attribué, dans la majorité des travaux, à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [7]C'est par un élément à phase constante CPE (Q) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

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

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est donnée par la figure 3.9. Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (Q), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (Re), et de l'impédance faradique (ZF) qui est composée d'un ou plusieurs élément de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent par exemple, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion ZD (appelée impédance de Warburg en l'absence de convection). Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction.

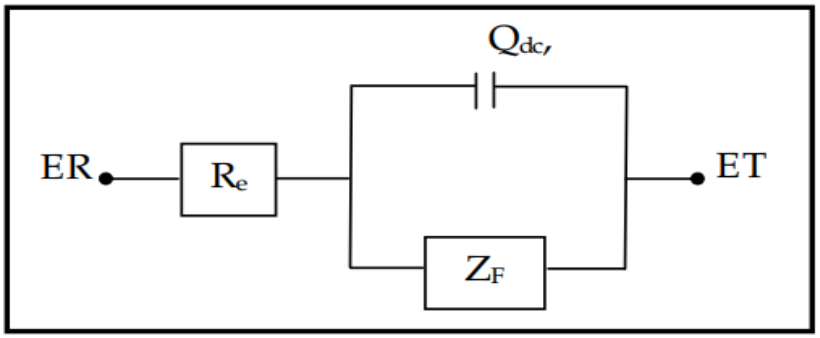


Figure III.28 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.

- L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation de la boucle capacitive, et donc une augmentation de Rt conjointement à une diminution de Cdc.

III.2.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieurs à celle des ondes radio-ultracourtes. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm-1. Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 mm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 mm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [8].

III.2.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)

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

III.2.6. La microscopie optique

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

III.2.7. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOFLER à gradient de température de 60 à 260°C, préalablement étalonné.

III.2.8. La Diffraction des rayons -X (DRX)

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

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

III.3. Conclusion

Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes /électrolyte dans le cadre de l'inhibition de la corrosion humide. Ces techniques permettent d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel libre de corrosion caractéristique de la modification de l'interface. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance,…) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de corrosion et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,…).

Chapitre IV

IV.1. Introduction

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

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

IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1.Composition chimique de l'acier

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

Tableau IV.3 : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier.

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

IV.2.2. Préparation de surface

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

IV. 2.3. Préparation des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% avec l'eau distillée. Dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 10-40-80-100ppm.

IV.2.4 Inhibiteur utilisé

L'inhibiteur employé dans notre étude est une molécule organique synthétisée sous forme de poudre de nomenclature 3, 4-dimethoxy phenyl thiosemicarbazone **et de formule chimique : $C_{10}H_{13}O_2N_3S$**

Le tableau ci-dessous résumant les principes caractéristiques de nos ligands :

Tableau IV.4 : Données analytique des ligands.

Composé	Formule brute	Rendement (%)	T_f (C°)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C(%)	**H(%)**	**N(%)**
DMTS	$C_{10}H_{13}O_2N_3S$	68	221	36.10 (35.40)	3.98 (3.60)	14.02 (13.77)

IV.3. Etude spectrale

La structure de composé synthétisé a été confirmée par l'étude spectrale. En **infra-rouge**, nous remarquons deux bandes vers **3400** et **3250 cm^{-1}** qui correspondent respectivement aux deux groupements **amine NH** et **NH_2**. La bande du groupement **imine C = N** apparait à **1550 cm^{-1}** et les doubles liaisons du cycle aromatique, on les trouve vers **1400 cm^{-1}**et une bande intense du groupement **C = S** à **1250 cm^{-1}**.

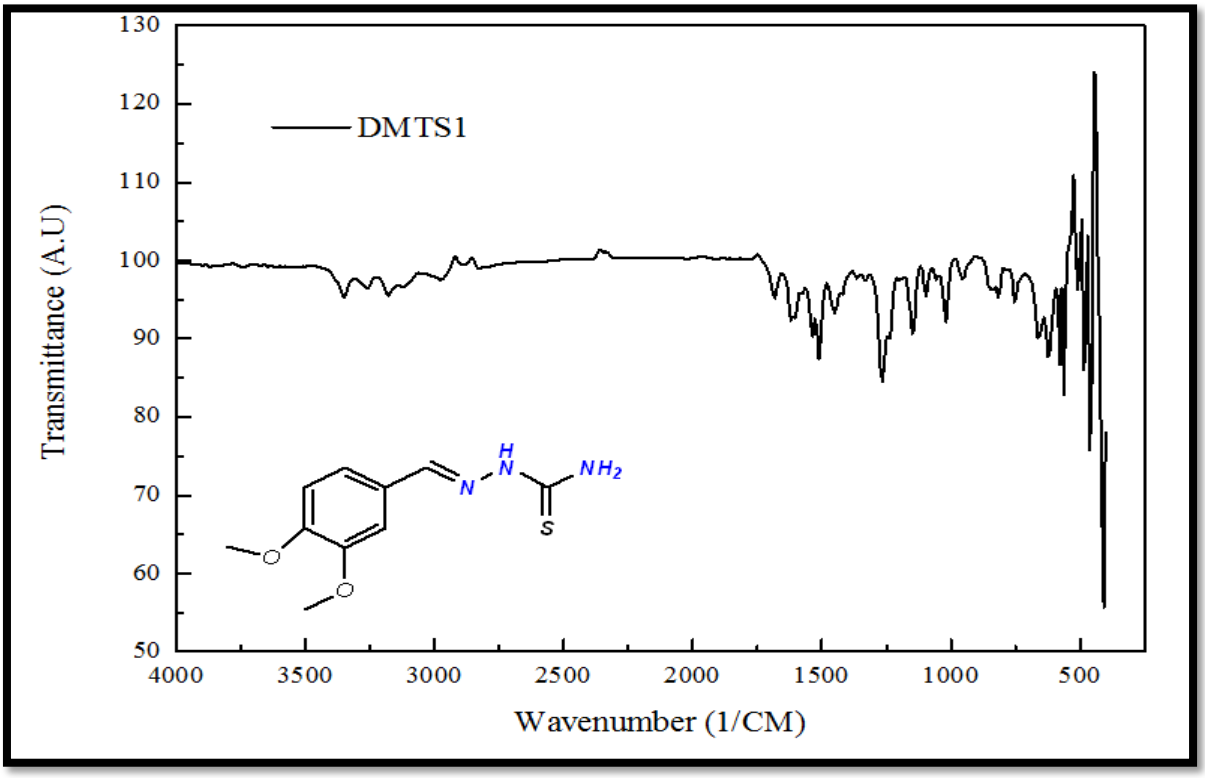


Figure IV.29 : Spectre IR du composé DMTS.

En **RMN du proton**, nous remarquons un singulet vers 11.7 ppm correspond au proton porté par l'azote, les deux protons portés par le deuxième **azote résonnent** sous forme de singlet vers 7.7 ppm, le proton porté par de carbone de la fonction imine apparait vers 8 ppm sous forme de singulet, les trois protons du cycle aromatique sortent entre 7 et 7.6 ppm et les 6 protons des deux groupements méthoxy apparait vers 3.8-3.9 ppm.

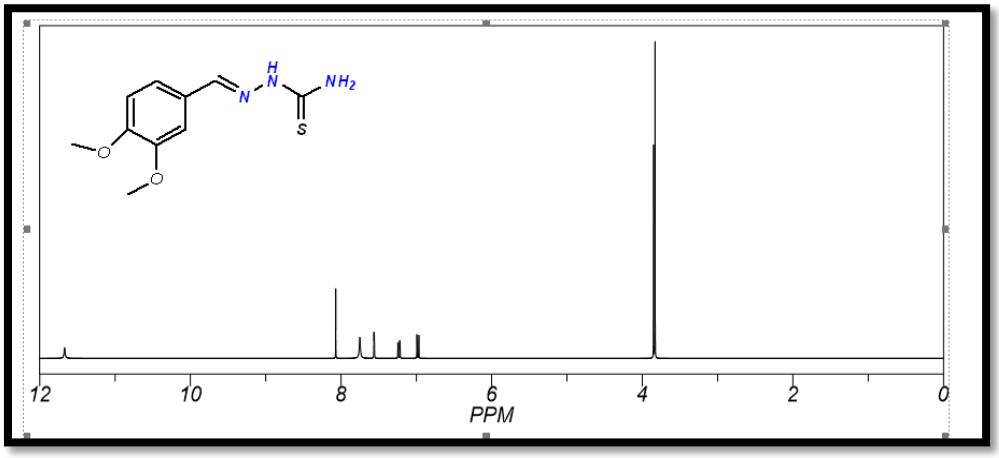


Figure IV.30 : Spectre RMN 1 H du composé DMTS.

IV.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

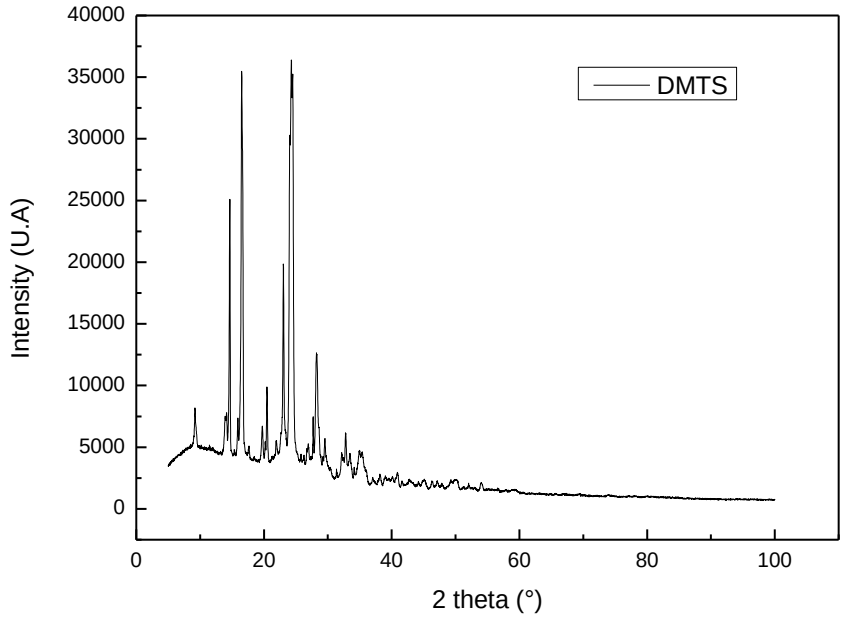


Figure IV.31 : Diagrammes DRX en poudre de FSC.

Il est clair d'après le diagramme DRX de notre composé, que ce matériau était sous forme cristalline **[3, 4]**.

IV.4. Mesures gravimétriques

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

Le **Tableau IV.3,** résumée les valeurs de perte de masse, La vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice sans et avec l'ajout **DMTS**.

Tableau IV.5 : La perte de masse, la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibition de corrosion, de l'acier dans une solution de HCl 1M avec et sans inhibiteur (DMTS) à différents concentration à 24 h à température ambiante.

C (ppm)	Δm (g)	W (g.cm^{-2}.h^{-1})	E (%)
HCl 1M	0.4266	$1.0063*10^{-2}$	/
10 ppm	0,3890	$9.1766*10^{-3}$	61.78
40 ppm	0,1630	$3.8452*10^{-3}$	88.08
80 ppm	0,0111	$2.6185*10^{-4}$	97.03
100 ppm	0.0079	$1.8636*10^{-4}$	98.14

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

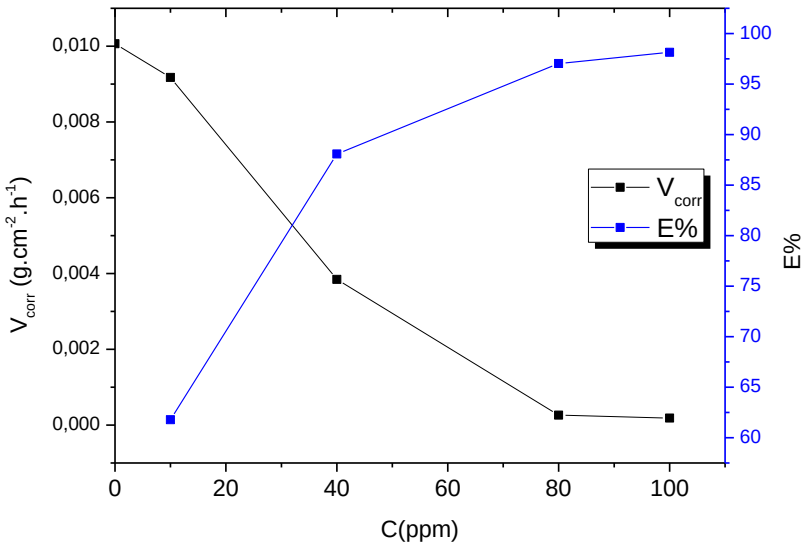


Figure IV.32 : L'évolution de l'efficacité et la vitesse de corrosion inhibitrice de l'acier XC38 en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.

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

IV.5. Influence de la température

IV.5.1. Une durée d'immersion 1h

Pour cette première partie nous avons retenu une durée d'immersion d'une heure (1h) dans le milieu HCl 1M pour les températures : 30-40-50°C dans la limite d'utilisation des équipements de mesure. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.4, IV.5, IV.6.

Tableau IV.6 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=30°C.

C (ppm)	Δm (g)	W (g.cm^{-2}.h^{-1})	E (%)
HCl 1M	0.1124	0.06363	/
10 ppm	0.0426	0.02411	60.10
40 ppm	0.0227	0.01285	79.80
80 ppm	0,0087	0.00492	92.25
100 ppm	0.0047	0.00266	96.28

Tableau IV.7 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=40°C.

C (ppm)	Δm (g)	W (g.cm^{-2}.h^{-1})	E (%)
HCl 1M	0.0202	0.01143	/
10 ppm	0.0362	0.02049	35
40 ppm	0.0245	0.01387	58
80 ppm	0,0125	0.01081	69.61
100 ppm	0.0091	0.00707	79

Tableau IV.8 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M temps : 1h à T=50°C.

C(ppm)	Δm(g)	W (g.cm^{-2}.h^{-1})	E (%)
HCl 1M	0.0794	0.04495	/
10 ppm	0.01219	0.06901	29
40 ppm	0.0868	0.04914	53.52
80 ppm	0,0549	0.03108	63
100 ppm	0.0292	0.01653	70

Les résultats des tableaux précédents sont rapportés sous forme des graphiques (figure VI.5, IV.6).

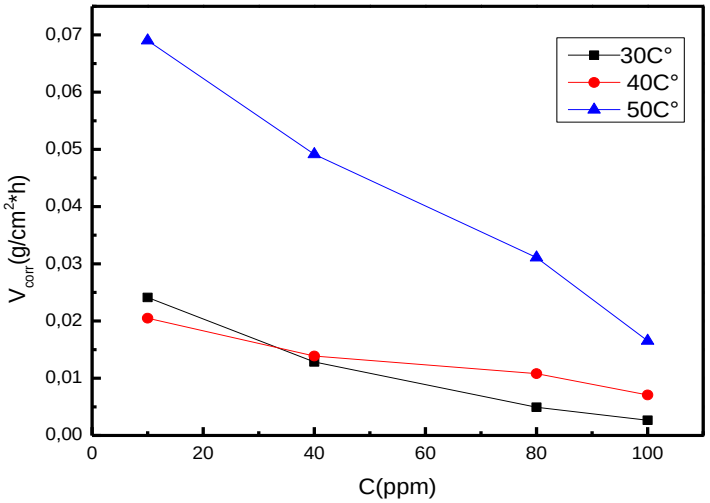


Figure IV.33 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M pour temps 1h.

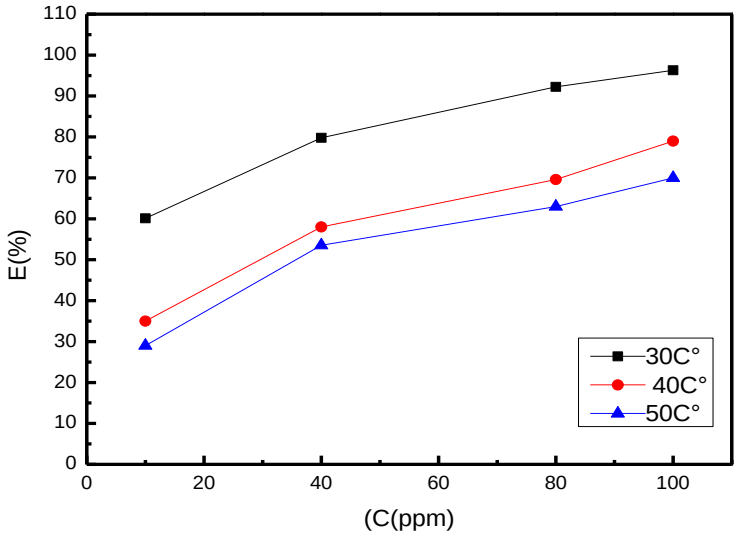


Figure IV.34 : Effet de température sur l'efficacité de l'acier XC38 dans HCl 1M *pour un temps 1h.*

L'évolution globale des paramètres électrochimiques est similaire pour toutes les concentrations en fonction des la température. C'est –à-dire pour toutes les températures étudiées l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration. En revanche, pour ma même concentration cette efficacité est fortement affectée par la modification de la température du milieu. Cela peut être expliqué par le fait en augmentant la température en défavorisant d'interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal.

IV.5.2. Une durée d'immersion 2h

En retenant les mêmes conditions précédentes et en modifiant la durée d'immersion à 2h, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.7, IV.8, IV.9

Tableau IV.9 : Influence de température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à T : 30°C.

C (ppm)	Δm (g)	W ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)	E (%)
HCl 1M	0,0794		/
10 ppm	0,01219	0,01845	19
40 ppm	0,0868	0,01324	50,1
80 ppm	0,0549	0,00455	58
100 ppm	0,0292	0,00345	68,5

Tableau 10 Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à T : 40°C.

C(ppm)	Δm(g)	W ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)	E(%)
HCl 1M	0,19060	0,02193	/
10 ppm	0,12240	0,03464	18
40 ppm	0,09410	0,02663	49,5
80 ppm	0,03590	0,01016	54
100 ppm	0,02050	0,00580	63

Tableau IV.11 : Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans un milieu HCl 1M 2h à T : 50°C.

C(ppm)	Δm(g)	W (g.cm^{-2}.h^{-1})	E (%)
HCl 1M	0,3554	0,11606	/
10 ppm	1,8409	0,11080	16
40 ppm	1,5298	0,09633	45
80 ppm	0,9158	0,07462	51
100 ppm	0,5298	0,03464	61,5

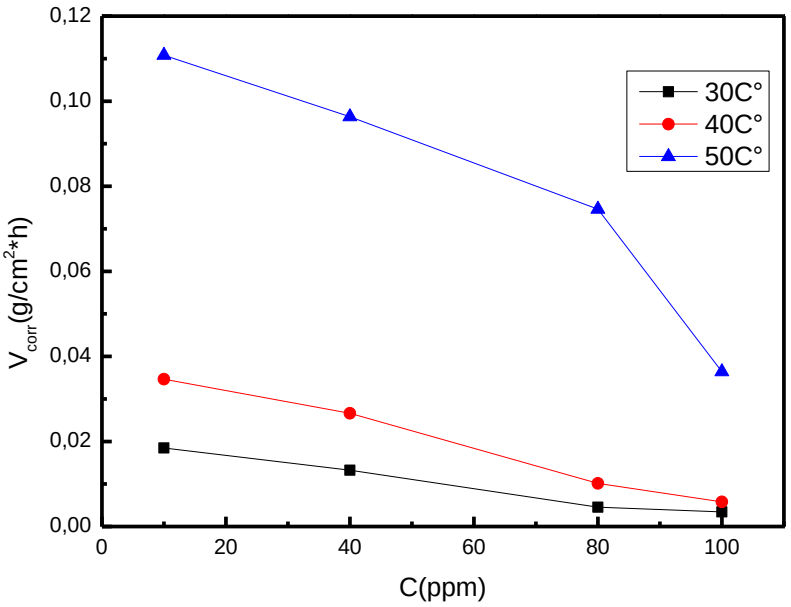


Figure IV.35 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans un HCL 1M pour un temps 2 h.

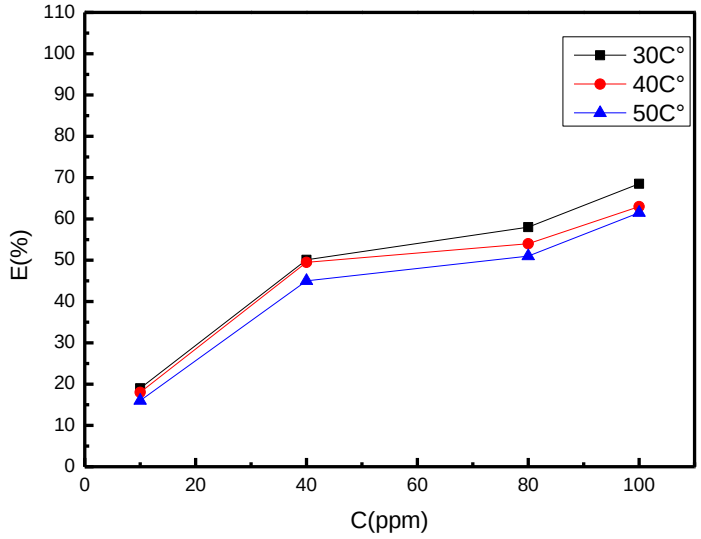


Figure IV.36 : Effet de la température sur l'efficacité de l'acier XC38 dans HCl 1M pour un temps 2h.

L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour une durée d'une heure. Tandis que, l'augmentation de la durée d'immersion affecte d'une manière significative l'efficacité diminue de 70 à 61% environ pour une durée d'immersion de 2h. Cela peut être expliqué par l'instabilité en fonction du temps de la couche formé par l'inhibiteur sur la surface du métal.

IV.6. Les mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique : Une électrode de référence (Ag/AgCl) pour les mesures de potentiel. Une électrode auxiliaire en platine servant à la fermeture du circuit électrique et une électrode de travail à base de l'acier XC38.

IV.6.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion. Ils fournissent des informations thermodynamiques qualitative [5].

La figure IV.8. présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert du l'acier (E_{corr}) durant 45 min d'immersion pour différentes concentration en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparé à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

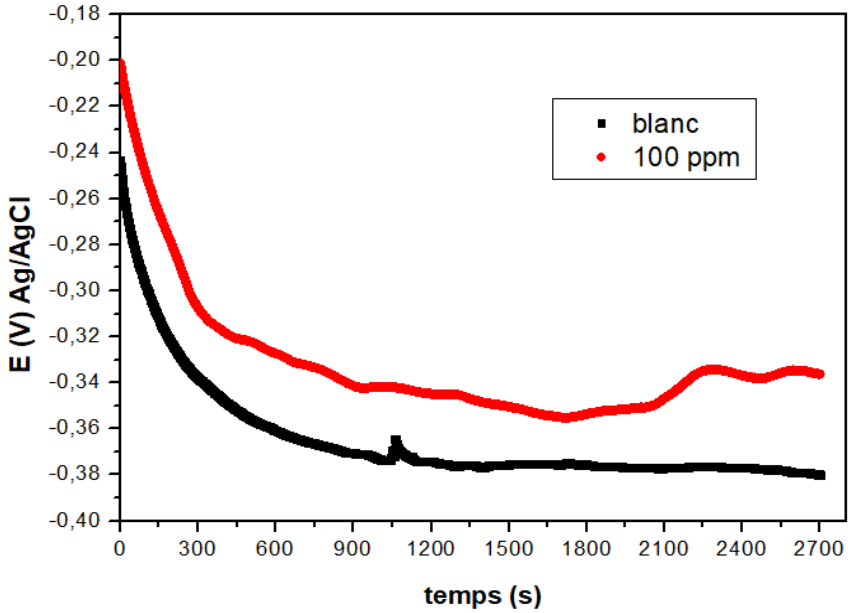


Figure IV.37 : L'évolution du potentiel on fonction du temps.

D'après (la Figure. IV.9.) nous observons que sans l'ajout d'inhibiteur DMTS**,** le potentiel libre de corrosion débute à – 240 mV et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de –380 mV. Ceci est traduit par une dissolution du métal, qui rend par la suite le potentiel tend vers des valeurs moins nobles jusqu'à une stabilité relative qui due probablement à la formation de dépôt de corrosion à la surface se comportant comme une couche protectrice. Avec l'ajout de DMTS de 100 ppm , le potentiel de corrosion de l'acier XC38 dans la solution 10 ppm devient – 340 mV suite à une formation d'un film inhibiteur à la surface de l'acier.

IV.6.2. Les courbes de polarisation

En l'absence et en présence de l'inhibiteur DMTS, à différentes concentration, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la Figure IV.9

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

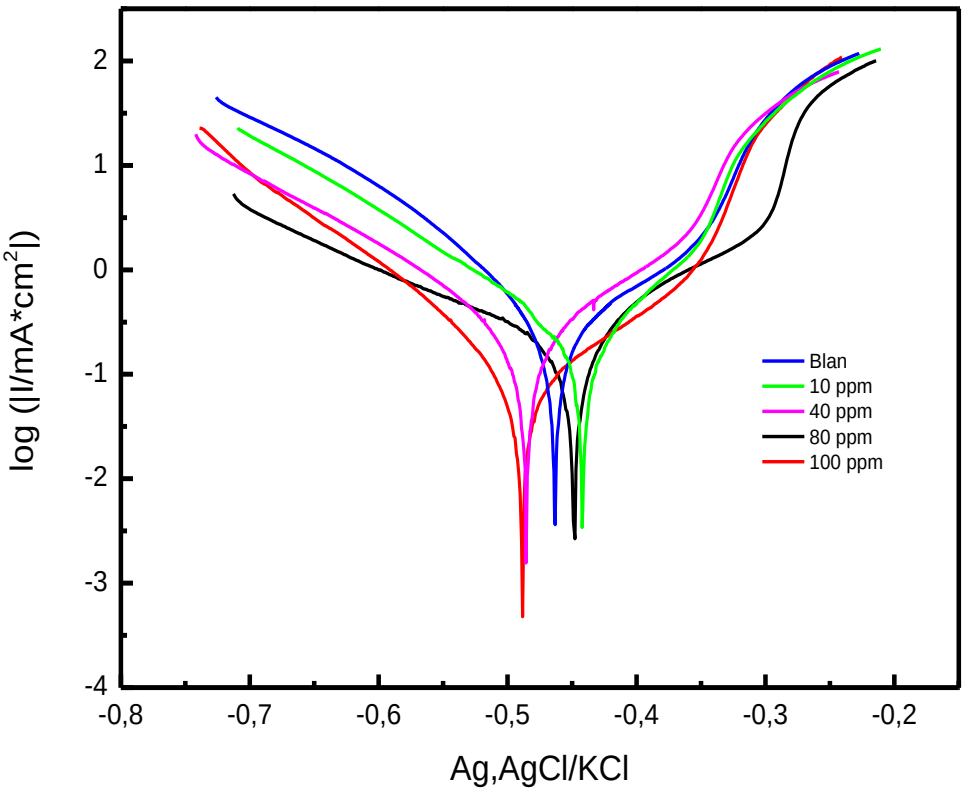


Figure IV.38 : Les courbes de polarisation pour l'acier dans l'HCl 1 M, sans

Le potentiel de corrosion (I_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les résistances de polarisation, les vitesses de corrosion, les paramètres cinétiques de corrosion (B_a, B_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel et l'efficacité inhibitrice (E%) détermination à partir des courbes de polarisation sont données le Tableau **IV.8**

L'efficacité inhibitrice E(%) est donne par équation

$$E\% = (I_0 - I_{inh}/I_0) * 100 \qquad \text{(IV.3)}$$

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

Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M à différent concentration d'inhibiteur DMTS.

C (ppm)	I_{corr}(mA)	E_{corr} (mV)	B_a (mv/des)	B_c (mv/des)	Rp(Ω)	EI%
HCl (Blanc)	80,727	-462,873	66,8	76,9	179	-
10ppm	51,500	-450	51,7	84,9	202	36,2
40ppm	32,764	-462,823	36,6	39,6	179	59
80ppm	137,263	-441	68,3	108,5	124	70,03
100ppm	11,656	-443,211	51,7	84,9	1084	85,56

Les paramètres de corrosion déduits des courbes de polarisation après une heure d'immersion dans HCl 1M sont présentés dans le tableau IV.10. Les résultats montrent que l'ajout de l'inhibiteur affecte la valeur de la densité du courant de corrosion. En effet l'efficacité inhibitrice augmentée significativement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cependant, le potentiel de corrosion fluctué autour de la même valeur ce qui confirme une action mixte de l'inhibiteur.

IV.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimie

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

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

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

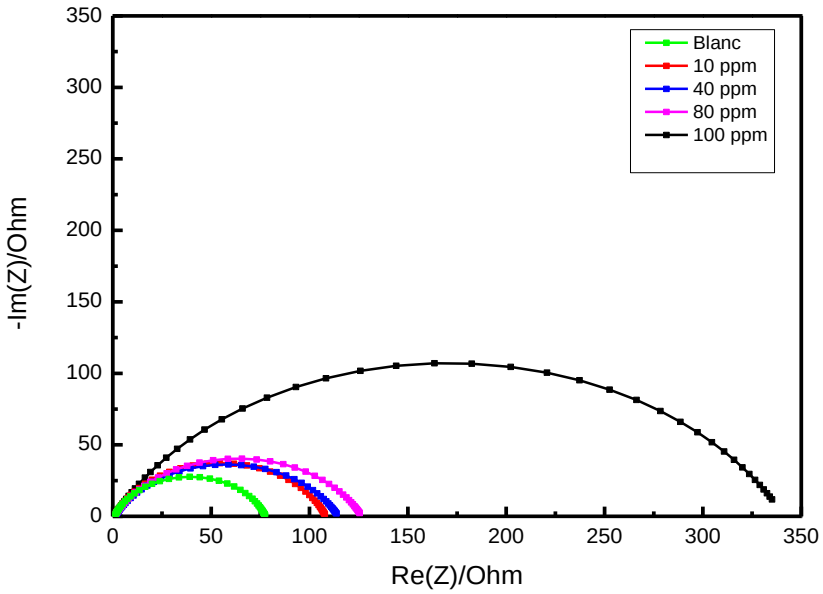


Figure IV.39 : Diagramme de Nyquist de l'acier de carbone XC38 dans un HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations.

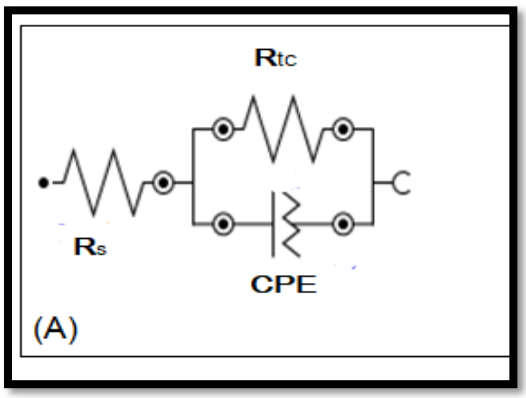


Figure IV.40 : Circuit électrique équivalent

Le CPE caractérise un condensateur idéal n =1. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1 [4].

Les valeurs des paramètres électrochimique déduites à partir de simulation des spectres d'impédance sans et avec l'ajout de différentes concentrations sont réunies dans le tableau VI.10

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

$$E(\%) = ((Rtc_{inh} - Rtc_0) / Rtc_{inh}) *100 \quad (IV.4)$$

Tableau IV.13 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone XC38 dans un HCl 1M contenant différentes concentration d'inhibiteur DMTS.

C (ppm)	R_S (ohm.cm^2)	R_{tc} (ohm.cm^2)	CPE (µF.cm^{-2})	E%
Blanc	0,4797	29,66	$0,604*10^{-3}$	/
10 ppm	0,8130	74,35	$1,087*10^{-3}$	60,10
40 ppm	1,1510	80,16	$1,172*10^{-3}$	62,99
80 ppm	0,7910	125,9	$0,868*10^{-3}$	76,44
100 ppm	0,7910	129,6	$0,966*10^{-3}$	77,11

Les résultats déduits de modélisation des spectres d'impédance électrochimique est notamment la résistance de transfert de charge R_{tc} montrent une augmentation de cette dernière au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augment. Par conséquent une amélioration importante du comportement vis-à-vis de la corrosion qui est traduit par une augmentation de l'efficacité (figure IV.12).

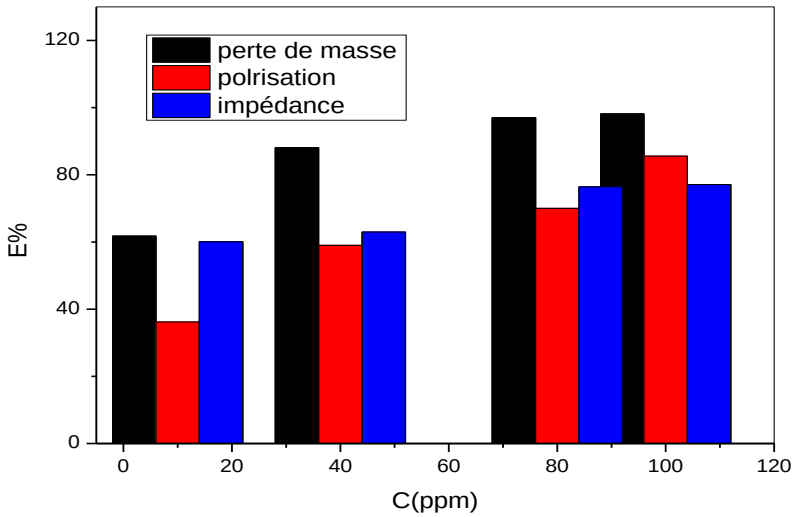


Figure IV.41 : La variation de l'efficacité inhibitrice DMTS en fonction de sa concentration obtenue par les trois méthodes.

Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont en bonnes concordances (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance).

IV.8. Caractérisation par le microscope optique (OM)

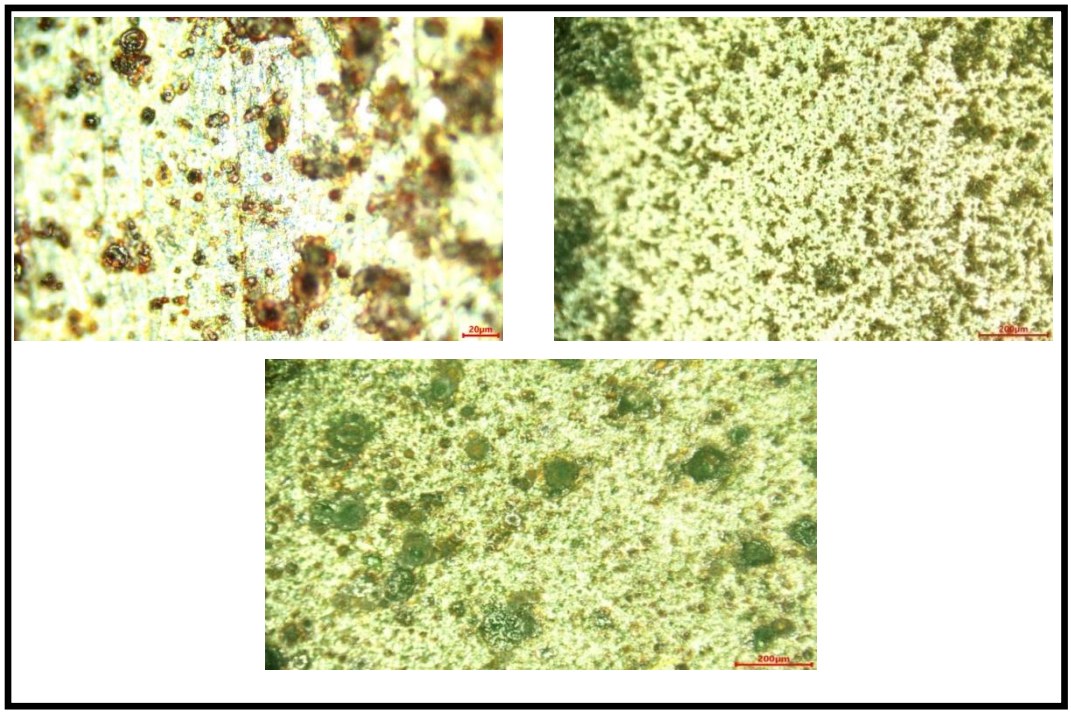


Figure IV.42 : La morphologie de l'acier XC38 par le MO avec et sans inhibiteur.

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

IV.9. La caractérisation par le MEB

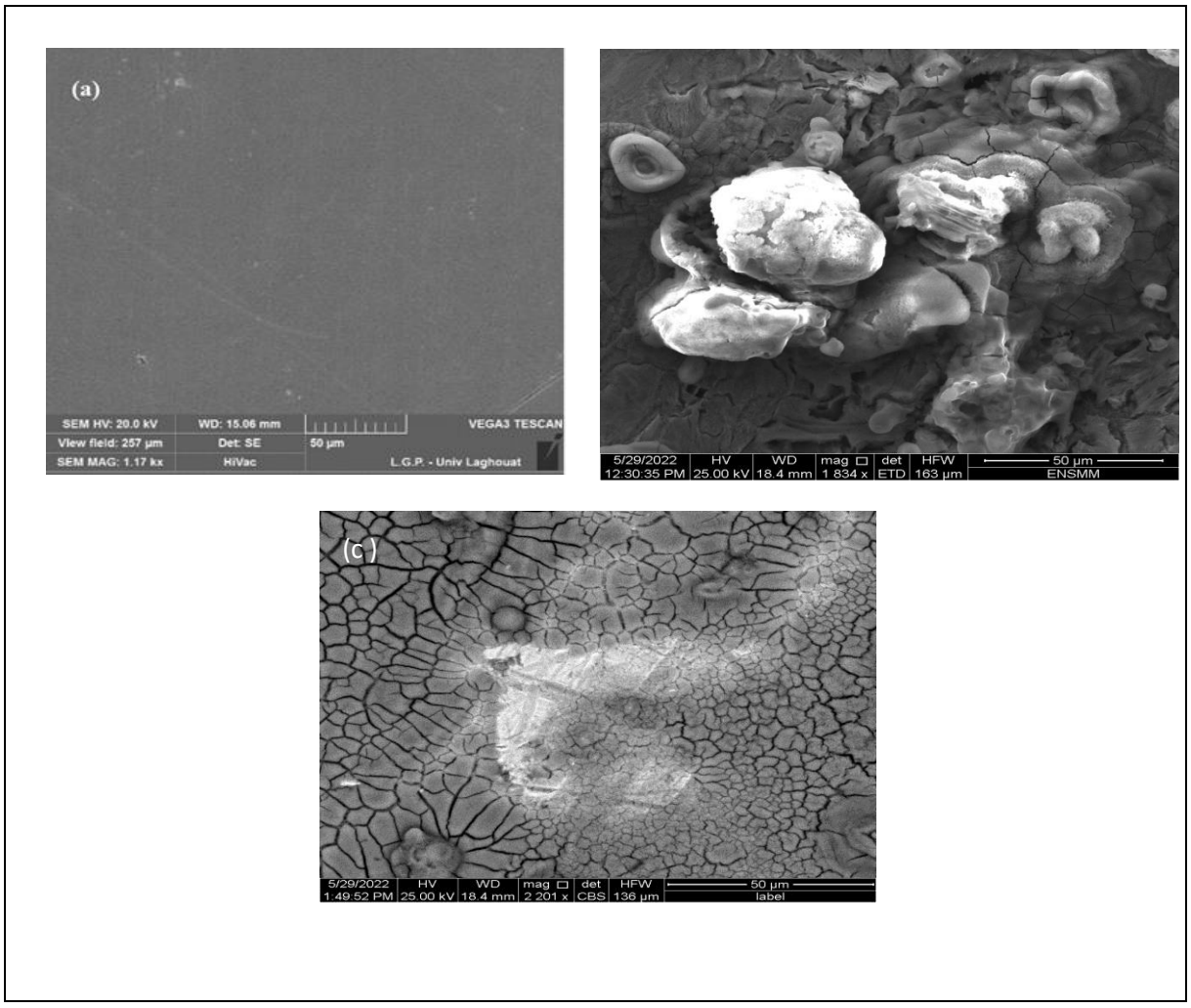


Figure IV.43 : Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) l'acier avant immersion l'acier après 72h d'immersion,(c) l'acier après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur,

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 72 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (figure III.16 (b)) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion généralisé sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones endommagées correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

La figure VI.15 (c), montre une surface lisse en présence de l'acide DMTS dans la solution HCl 1M. Par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur nous pouvons conclure que la surface de l'acier est presque exempte de corrosion en présence de l'inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'une couche adsorbée d'acide DHATSC sur la surface de l'acier. Ces observations

montrent que notre inhibiteur empêche la corrosion de l'acier XC38en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

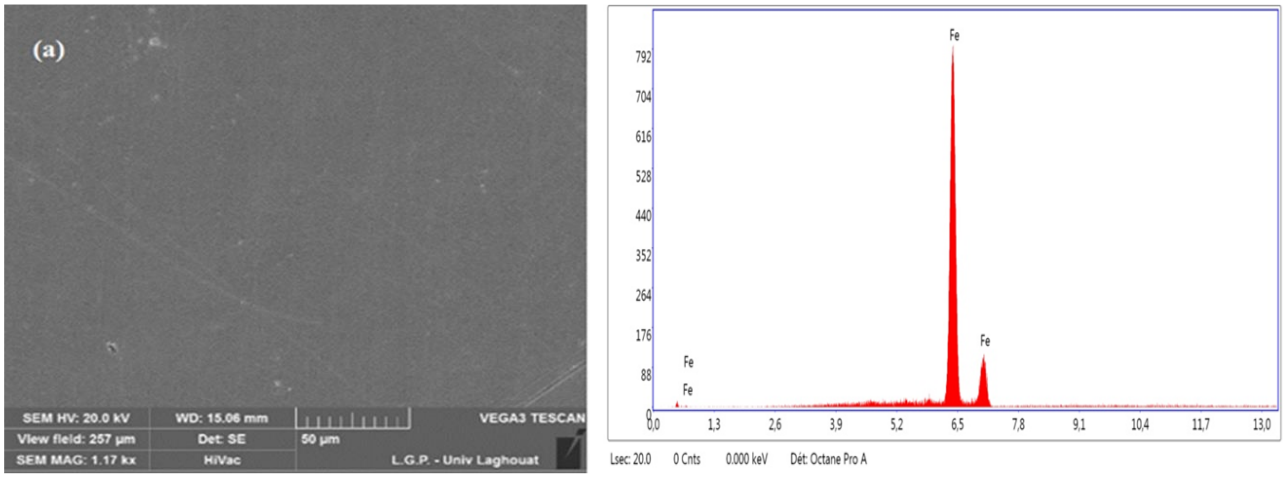


Figure IV.44 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion.

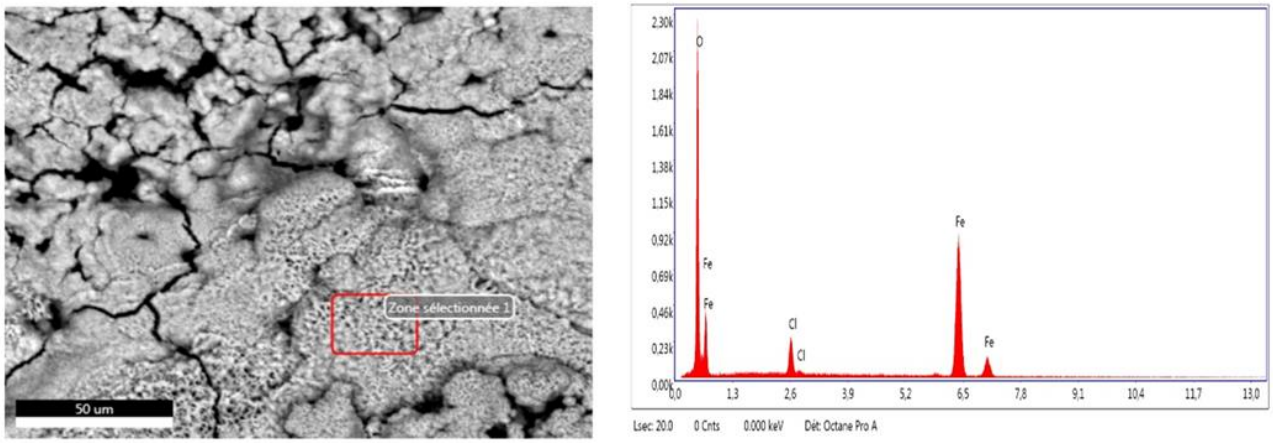


Figure IV.45 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (b) l'acier après72hd'immersion dans un HCl.

La figure IV.17 (a), présente, les spectres EDX réalisé sur la surface de l'acierXC38 avant l'immersion, les figure III.17 (b) et (c) sont réalisés après 72heures d'immersion dans l'HCL et dans le system (DMTS + HCl 1M) à 25 °C respectivement. La comparaison des spectres montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M, comme en témoigne, l'apparition du pic d'oxygène sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. On remarque également, après 72 heures d'immersion, la présence du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément sur la surface.

La figure IV.17 (c) montre les spectres EDX général réalisé sur la surface de l'acier C38 après 72heures d'immersion dans une solution contenant HCl 1M + 200 pmm de l'acide DMTS avec la présence des pics d'azote et de soufre.

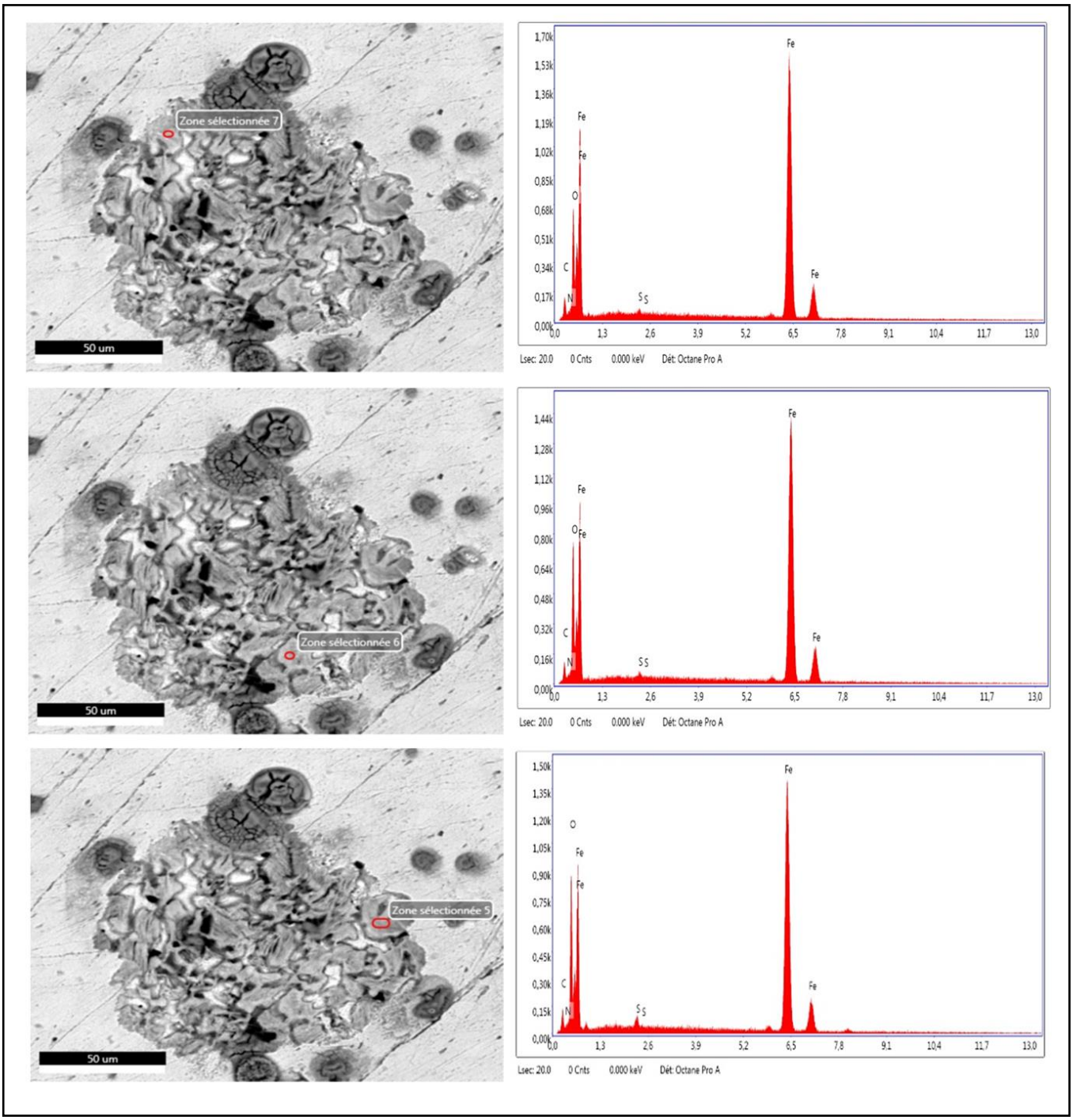


Figure IV.46 : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (c) l'acier après72himmersion en présence 200ppm d'inhibiteur DMTS.

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

expliqué par les chemins d'infiltration à travers le film formé qui sont très minces (quelques micromètres).

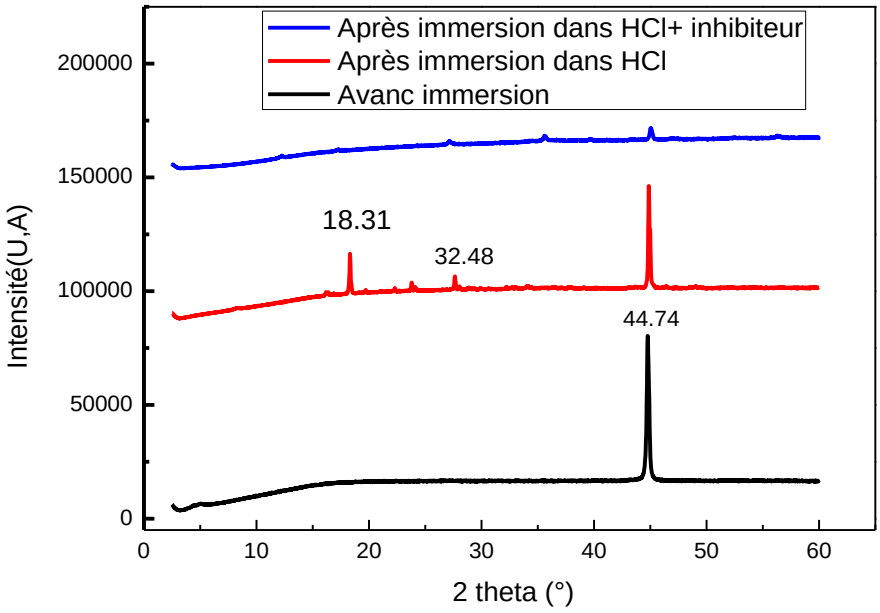


Figure IV.47 : Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence 200 ppm d'inhibiteur.

IV.10. Analyse par diffraction des rayons X

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

Le diffractogramme obtenu pour la surface du métal après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en l'absence et en présence d'inhibiteurs est montré dans la figure IV. 19. L'échantillon d'acier XC38 s'est corrodé dans la solution acide (sans inhibiteurs), ce qui a conduit au développement des oxydes de fer tels que Fe_3O_4, Fe_2O_3 et FeOOH ils sont apparus à 2θ =18.31° et 32.48° [44, 45].

Le spectre DRX de l'acier au carbone immergé dans une solution HCl à 1M contenant de l'inhibiteur (200 ppm), présente un seul pic à 2θ = 45.52°, qui est typique du fer [25, 46]. L'absence de pics d'oxyde de fer s'explique par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC38, entraînant la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [27, 47, 48].

IV.10. Etude DFT

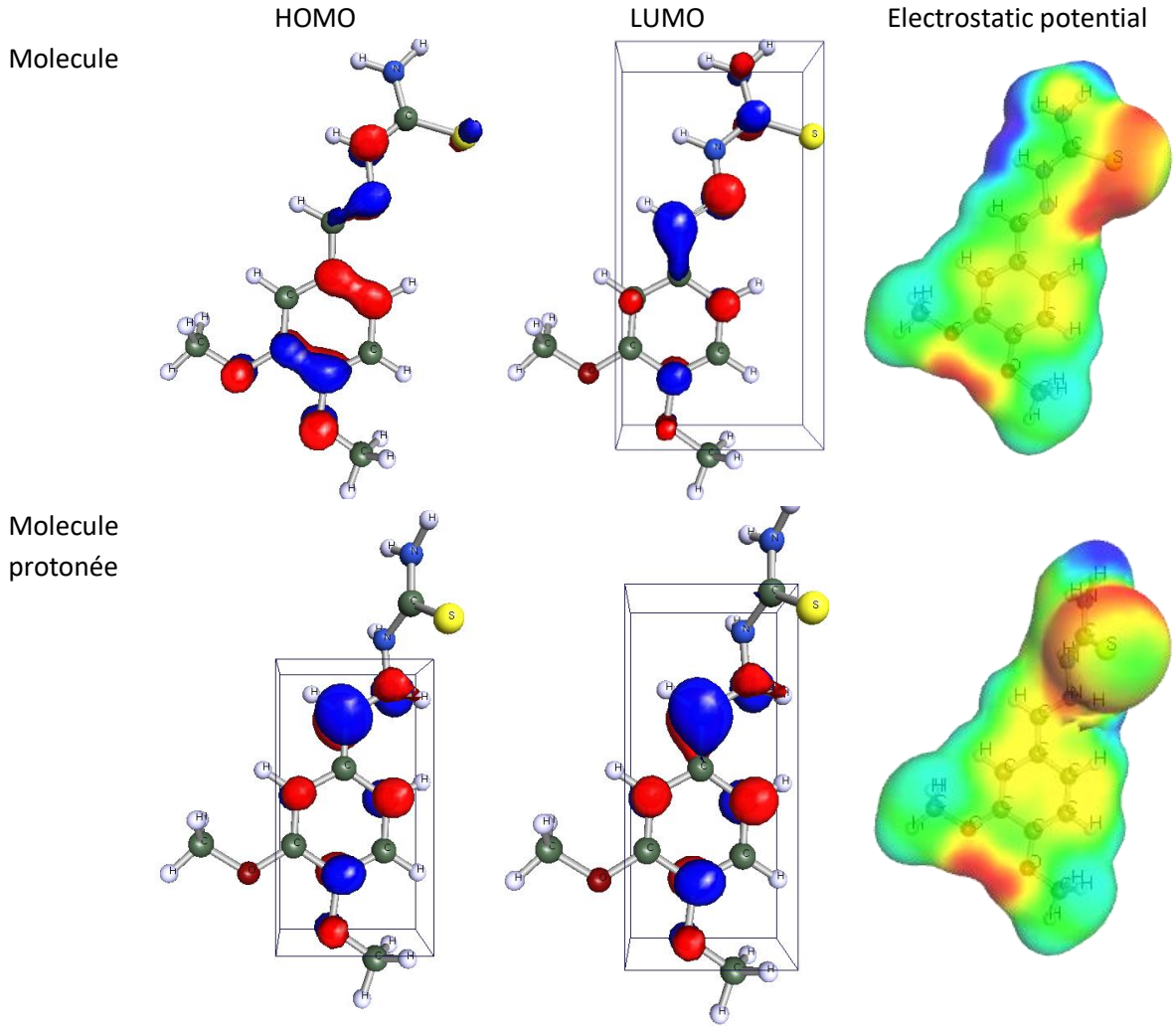


Figure IV.48 : Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales de la moléculaire étudiée

Tableau IV.14 : valeur calculées de descripteurs de réactivité de la molécule étudiée par la métodes B3LYP/ 6-31G (d.p)

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	GAP(ev)	X	H	ω	ΔNmax
Mol	-5.072	-2.438	2.634	3.755	1.317	5.353	2.851
Mol_prot	-5.829	-1.225	4.604	3.527	2.302	2.701	1.532

IV.11. Electron localization function (ELF)

Molecule Molecule protonée

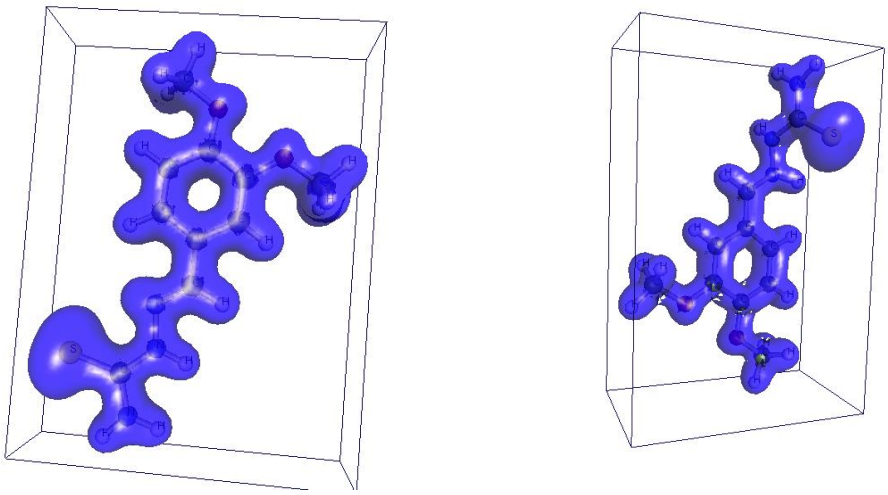
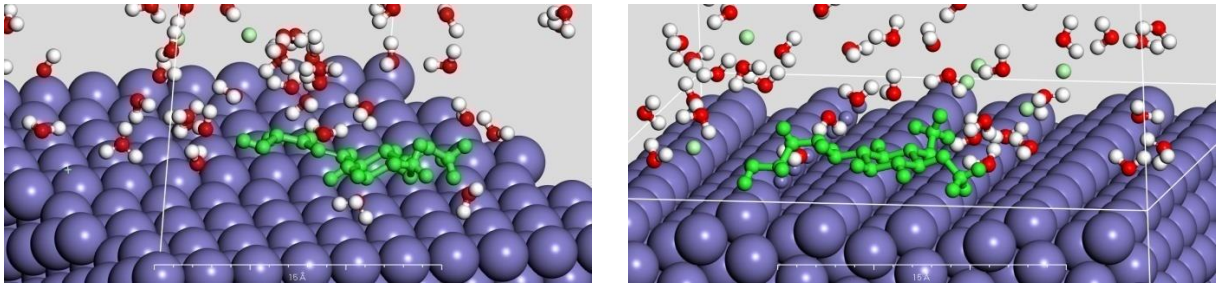


Figure IV.49 : Structure moléculaire discripteur optimizé

IV.12. Monte Carlo

Tableau IV.15 : Sorties MCS et descripteurs pour la configuration d'adsorption la plus basse pour le Système Fe/ Inhibiteur (1)/eau (50)/HCl (x) (Toutes les valeurs en KcaL/mol)

Aqueous solution								
	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformationenergy	dEad/dNi			
					H_2O	Mol		
Mol	-7.88	-1425.30	-29.00	-1396.30	-10.13	-193.11		
Mol prot	-5.51	-1441.75	-32.10	-1409.65	-10.87	-206.81		
Acidicaqueous solution								
	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformationenergy	dEad/dNi			
					H_2O	Mol	Cl-	H_30+
Mol	-13.55	-1728.24	-40.81	-1687.43	-10.23	-186.18	-0.27	-28.47
Mol prot	-16.73	-1750.25	-44.64	-1705.61	-9.92	-208.00	-28.12	-1.42



Molecule Molecule protonée

Figure IV.50 : Adsorption de FSC sur la surface de l'acier montrée à partir de la vue latérale du plan clivé

Conclusion générale

Conclusion générale

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

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

• L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à l'obtention d'une efficacité moyenne de 98.14% à 100 ppm (25°c).

• L'efficacité inhibitrice diminue avec la température (30°C, 40°C, 50°C).

• Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de l'épaisseur de film formé lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.

• Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont en bonnes concordances (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance) et montrent que DMTS a un pouvoir inhibiteur.

•Le tracé des courbes de polarisations relatives à la dissolution d'un acier au carbone XC38 a montré que le mode d'action électrochimique est mixte.

Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants :

- L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion de ces composés sur d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium dans différents milieux agressifs.

- L'étude des techniques de caractérisation (IR, DRX, MEB, MO, DFT).

Référence bibliographique

Référence bibliographique

Introduction

[1] Mourya P, Banerjee S, Singh MM. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor. Corrosion Science 2014;85:352–63. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.036.

[2] Douadi K, Chafaa S, Douadi T, Al-Noaimi M, Kaabi I. Azoimine quinoline derivatives: Synthesis, classical and electrochemical evaluation of antioxidant, anti-inflammatory, antimicrobial activities and the DNA / BSA binding. Journal of Molecular Structure 2020;1217:128305. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128305.

[3] Al-Sabagh AM, Nasser NM, Farag AA, Migahed MA, Eissa AM, Mahmoud T. Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods. Egyptian Journal of Petroleum 2013;22:101–116.

[4] Abd El Haleem SM, Abd El Wanees S, Abd El Aal EE, Farouk A. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. Corrosion Science 2013;68:1–13. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.021.

[5] Doner A. EA sahin, G. Kardas, and O. Serindag," Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium,". Corrosion Science 2013;66:278–284.

Chapitre 1

[1] AFNOR « Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition » NF EN ISO 8044, Paris AFNOR 2000.

[2] NOBELPUJOL LESUEUR, Véronique, Etude du mécanisme d'action du monofluoro, Université de pierre et marie curie, genies des procédé haute technologie, P22.

[3] D.Nadir, R .Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition : 1.03.4278.2004.

Référence bibliographique

[4] ROUIBAH Karima. Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle. Mémoire de magister, 2003.

[5] J. BERNARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT. Métallurgie générale, partie corrosion, Edit Masson, 1969.

[6] FETAISSA Ines. Etude de l'effet d'addition de produit naturel sur la corrosion du cuivre dans un milieu aqueux agressif. Université du 20 Aout -1955-SKIKDA, Génie chimique, 2014/2015.

[7] ZANASNI choukria. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymeres à base du poly 4(Vinylpyridine), mémoire de master en chimie, Université ABOU-BAKR BELKAID-TLEMCEN, Chimie macromoléculaire, 2013.

[8] ANDISIO Sylvain. Multimédia de la corrosion, 2eme édition, INSA de Lyon.

[9-10] MAZHOUD Bilel. Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, électrochimie, 2011.

[11] MELIAN.I. Corrosion materials Handbook, 2eme édition, Noyes Data Corps, 1971.

[12] S. Kherraf, Mémoire de Magister « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs » Université de Skikda, 2008.

[13] A. Habchi, Mémoire master académique, « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H_2SO_4 20% », Université Merbah Ouargla, 2013.

[14] A. Oulabbas, Mémoire de Magister « nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », Université de Souk-Ahras, 2012-2013.

[15] MELLAN.I. Corrosion Resistant materials Handbook, 2eme edition,Noyes Data Corp, 1971.

[16] B. M. Abdo El-Khair, O.R. Khalifa, I.A. Abdel-hamid et A.Azzam. Corros, Prev, and control, 1987.

[17] M. Fontana. Corrosion Engineering. International Edition, New York ;(1987).

[18] Gerard Bernanger, Henri Mazillé. Mécanisme et ingénierie des matériaux corrosion des métaux et alliages mécanisme et phénomènes. LAVOISIER 11 , rue La voisier 75008 Paris, 2002.

[19-20] DIETER Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux , presse polytechniques et Universitaires romandes 1993.

[21] C. Manfredi, J.L. Otegui, Failures by SCC in buried pipelines, Engineering Failure Analysis (2002), ELSIVIER, 2002.

[22] J. Barralis et G. Maeder, précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5eme édition Nathan 1990.

[23] S. BRIOUA, Etude du comportement de l'acier au carbone X52 par la mesure de la résistance de polarisation « influence des paramètres expérimentaux », Mémoire de magister, Université de Skikda (2003).

[24] AFNOR, Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions, NF EN ISO8044, paris : AFNOR, 2000.

[25] Matériaux Métalliques-Phénomènes de Corrosion, 3ièm partie « aspects électrochimiques de la corrosion ».

[26] Chimie des matériaux « Phénomènes de corrosion ».

[27] Sandrine PAYAN, Comportement à la corrosionn galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'alliage d'alluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de doctorat, L4UNIVERSITE BORDEAUX, 2001.

[28] Bernard TREMILLONet Géard DURAND, Electrochimie lois régissant les processus, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 1604.

Chapitre II

[1]:L. Garvverick. Corrosion in the petrochimique Industry,ASM International, 1994.

[2]:J.Ishwara Bhat .et all. Inhibition Effect of Miconazole Nitrate on the corrosion of Mikd steel in Hydrochloric Acid Medicum,Gerd-Uwe flechsig,vol 2011,2011.

[3]D,Veillon .La liaison couche-trou, Edition TECHNIP,2001.

[4]S.Audiso, et all. Anticorrosion et durebilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels PPUR Presses polytechni-ques, 2010.

[5]C.Fiaud Inhibiteur de corrosion, M 160.paris, Technique de l'Ingénieur 2000.

Référence bibliographique

[6]J,Ledion. Inhibiteur de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, COR 1000, Edition Technique de l'Ingénieur, paris 2013.

[7]K.Rahmouni , thèse de doctorat, Université Piene et Marie CURIE. Paris VI. Déc. (2005).

[8]H.Messoud, «nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélations entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale», Mémoire de magister, Université 20 Août 1955 Skikda, Algérie, (2014).

[9]M.Scondo,Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in Sulphate solution, corrosion Science2007.

[10,11]D.Landolt «corrosion et chimie de surface des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).

[12]C.FIAUD, «Inhibiteur de corrosion »Université Piene 8 maie curie,(2006).

[13]S.Audision, G.Béranger.F.Denien, manuel de traitement des eaux d'injection, PPUR Presses polytechniques,(1973).

[14]D.Landolt .corrosion and surface chemistry of Metals, CRC Press,2007.

[15]A. Philip, P.E.schweitzer.corrosion of Linings coatings: cathodic and Inhibition protection and corrosion Monitoring, CRC press.2006.

[16]M.A.Kell and,Production Chemicals for the oil and Gas Industry, Second Edition, CRC Press.2014.

[17]N.Branko.Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier.2015.

[18]F. M Ansfeld,et all.Inhibition in Neutral ,Aerated Media.Journal of Electrochemical Society.vol 1985.

[19]M.Francis .Adsorption-Aspects théoriques, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR,2003.

[20] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993).

[21] N. Hackerman, A.C Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. (1954).

[22] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H. Mazille,

Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris,

(2002).

[23]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, Paris,(1984).

[24] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980).

[25] E. Bayol, K. Kayakırılmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys (2007).

[26] J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, Corros (2009).

[27] H. Hassan, Electrochim. Acta, (2007).

[28] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amin, Electrochim. Acta, (2007)

[29] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, Mat. Chem. Phys, (2007).

[30] T.Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, Appl. Surf, (2005).

[31] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Electrochim. Acta, (2010).

[32] M. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M. Quraishi, Mater.Chem. Phys, (2008).

[33] G. Achary, H. Sachin, Y. ArthobaNaik, T. Venkatesha, Mater. Chem. Phys, (2008).

[34] V. Saliyan, A. Adhikari, Corros. Sci, (2008).

[35] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A .Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, Mater ChemPhys, (2007).

[36] S. Abd El-Maksoud, A. Fouda, Mater. Chem. Phys, (2005).

[37] A. Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, Corros. Sci, (2010).

[38] N. Soltani, M. Behpour, S. Ghoreishi, H. Naeimi, Corros. Sci., (2010).

[39] E. Ebenso, U. Ekpe, B. Ita, O. Offiong, U. Ibok, Mater. Chem. Phys, (1999).

[40] S. D. Shetty, P. Shetty, H. Sudhaker, Mater. Lett, (2007).

[41] A. Singh, M. Quraishi, Corros. Sci, (2010).

[42] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, Electrochim. Acta, (2007).

[43] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, Mater. Chem. Phys, (2007).

[44] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, R. Bayoumi, Electrochim. Acta, 52 (2007).

[45] G. Avci, Colloids Surf., (2008).

[46] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, Corros. Sci, (2006).

[47] K. Emregul, M. Hayvali, Corros. Sci, 48 (2006).

[48] M. Quraishi, D. Jamal, J. Appl. Electrochem, (2000).

[50] Hana Ferkous,Souad Djellali, Rachid Sahraoui, Yacine Benguerba, Hamza Behloul, Alaaddin Cukurovali. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-metoxybenzylidène) hydrazine-1- carbothioamide in hydrochloric acide solution , Avril 2021.

[51] Bhawna Chugh et all, An exploration about the interaction of mild steel with hydrochloric acid in the presence of N-(Benzo[d]thiazole-2-yl)-1-phenylethan-1-imines,2019.

[53] Ashish Kumar Sing et all, Hydroxy phenyl hydrazides and their role as corrosion impeding agent: a detail experimental and theoretical study, 2021.

[54] M.Jeeva,G.Venkatesa Prabhu and CM Rjesh, effet inhibiteur du nicotinamide et de ses dérivés à base de Mannich sur la corrosion de l'acier doux HCl , 24 Juillet 2017.

[55] Mohcine Missioui, Mohamed Bouziani Idrissi, Fouad Benhiba, Zeliha Atioglu, Mehmet Akkurt, Hassan Oudda, Joel T. Mague, El Mokhtar Essassi, Abdelkader Zarrouk, Youcef Ramli , Synthèse, caractérisation structural, analyse de surface hirshelfed et anti-corrosion sur acier doux dans un 1MHCl de 2-(3-méthyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxaline-1-yl)acetate d'éthyle, 5 mars 2022.

[56] Essedik Elquars et all, nouvelle 3-(2-méthoxyphenyl)-isoxazole-carvone: synthèse, caractérisation spectroscopique et prevention de la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique, 1 Février 2022.

[57] Boulchfar Chérifa et all, DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbone steel in acidic medium, 2021.

[58] Esseddik Elquars et all, Synthesis,spectroscopic characterization, and prevention of carbon steel corrosion in hydrochloric acid of a new bis-isoxazoline-carvone, 15 May 2022.

[59] A. Thoume et all, Analogue de structure d'acide amine comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans 0,5 MH_2SO_4: Effet electrochimique, synergique et etudes théoriques, Decembre 2020.

[60] Lamia Boucherit,Tahar Douadi, Nadjib Chafai,Mousa Al-Noaimi, Salah Chafaa, The inhibition Activity of 1,10-bis (2-formylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane (Ald) and its Schiff base (L) on the corrosion of Carbon steel in HCl: Experimental and Theoretical Studies,6 March 2018.

Chapitre III

[1] A.Corrigan.The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes .J.Electrochem,1989.

[2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température,PPUR Presses polytechniques,2009.

[3] C.Fiaud,Inhibiteur de corrosion,Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion,(1990).

[4] Lionel JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion un iforme d'aciers non allies et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ-Lyon-France (2004).

[5] P.Lacombe, les applications du concept électrochimique aux remèdes contre la corrosion, introduction à l'étude de la corrosion métallique dans les industries pétrolières et chimique ,(1952).

[6] P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).

[7] Raharinaivo. A, Arliguie .G, Chaussadent .T, Grimaldi .G, Pollet .V and Taché .V, "La corrosion et la protection des aciers dans le béton ", Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1998).

Référence bibliographique

[8] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, Electrochromism: fundamentals and applications.

2008.

[9] A. Bard, L, Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and applications. John

Miley & sons, Inc. 2001.

[10] C. Ribaut, Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).

[11] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[12] K. Juttner, *Electrochimie. Acta,* (1990)

[13] D. Browning. Methodes spectroscopiques, Edition Masson, Paris, (1974)

Résumé

Dans cette étude, l'effet de l'addition de l'inhibiteur DMTS sur la corrosion d'un acier CX38 en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudié. Plusieurs méthodes ont été utilisé à savoir des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et des gravimétriques. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice du DMTS augmente avec l'augmentation de la concentration (98.87% à 100ppm) à température ambiante, d'autre part l'efficacité est diminuée avec l'augmentation de la température. L'allure des courbes de polarisation indique que le DMTS agit essentiellement comme inhibiteur mixte.

Mots-clés : Acier, Corrosion, Inhibiteur, DMTS, polarisation, impédance.

Abstract

In this study, the effect of the addition of DMTS inhibitor on the corrosion of a CX38 steel in a 1M hydrolchloric acid medium was studied. Several methods were used, namely electrochemical methods (polaization curves and electrochemical impedance spectroscopy) and gravimetrics. The results obtained show that the inhibitory efficiency of DMTS increases with the increase in concentration (98.87 % at 100 ppm) at room temperature, on the other hand the efficiency is reduced with the increase in temperature. The shape of the polarization curves indicates that DMTS essentially acts as a mixed inhibitor.

Key worlds : Steel, Corrosion, Inihibitor, DMTS, Polarization, impedance.

ملخص

تمت دراسة تأثير إضافة مثبط DMTS على تآكل الفولاذ XC38 في وسط حمض الهيدروكلوريك M1. تم استخدام عدة طرق ، وهي الطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) وقياس الجاذبية. أظهرت النتائج أن الكفاءة المثبطة لـ DMTS تزداد مع زيادة التركيز (98.87٪ عند 100 جزء في المليون) عند درجة حرارة الغرفة ، ومن ناحية أخرى تنخفض الكفاءة مع زيادة درجة الحرارة. يشير شكل منحنيات الاستقطاب إلى أن DMTS يعمل بشكل أساسي كمثبط مختلط

الكلمات المفتاحية : الفولاذ، تاكل، مثبط، DMTS، استقطاب، معاوقة.