

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

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

**Protection contre corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu d'acide par inhibiteur organique à base de soufre**

Soutenu le 03/07/2023

Réalisé par : OUDJERTNI AYMEN

Encadré par :

Dr. BOULECHFAR Chérifa

Dr. DELIMI Amel

Année Universitaire 2022- 2023

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents ma mère et mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur  
encouragement*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes amies et mes camarades*

*Sans oublier tous mes collègues de la promotion 2023*

**Aymen.**

# REMERCIEMENTS

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

*Mes profonds remerciements à mon encadreur : Dr CHERIFA BOULECHFAR et Dr DELIMI AMEL, 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'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, commençant à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury qui accepter d'examiner ce travail.*

*Notre remerciement les plus profonds et les plus sincères vont à madame FERKOUS HANA pour l'aide et les conseils.*

*Nous tenons à remercier les responsables de laboratoire de génie mécanique et matériaux à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda.*

## Sommaire

Introduction générale : .....	1
Introduction : .....	3
I.2. Définitions .....	3
I.3. Types de la corrosion .....	3
I.3.1. Corrosion chimique.....	3
I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne).....	4
I.3.3. Corrosion électrochimique (humide) .....	4
I.4. Origine de la corrosion.....	4
I.5. Forme de corrosion .....	4
I.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée .....	5
I.5.2. Corrosion localisée.....	5
I.5.3. Corrosion galvanique .....	6
I.5.4. Corrosion sous-contrainte .....	7
I.5.5. Corrosion caverneuse.....	7
I.5.6. Corrosion par piqures.....	8
I.5.7. Corrosion inter granulaire .....	8
I.5.8. Corrosion érosion.....	9
I.6. Facteurs de corrosion .....	10
I.6.1. Facteurs définissant le mode d'attaque « facteurs liés au milieu » .....	10
I.6.2. Facteurs liés au métal.....	10
I.6.3. Facteurs dépendants du temps .....	10
I.7. Vitesse de corrosion.....	10
I.8. Taux de corrosion .....	11
I.9. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion .....	11
I.9.1. Effet de la température.....	11
I.9.2. Effet de l'acidité.....	11
I.9.3. Régime hydrodynamique .....	11
I.9.4. Salinité .....	12
I.10. Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	12
I.11. Nature des réactions de corrosion .....	12
I.12. Moyens de protection contre la corrosion.....	14
I.12.1 Prévention par une forme adaptée des pièces .....	14

I.12.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux .....	15
I.12.3 Protection par revêtements.....	15
I.12.3.1 Protection par revêtements métallique.....	15
I.12.3.2 Protection par revêtement organiques.....	16
I.12.3.3 Revêtements thermoplastiques.....	16
I.12.4 Protection par inhibiteurs.....	17
I.12.5. Protection anodique .....	17
I.12.6. Protection cathodique (électrochimique) .....	18
I.12.6.1 Principe de la protection cathodique.....	19
I.12.6.2 Critères de la protection cathodique.....	19
I.12.6.3 Facteurs affectant la validité des critères .....	20
Introduction .....	21
II.1. Historique .....	21
II.2. Définition d'inhibiteur .....	22
II.3. Conditions d'utilisation .....	22
II.4. Propriétés des inhibiteurs.....	22
II.5. Efficacité des inhibiteurs de corrosion .....	23
II.6. Domaines d'utilisation.....	23
II.7. classes d'inhibiteurs .....	23
II.7.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur .....	23
II.7.1.1 Les inhibiteurs organiques.....	23
II.7.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique.....	25
II.7.2.1 Les inhibiteurs anodiques .....	25
II.7.2.2 Inhibiteurs cathodiques.....	27
II.7.2.3 Inhibiteurs mixtes .....	28
II.7.3. Classement par le domaine d'application.....	29
II.7.4. Classements par mécanisme réactionnel .....	29
II.7.4.1 Inhibiteurs passivant.....	29
II.7.4.2 Inhibiteurs de précipitation.....	30
II.7.4.3 Inhibiteurs d'adsorption .....	30
II.7.4.4 L'adsorption physique ou physisorption .....	30
II.7.4.5 Chimisorption .....	31
II.8. Classification selon le domaine d'application : .....	32
II.8.1. Inhibition en milieu acide : .....	32

II.8.2. Inhibition en milieu neutre :	33
II.8.3. Inhibition en phase gazeuse :	33
II.8.4. Inhibiteurs pour le milieu organique :	33
II.8.5. Inhibiteurs naturels de corrosion :	34
II.9. Influence de la de température sur l'effet inhibiteur	34
II.10. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	34
II.10.1 Mécanismes de protection de la surface métallique	34
Introduction :	36
III.1 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :	36
III.1.1. Méthode gravimétrique (perte de masse)	36
III.1.2. Avantages et inconvénients de la gravimétrie :	37
III.1.3 Méthodes électrochimiques	37
III.1.3.1 Méthodes stationnaires	37
III.1.3.2. Méthodes transitoires :	42
III.2. Isotherme d'adsorption	47
III.2.1. Isotherme de Langmuir	47
III.2.2. Isotherme de Temkin	48
III.2.3 Isotherme de Frumkin	48
III.3. Conditions expérimentales	49
III.3.1. Matériaux	49
III.3.1.1. Milieu électrolytique	49
III.3.1.2 Inhibiteur utilisé	49
III.3.1.3 Acier utilisé	49
III.3.2. Techniques et procédures expérimentales	49
III.3.2.1. Préparation de la surface des échantillons	49
III.3.2.2. Préparation des solutions inhibitrices	50
III.3.2.3. Protocole de la méthode gravimétrique	50
III.3.2.4. Protocole des essais électrochimiques	51
III.3.2.5. Analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB)	54
Conclusion :	55
Introduction	56
IV.2. Résultats et discussions	56
IV.2.1. Mesures gravimétriques	56
IV.2.2. Mesures électrochimiques	58

IV.2.2.1. Mesures du potentiel de circuit ouvert (OCP).....	58
IV.2.2.2. Courbes de polarisation potentiodynamique (PDP).....	59
IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	61
IV.2.3. Isothermes d'adsorption.....	64
IV.2.4. Analyse de la surface par microscope électronique à balayage (MEB).....	66
Conclusion.....	68
Conclusion générale.....	70

## Liste Des Figures

---

### Liste des Figures

<b>Figure I- 1</b> : Corrosion Uniforme.....	5
<b>Figure I- 2</b> : Corrosion localisée.....	6
<b>Figure I- 3</b> : Corrosion Galvanique Principe.....	6
<b>Figure I- 4</b> : Corrosion Sous-Contrainte.....	7
<b>Figure I- 5</b> : Corrosion Caverneuse.....	7
<b>Figure I- 6</b> : Corrosion Par Piques.....	8
<b>Figure I- 7</b> : Corrosion Au Niveau Des Joints De Grains D'une Structure Métallique.....	9
<b>Figure I- 8</b> : Corrosion Érosion.....	9
<b>Figure I- 9</b> : Diminution du Risque de Corrosion-Érosion.....	15
<b>Figure I- 10</b> : Moyens de Protection Contre La Corrosion.....	16
<b>Figure I- 11</b> : Principe De La Protection Anodique D'un Métal Passivables Déplacement Du Potentiel Dans Le Domaine Passif Correspondant À : $E_{pass} < E < E_{pit}$ .....	18
<b>Figure I- 12</b> : Protection Cathodique D'un Réseau Métallique Par Anodes Sacrificielles.....	18
<b>Figure I- 13</b> : Schéma Descriptif De La Protection Cathodique D'un Métal Par Soutirage De Courant.....	19
<b>Figure II- 1</b> : Schéma d'adsorption organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	24
<b>Figure II- 2</b> : Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	26
<b>Figure II- 3</b> : diagramme de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution anodique (a) sans inhibiteur (b).....	26
<b>Figure II- 4</b> : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	27
<b>Figure II- 5</b> : diagramme de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution cathodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b).....	28
<b>Figure II- 6</b> : <b>Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle</b> .....	28
<b>Figure II- 7</b> : Adsorption physisorption.....	31
<b>Figure II- 8</b> : chimisorption des amines sur une surface métallique. (b) formation d'une monocouche serrée sur la surface.....	32
<b>Figure II- 9</b> : représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	35
<b>Figure III- 1</b> : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$ .....	38
<b>Figure III- 2</b> : Courbe intensité –potentielle: $I = f(E)$ .....	39

## Liste Des Figures

---

<b>Figure III- 3 :</b> Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) .....	41
<b>Figure III- 4 :</b> Détermination de la résistance de polarisation. ....	42
<b>Figure III- 5 :</b> Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	42
<b>Figure III- 6 :</b> Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant .....	43
<b>Figure III- 7 :</b> Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	44
<b>Figure III- 8 :</b> Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation. ....	45
<b>Figure III- 9 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie. ....	46
<b>Figure III- 10 :</b> Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie. ....	47
<b>Figure III- 11 :</b> Balance analytique.....	51
<b>Figure III- 12 :</b> Dispositif d'un système électrochimique.....	51
<b>Figure III- 13 :</b> Cellule électrochimique à trois électrodes .....	52
<b>Figure III- 14 :</b> Préparation de l'électrode de travail .....	53
<b>Figure III- 15 :</b> Électrode de travail.....	53
<b>Figure III- 16 :</b> Microscope électronique à balayage.....	54

## Liste des Tableaux

---

<b>Tableau III- 1</b> : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38. ....	49
<b>Tableau VI- 1</b> : résultats des mesures gravimétriques d'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur IOS, après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M et à température ambiante. ....	57
<b>Tableau VI- 2</b> : Paramètres de polarisation de l'inhibiteur IOS. ....	60
<b>Tableau VI- 3</b> : Paramètres d'impédance l'inhibiteur IOS contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1 M. ....	63
<b>Tableau VI- 4</b> : Coefficients de corrélation (R <sup>2</sup> ) obtenus par les isothermes de Langmuir.Temkin. Et Frumkin aux températures ambiante. ....	65
<b>Tableau VI- 5</b> : Paramètres d'adsorption de l'inhibiteur IOS. ....	66

## Liste des Symboles

---

### Liste des Symboles

<i>symbole</i>	<i>Signification</i>
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion
$\Delta m$	La perte de masse
$S$	Surface
$T$	Temps
$C_{inh}$	Concentration de l'inhibiteur
$n$	Nombre de moles
$K_{ads}$	Constante d'adsorption
$\Delta G^{\bullet}_{ads}$	L'énergie libre d'adsorption
$E$	Potentiel
$I$	intensité du courant
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion
$I_{corr}$	Courant de corrosion
$SIE$	Spectroscopie d'impédance Electrochimique
$R_s$	Résistance de la solution
$R_t$	Résistance de transfert de charge
$CPE$	Élément à phase constant
$\eta$	Surtension
$E\%$	Efficacité
$\Delta m$	Perte de masse
$B_a$	Pente de Tafel anodique
$B_c$	Pente de Tafel cathodique
$\theta$	Taux de recouvrement
$Q_{dl}$	Capacité de la double couche
$ppm$	Partie par million
$E_a$	Energie d'activation
$\Delta H_{ads}$	Entropie d'adsorption
$\Delta S_{ads}$	Enthalpie d'adsorption

## Introduction générales

---

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement, les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers 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, la température, les contraintes qui lui sont imposées [1].

L'étude de la corrosion des métaux en milieu aqueux est destinée avant toute chose à servir l'action industrielle de la lutte contre la corrosion. Néanmoins, ceci n'empêche pas les études de corrosion de s'appuyer en permanence sur les plus récents développements de la connaissance scientifique. La corrosion est ainsi devenue un domaine extrêmement polyvalent où l'on peut confronter quotidiennement les résultats les plus avancés de la recherche fondamentale et l'expérience acquise par la pratique industrielle [2].

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développés, parmi les quel l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie. L'efficacité de l'inhibiteur dépend de la nature du milieu, de l'état de la surface du métal, et de la structure de l'inhibiteur [3].

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de la corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier, ceux qui contiennent de l'azote, le soufre, et l'oxygène ainsi que des doubles liaisons conjuguées sont considérés comme des centres actifs pour établir le processus d'adsorption.

Les aciers au carbone sont largement employés pour les structures industrielles, leur résistance à la corrosion dépend fortement de la vitesse d'agitation du milieu corrosif, de la température et de la teneur en dioxygène dissous.... Les mécanismes de corrosion des aciers au carbone sont assez complexes. Après plusieurs années, leur surface peut se recouvrir d'une couche de produits de corrosion assez épaisse constituée d'un mélange de phases où le fer est présent aux degrés d'oxydation +2 et +3

## Introduction générales

---

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion d'un inhibiteur organique à base de soufre (**IOS**) sur la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M à l'aide de la méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance) ainsi que la caractérisation de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce manuscrit est constitué de deux parties (bibliographique et expérimentale), incluant quatre (04) chapitres,

La première partie comporte deux chapitres (I) et (II) :

- le chapitre (I) sera consacré à une étude bibliographique qui devrait permettre de faire le point sur les notions générales de la corrosion et les méthodes générales de protection et leurs mécanismes.
- alors que le chapitre (II) porte sur d'un aperçu des inhibiteurs de corrosion.

La deuxième partie comporte également deux chapitres, (III) et (IV)

- Le chapitre (III) est consacré à la description les techniques et procédures expérimentales utilisées dans notre étude.
- Le chapitre (IV) rassemble les résultats trouvés et leurs interprétations :

Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

**Chapitre I :**  
**Généralités sur la corrosion**

**Introduction :**

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie. Réduire l'impact économique de ce fléau exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoirs, machines,...), des structures marines (les bateaux, les ponts, les conduites), ...etc. Elle peut aussi compromettre la sécurité de fonctionnement d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les lames et les rotors des turbines, les composants d'avion,...etc. Par ailleurs, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [4,5].

**I.2. Définitions**

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [6]. En effet, la corrosion est un phénomène vandale, c'est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement ; elle détruit le matériau ou de ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

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 [7].

**I.3. Types de la corrosion**

La corrosion d'un métal ou alliage pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique [8].

**I.3.1. Corrosion chimique**

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydantes fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des

liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques. La réaction qui se produit est de la forme [9].

### **I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs. [10]

### **I.3.3. Corrosion électrochimique (humide)**

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [11,12].

## **I.4. Origine de la corrosion**

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

Composition chimique et microstructure du métal, Composition chimique de l'environnement, Paramètres physiques (température, irradiation, etc.) Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [13].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [14].

## **I.5. Forme de corrosion**

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte [15]. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même :

### I.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [16]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



**Figure I- 1** : Corrosion Uniforme.

### I.5.2. Corrosion localisée

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 [17].



Figure I- 2 : Corrosion localisée.

### I.5.3. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s’initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électro- chimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s’établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l’anode [18].

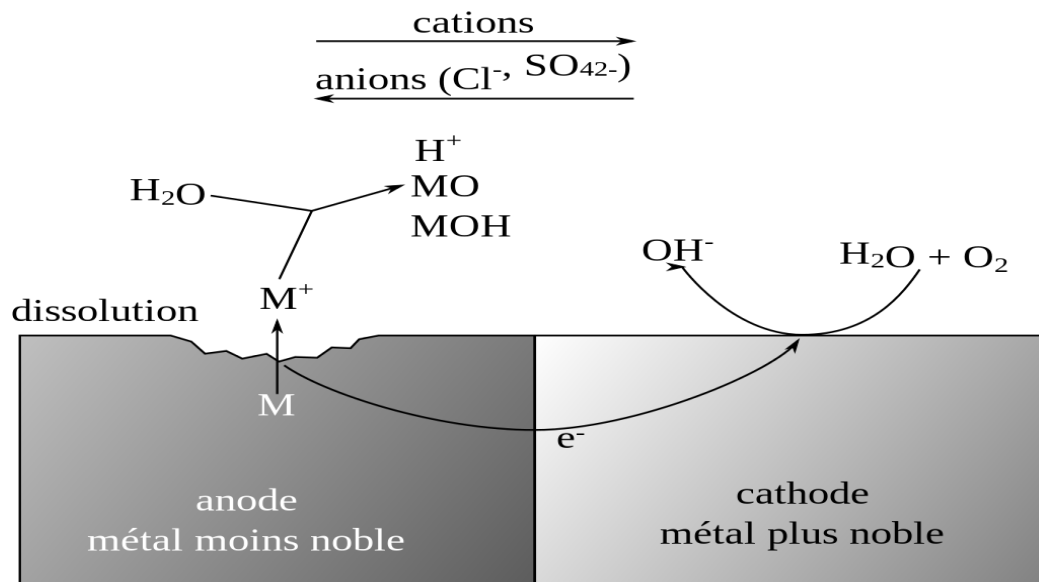


Figure I- 3 : Corrosion Galvanique Principe.

#### I.5.4. Corrosion sous-contrainte

Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [19].



**Figure I- 4 :** Corrosion Sous-Contrainte.

#### I.5.5. Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie[20].



**Figure I- 5 :** Corrosion Caverneuse.

### I.5.6. Corrosion par piqures

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode [21], l'attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation [22].



**Figure I- 6 :** Corrosion Par Piqures.

### I.5.7. Corrosion inter granulaire

La corrosion inter granulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrides, carbures, etc.) [23].

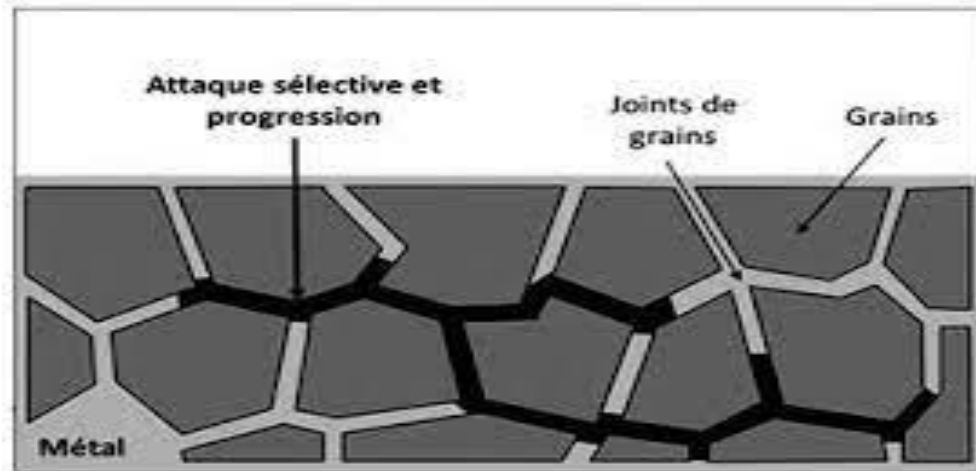


Figure I- 7 : Corrosion Au Niveau Des Joints De Grains D'une Structure Métallique.

### I.5.8. Corrosion érosion

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. Il y a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé (figure I.8) [24].

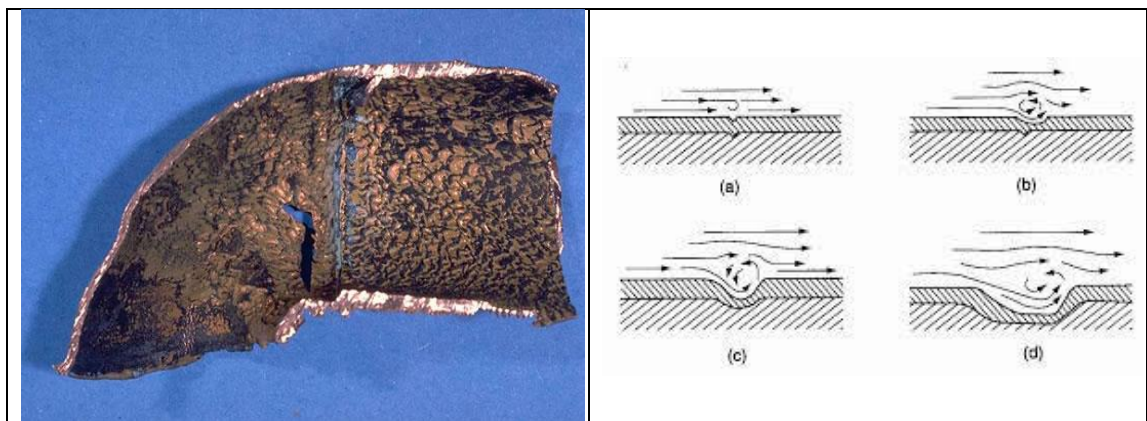


Figure I- 8 : Corrosion Érosion

## I.6. Facteurs de corrosion

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion sont :

### I.6.1. Facteurs définissant le mode d'attaque « facteurs liés au milieu »

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement [25].

### I.6.2. Facteurs liés au métal

Parmi les facteurs liés au métal, on cite homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion [26].

### I.6.3. Facteurs dépendants du temps

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs [25].

## I.7. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / S \times t \quad (\text{I.1})$$

Où  $\Delta m$  est la perte de masse  $m$  en milligrammes.

$m$  en milligrammes.

$S$  en centimètre carrés.

$t$  en heures.

Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50 mm/an est acceptable La vitesse de corrosion  $v_c$ , ici en mol/dm<sup>2</sup> [27].

## I.8. Taux de corrosion

Le taux de corrosion peut s'exprimer de différentes manières selon l'application et les préférences personnelles :

- sous forme de perte de masse par unité de surface et par unité de temps.
- comme le nombre de moles transformées par unité de surface et par unité de temps.
- en profondeur corrodée par unité de temps.
- comme densité de courant [28].

## I.9. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. 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<sub>2</sub> [29,30].

### I.9.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [31].

### I.9.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [32].

### I.9.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de

réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [30].

#### **I.9.4. Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [33].

#### **I.10. Méthodes d'évaluation de la corrosion**

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentielle dynamique.
- Le voltamètre cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode d'évolution de l'hydrogène.
- Méthode thermométrique.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la GC-MS, HPLC et FTIR. L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscope électronique à balayage (MEB) et le Raman [34].

#### **I.11. Nature des réactions de corrosion**

Considérons le système dans lequel le fer métallique est immergé dans une solution de sulfate de cuivre. Après un certain temps, le cuivre métallique est formé. Ce processus est connu comme

la cimentation réaction. Les différentes espèces présentes initialement et après un laps de temps peuvent être écrites comme suit :



Les réactions qui se produisent peuvent être écrites comme suite :



La constante d'équilibre  $K$  et le changement d'énergie libre dans la cémentation globale la réaction peut être écrit comme suivant :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Fe}][\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.2)$$

Puisque la corrosion du fer dans la solution de sulfate de cuivre implique l'oxydation et réactions de réduction avec échange d'électrons.

La réaction doit impliquer une différence de potentiel électrochimique, liée à la constante d'équilibre, et peut être écrite comme suit (loi de Faraday) :

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.3)$$

Où  $F$  (Faraday) = 96 494 coulombs,  $E$  est la différence de potentiel, et  $n$  est le nombre d'électrons transférés. En négligeant les solides, on peut écrire pour la réaction du fer dans la solution de sulfate de cuivre

La division par  $nF$  conduit à :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.4)$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.5)$$

En termes généraux, on peut écrire

$$E = E^0 - RT \ln \frac{[\text{produits}]}{[\text{réactants}]} = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{produits}]}{[\text{réactants}]} \quad (I.6)$$

Cette équation est connue comme l'équation de Nernst et est largement utilisée dans mesures électrochimiques. Dans les conditions d'équilibre  $E = E^\bullet$  et les valeurs  $E^\bullet$  obtenues expérimentalement peuvent être utilisées comme critères qui nous indiquent si les réactions produira ou non [35].

## I.12. Moyens de protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, sur doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou les différents composants à la fin de leur utilisation. La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces,
- Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- Protection par revêtements,
- Protection par inhibiteurs,
- Protection électrochimique [36].

### I.12.1 Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie, il y'a quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter par exemple [37] :

- Corrosion en zone humide La géométrie des composantes employées devra viser dans ce cas à éviter les zones de réaction d'eau en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.

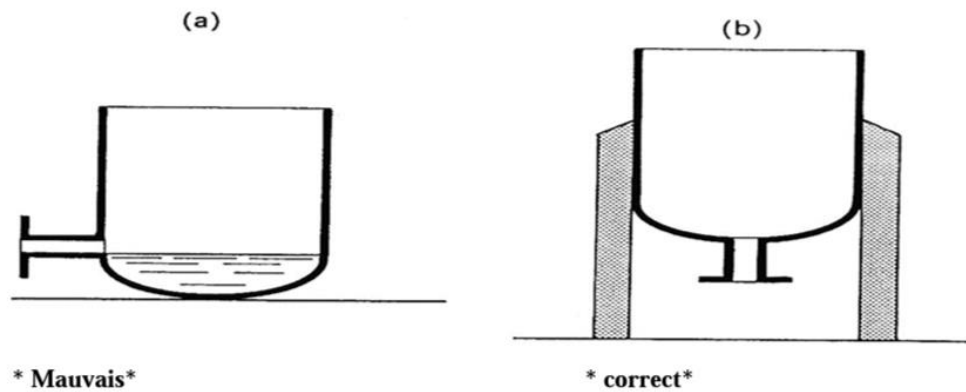


Figure I- 9 : Diminution du Risque de Corrosion-Érosion.

### I.12.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux

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

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants [38] :

- Domaine d'utilisation.
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- Traitements sélectionnés.
- Prix et disponibilité des matériaux.

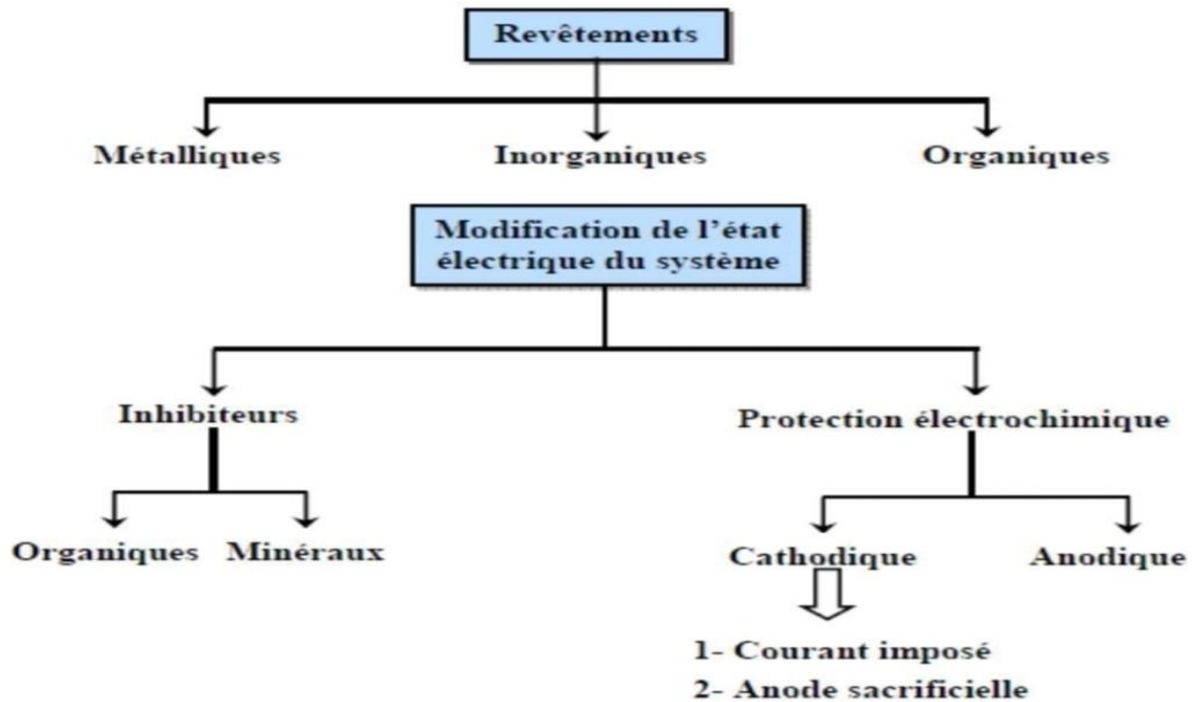
### I.12.3 Protection par revêtements

Les revêtements constituant une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [39].

#### *I.12.3.1 Protection par revêtements métallique*

Les revêtements métalliques sont employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat on distingue deux types de revêtements métalliques [39] :

- . Ceux plus nobles que le substrat cathodique.
- Ceux moins nobles que le substrat anodique.



**Figure I- 10 :** Moyens de Protection Contre La Corrosion.

### *1.12.3.2 Protection par revêtement organiques*

Forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et sur les classes en trois familles :

- Revêtements en bitumes.
- Revêtements polymériques.
- Peintures et vernis [40].

### *1.12.3.3 Revêtements thermoplastiques*

- Revêtement en polyéthylène extrudé, avec primaire d'accrochage à base de caoutchouc butyle d'épaisseur 3 mm environ.
- Bandes adhésives minces, à support PVC, ou polyéthylène, appliquées sur primaire, et recouvertes d'une bande de protection mécanique supplémentaire [41].

### I.12.4 Protection par inhibiteurs

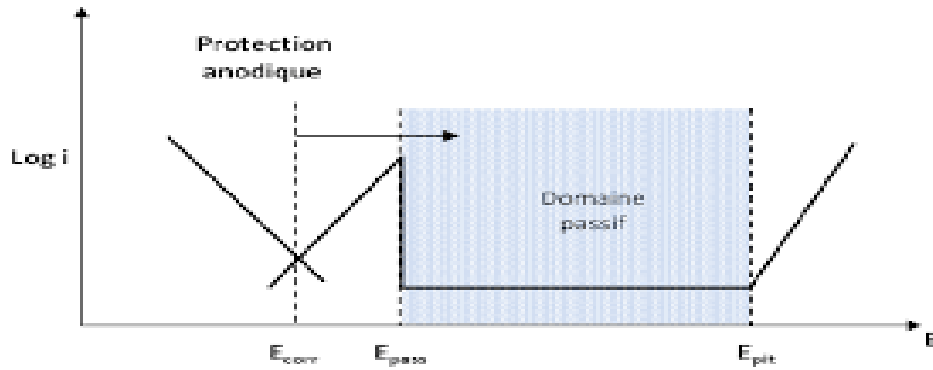
Il s'agit de substances qui, rendues en très petite quantité dans le milieu corrosif diminuent son agressivité vis-à-vis du métal. Il est possible de distinguer :

- Inhibiteurs d'adsorption : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbent à la surface pour donner un film protecteur. Ces substances sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines.
- Poisons contrôlant : le dégagement cathodique certaines substances telles que les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion.
- Suppresseurs d'oxygène : Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine).
- Inhibiteurs oxydants : Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates ont besoin de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace [39].

### I.12.5. Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ( $E_{corr} < E_p$ ). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à  $i$  passif). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [42].

**E pass** : potentiel de passivation ; **E pit** : potentiel de dépassivation ou dépiqûration

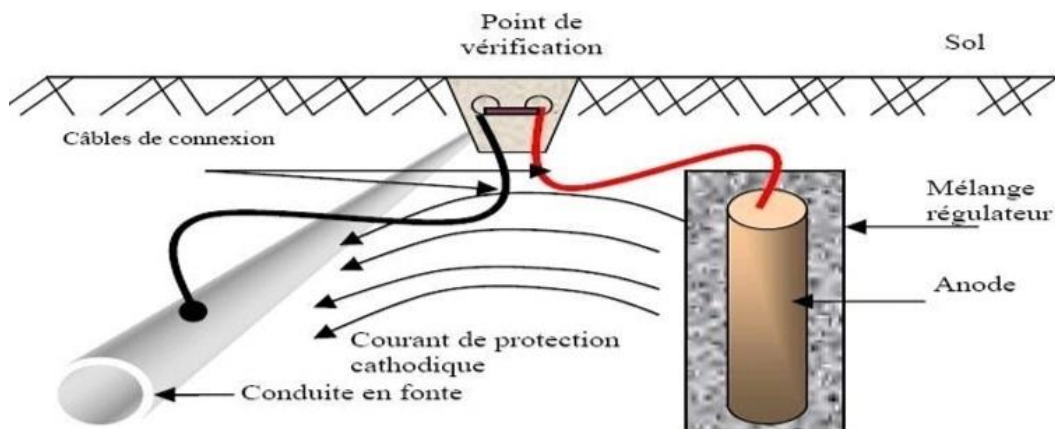


**Figure I- 11 :** Principe De La Protection Anodique D’un Métal Passivables Déplacement Du Potentiel Dans Le Domaine Passif Correspondant À :  $E_{pass} < E < E_{pit}$ .

### I.12.6. Protection cathodique (électrochimique)

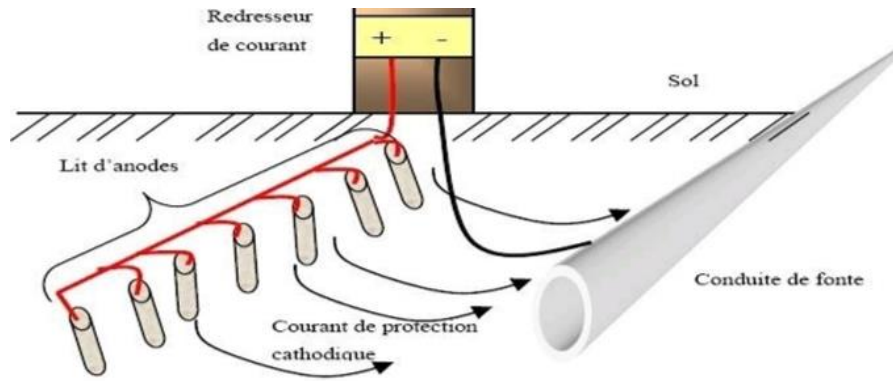
La mise en place d'un système de protection cathodique est actuellement considérée comme indispensable pour les structures métalliques en contact avec un milieu conducteur (électrolyte) en complément d'une protection organique (revêtement). Cette technique, base sur des principes électrochimiques est développée sous deux modes différents [43] :

- Création d'une pile artificielle bloquant la réaction naturelle de corrosion du métal (Phénomène électrochimique), en fournissant au métal à protéger un excès d'électrons afin d'empêcher le transfert des cations dans la solution : Protection cathodique par anodes sacrificielles.



**Figure I- 12 :** Protection Cathodique D’un Réseau Métallique Par Anodes Sacrificielles.

- Circulation d'un courant électrique continu dans l'électrolyte entre une masse anodique et le Métal à protéger : protection cathodique par courant imposé dit soutirage de courant.



**Figure I- 13 :** Schéma Descriptif De La Protection Cathodique D'un Métal Par Soutirage De Courant.

#### *1.12.6.1 Principe de la protection cathodique*

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de -850mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée [44].

Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire où l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas.

#### *1.12.6.2 Critères de la protection cathodique*

Les critères de la protection cathodique pour une structure d'acier enterrée dans le sol ou submergée sont déterminés par le standard de la « NACE » [45] :

Cette norme énonce ce qui suit :

- Le seuil de potentiel de protection cathodique relevé sur la structure d'acier par l'intermédiaire d'une électrode de référence en cuivre-sulfate de cuivre doit atteindre la valeur de -850 mV. Cette valeur est le critère le plus souvent utilisé pour accepter le niveau de protection cathodique.

- La valeur du seuil de potentiel de -850 mV représente le potentiel de polarisation de la structure qui peut être réduit par la chute Ohmique créée entre l'électrode de mesure et la structure mesurée. Pour cela, l'électrode doit être toute proche de la structure pour réduire la chute Ohmique durant le relevé de potentiel.
- Une différence de polarisation (niveau de polarisation) de 100 mV peut être également utilisée comme un critère de protection pour une structure métallique soumise à une protection cathodique. Ce critère s'applique souvent sur une structure nue ou avec un revêtement endommagé où il est impossible d'atteindre le seuil de -850 mV.

#### *I.12.6.3 Facteurs affectant la validité des critères*

Les critères de la protection cathodique peuvent être affectés par de nombreux paramètres environnementaux et structuraux tels que la température, la bactérie, l'influence du courant alternatif et la qualité du métal de la structure [46].

# **Chapitre II :**

## **Inhibiteurs De Corrosion**

**Introduction**

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [47].

**II.1. Historique**

Comme dans plusieurs domaines différents, il est difficile de voir l'origine précise de l'inhibition considérée comme une technologie distincte. Pourtant, il y a plusieurs décennies, il a été absolument découvert que le dépôt de chaux formé dans les tuyaux transportant les eaux naturelles liées protégeait ce tuyau ; au lieu d'augmenter perpétuellement la résistance à la corrosion des tuyaux en agissant directement sur eux, il est très judicieux de réguler les concentrations minérales des solutions transportées, cette mesure carrée à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, il n'y avait qu'une 30 d'articles traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948, Wald Rip a parlé d'un rapport de 1943 concernant sa discussion de la protection contre la corrosion dans les puits de pétrole [48].

Divers articles sur l'inhibition ont été écrits tout au long de la période allant de 1945 à 1954 : ceux-ci proscrivaient, entre autres, l'inhibition dans les domaines de l'aviation, de chaudières, des systèmes de refroidissement, des moteurs diesel, du déneigement des sels, des raffineries de pétrole, des pétroliers ...

Les articles révélés tout au long de cette époque témoignent d'un bon développement technologique dans l'inhibition de la corrosion. Au cours des quarante dernières années, on identifie une gamme croissante de résumés, d'articles et de différents ouvrages sur ce sujet : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition ont été recensés [49].

**II.2. Définition d'inhibiteur**

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur le métal soit direct ou bien indirect [50,51].

Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu.

Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif [52].

**II.3. Conditions d'utilisation**

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [53].
- Soit comme protection temporaire : pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile [53].

**II.4. Propriétés des inhibiteurs**

- Doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.
- Être efficace à faible concentration.
- Être stable en présence d'autres constituants.
- Être stable dans le domaine de températures utilisé [54].

## II.5. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- Le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [55]

$$\tau\% = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100\% \quad (\text{II.1})$$

Où :  $u_0$  est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc. en l'absence d'inhibiteurs.

$u$  est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

## II.6. Domaines d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.),
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport,
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [56].

## II.7. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [57-58] :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

### II.7.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

#### *II.7.1.1 Les inhibiteurs organiques*

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [59].

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [60].

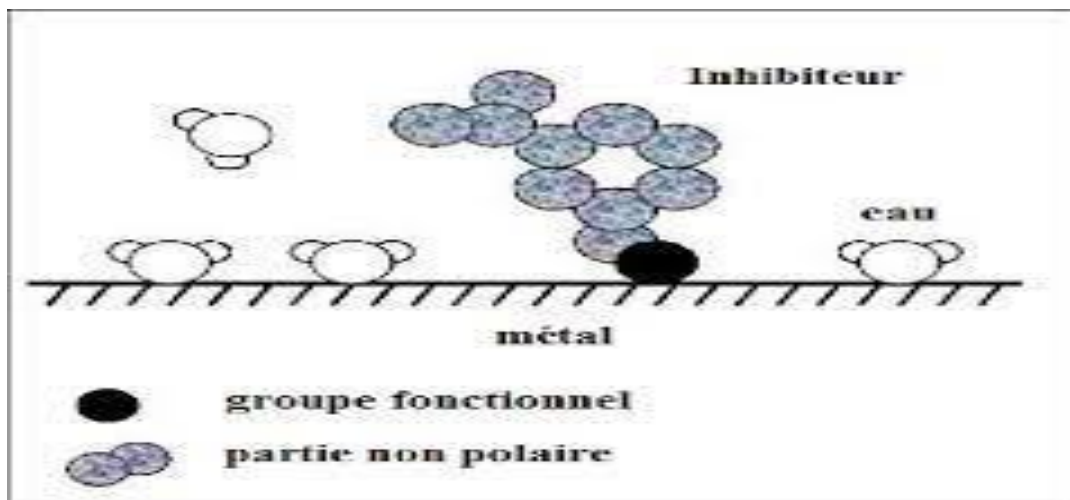
➤ **Mode d'action des inhibiteurs organique**

Les composés soufrés, les composés azotés agissent par adsorption sur la surface par l'intermédiaire du (ou des) atome(s) d'azote ou de soufre de la molécule d'inhibiteur. Ils peuvent aussi avoir des effets spécifiques [61, 62, 63] :

- Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif,
- Action filmant à la surface du métal,
- Hydrophilisation de la surface du métal.

Les inhibiteurs organiques contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atome de carbone et d'hydrogène et une partie polaire hydrophile [59, 64, 65] constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que :

- Le radical aminé (-NH<sub>2</sub>).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).



*Figure II- 1: Schéma d'adsorption organique sur une surface métallique en milieu aqueux*

Les grands domaines d'utilisation sont [66] :

**1) le traitement des eaux :**

- Eaux sanitaires (potables).
- Eaux de refroidissement (industries, chimiques, automobiles...).
- Eaux chaudes et production de vapeur.

**2) l'industrie pétrolière :**

- Installations de forage, d'extraction, de raffinage, de transport et de stockage.

**3) autres domaines d'utilisation :**

- Décapage acide ou détartrage acide d'installations métalliques,
- Additifs anticorrosion dans les peintures.

➤ ***Inhibiteurs Minéraux***

Les molécules minérales 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) [67].

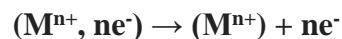
## II.7.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique

Pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage de sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux) et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion.

### *II.7.2.1 Les inhibiteurs anodiques*

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction [68] :



Se déroule, il s'agit d'un inhibiteur anodique (**figure**)

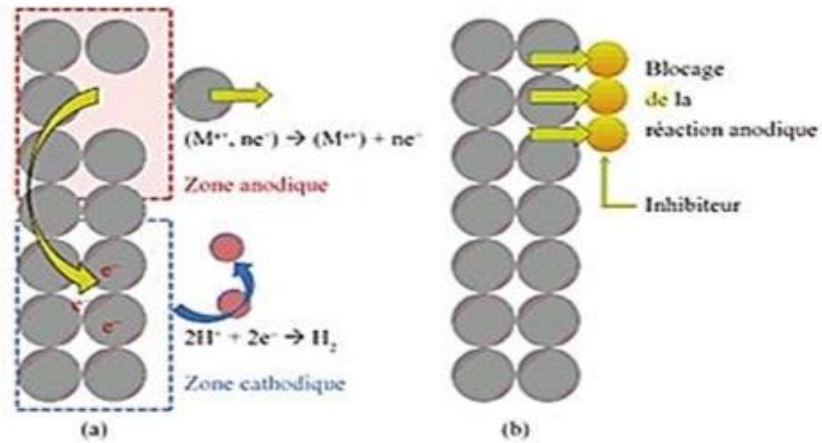


Figure II- 2 :Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal est décalé à des valeurs plus positives.

De plus, la valeur du courant de la courbe diminue avec la présence de l'inhibiteurs de corrosion [69].

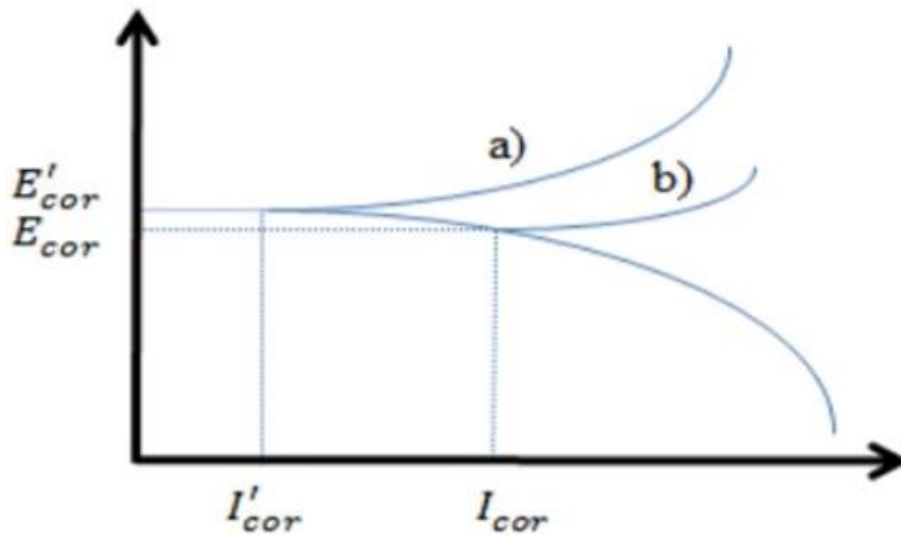
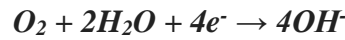


Figure II- 3 : diagramme de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution anodique (a) sans inhibiteur (b).

II.7.2.2 Inhibiteurs cathodiques

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution.

Il s'agit d'un inhibiteur cathodique (**figure**) en milieu aqueux neutre, la réaction cathodique [68, 70].



S'effectue essentiellement sur les portions de surface a nue et stabilise la couche d'oxyde protectrice. En milieu aqueux acide, la réaction cathodique :

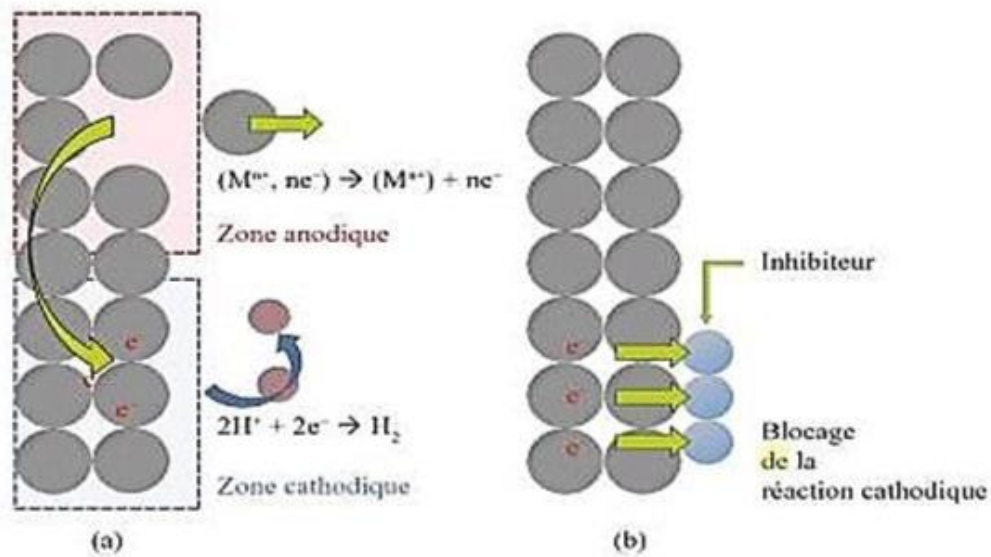
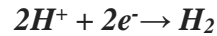
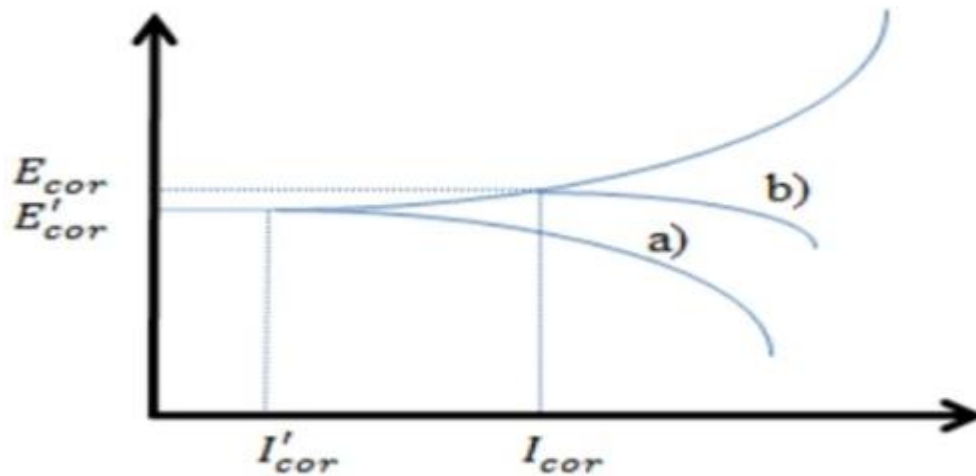


Figure II- 4 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

La réaction cathodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal est décalé à des valeurs plus négatives [69].

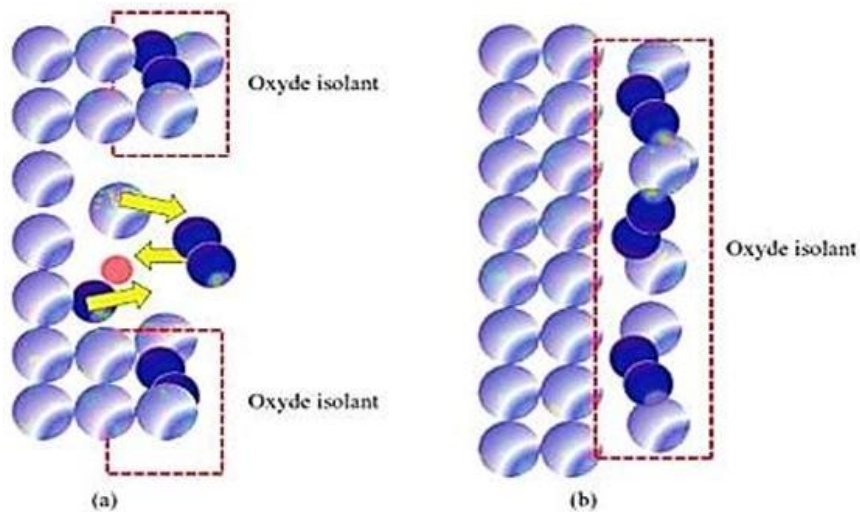


**Figure II- 5 :** diagramme de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution cathodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b)

### II.7.2.3 Inhibiteurs mixtes

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, Il s'agit d'un inhibiteur mixte. En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde [68].

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, en modifiant peu le potentiel de corrosion [71].



**Figure II- 6 :** Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle

### II.7.3. Classement par le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion 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.

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). 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 [72].

### II.7.4. 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 [73] :

- Par passivation.
- Par adsorption.
- Par précipitation.

#### *II.7.4.1 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 oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.

- les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène 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 [74,75].

#### *II.7.4.2 Inhibiteurs de précipitation*

Certains inhibiteurs de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organiques, contenus dans le milieu corrosif pour former respectivement des sels ou des complexes organiques. 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 [76].

#### *II.7.4.3 Inhibiteurs d'adsorption*

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 [77].

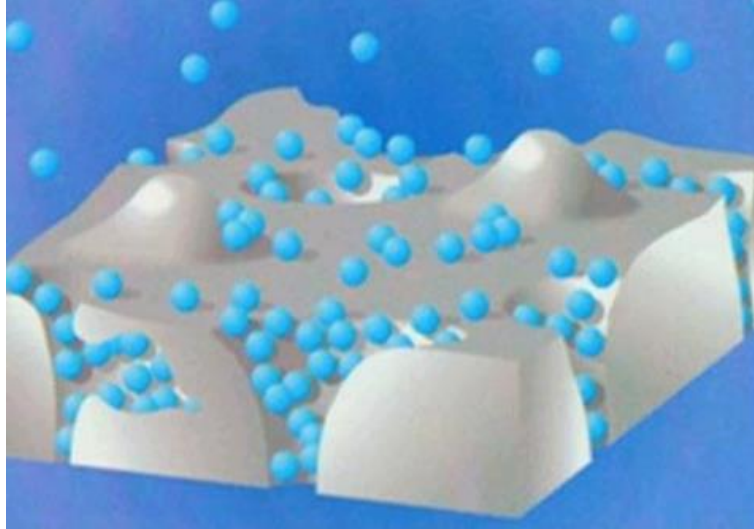
Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

#### *II.7.4.4 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 (van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques 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 de champ électrique (forces électrostatiques).

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 désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [78].



*Figure II- 7 : Adsorption physisorption*

#### *II.7.4.5 Chimisorption*

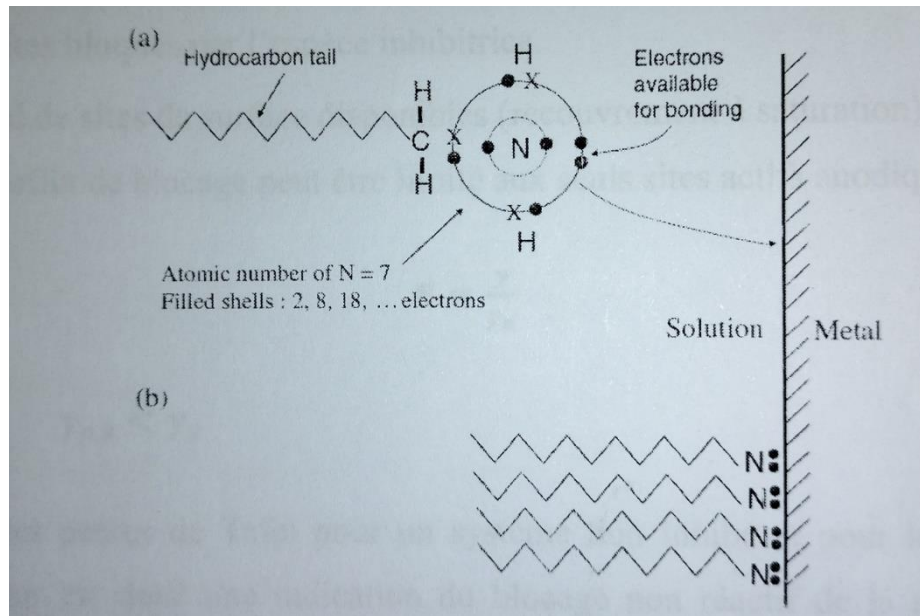
La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante.

Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques 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 [79].

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que o, n, s, p, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [80].



*Figure II- 8 : chimisorption des amines sur une surface métallique. (b) formation d'une monocouche serrée sur la surface [80].*

## II.8. Classification selon le domaine d'application

Pour la classification relative au domaine d'usage, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, gazeux ou organiques (pour les peintures, lubrifiants et pour l'essence). Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH. Le classement se fait donc comme suit :

### II.8.1. Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques des sites électroactifs. Que, ce qui bloque.

Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels [81].

### II.8.2. Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Puisque l'oxydation en milieu neutre provient essentiellement d'une attaque par l'oxygène dissous, le métal peut être protégé en réduisant la cinétique de transfert de l'oxygène vers la surface, et ceci diminuera ensuite la cinétique pour diminuer e de la réduction cathodique. Il existe d'autres manières le taux de corrosion en jouant sur la passivation du métal ou bien par des molécules aptes à l'adsorption. L'inhibition par précipitation en milieux neutres, se fait par la création de espèces électro films superficielles qui présentent une barrière de diffusion aux actives migrant vers les sites cathodiques. Exemples de ces inhibiteurs sont les poly phosphates et les organons qui concerne l'inhibition par passivation, phosphates en ce son intérêt pratique réside dans la protection de l'acier ou d'autres m étaux employées dans un système de refroidissement. Les inhibiteurs oxydants et les agents tampons (assurant le maintien d'un ph élevé) favorisent la formation des oxydes / hydroxydes peu soluble sont des exemples pour ce cas [81].

### II.8.3. Inhibition en phase gazeuse

Ces inhibiteurs sont appliqués pour une protection temporaire des pièces métalliques durant leur transport et stockage. Exemples de telles pièces métalliques sont les machines et les pièces électroniques [82] pour les applications en phase gazeuse, des composés organiques avec des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés [83].

### II.8.4. Inhibiteurs pour le milieu organique

De manière générale, les inhibiteurs employés en milieu organique sont incorporés dans l'essence, dans les lubrifiants pour moteurs, et aussi dans les peintures. Les peintures sont principalement appliquées en deux étapes successives : la première étape est l'application des peintures de finition primaire, et ceci est suivi ensuite par l'application des peintures de **finition**. La peinture primaire est précédée par l'application d'une couche d'apprêt, qui sert comme un liant. Le volume de matière à proximité de l'interface peinture/surface métallique est appelé une interphase, ayant des propriétés particulières comme la diffusion entre phases des espèces mutuellement solubles et des réactions chimiques entre espèces réactives. Une approche efficace pour l'amélioration de la stabilité et de la robustesse interrassiale est l'intégration d'une région interphase ayant des propriétés bien-spécialisé [84].

### II.8.5. Inhibiteurs naturels de corrosion

En général, les inhibiteurs naturels sont des inhibiteurs organiques, agissant donc par adsorption. Ce sont toujours des extraits des plantes qui ne demande ni purification ni prétraitement, et ils sont éco-compatibles également, n'étant pas toxique. Leur adsorption sur les surfaces métalliques empêche l'action du milieu agressif par la fixation de ces espèces sur la surface métallique. Cette fixation s'effectue principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; mais d'autres parties polaires peuvent aussi être adsorbées [84].

### II.9. Influence de la de température sur l'effet inhibiteur

La température peut modifier les interactions entre l'état de surface de l'électrode de travail et le milieu acide. En général l'augmentation de la température, traduit inévitablement l'accélération des vitesses de corrosion [85].

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius

$$I_{corr} = K.exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (II.2)$$

$E_a$  : est l'énergie d'activation du processus de corrosion

$T$  : est la température absolue

$K$  : est le constant pré exponentiel d'Arrhenius

$R$  : la constante universelle des gaz parfaits

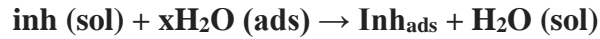
### II.10. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

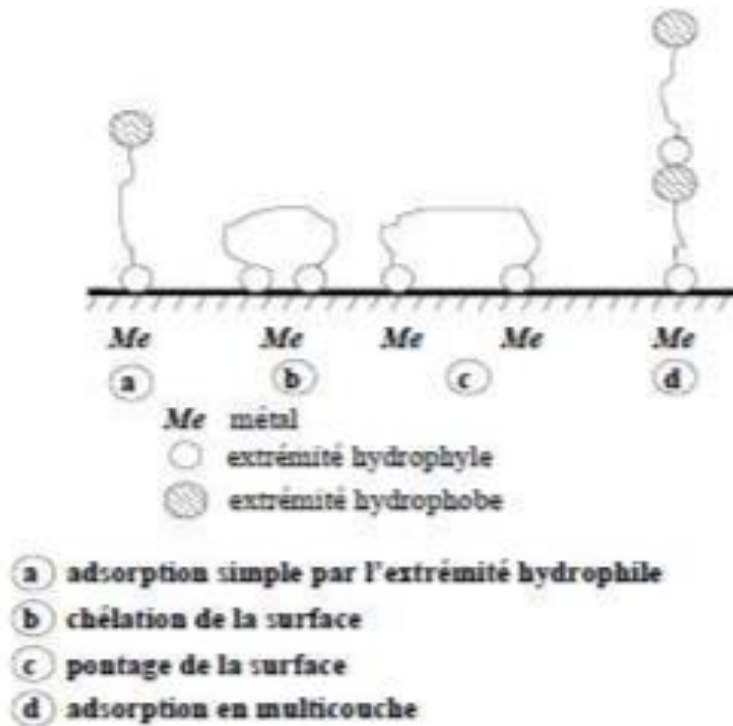
#### II.10.1 Mécanismes de protection de la surface métallique

L'adsorption des molécules d'inhibiteur, à partir des solutions aqueuses, peut être considérée comme un processus d'un quasi substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse Org (aq) et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode, H<sub>2</sub>O (ads).

Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface, en remplaçant les molécules d'eau adsorbées déjà à la surface du métal [86, 87].



Lorsque  $\text{Inh (sol)}$  et  $\text{Inh (ads)}$  sont les inhibiteurs de la solution qui sont adsorbés sur la surface métallique, où  $x$  est les facteurs de dimension qui représente le nombre de molécule d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique [88].



*Figure II- 9 : représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [97].*

**Chapitre III :**  
**Techniques et conditions expérimentale**

**Introduction :**

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 dissolution d'un métal. En plus de la méthode gravimétrique qui repose sur la détermination de la perte de masse au cours du temps et qui reflète mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Nous décrivons ci-dessous les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude [89].

**III.1 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion****III.1.1. Méthode gravimétrique (perte de masse)**

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de 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  $M$  ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces carré de 1.5 cm de diamètre et de 1.5cm [90].

### III.1.2. Avantages et inconvénients de la gravimétrie

#### a. Avantages :

- L'avantage de cette méthode est qu'elle est relativement précise (incertitude sur la balance).

#### b. Inconvénients :

La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne ; l'adhérence des produits de corrosion nécessite un décapage qui peut provoquer une attaque du métal ; reproductibilité n'est pas toujours appréciable (son emploi impose les conditions d'une dissolution générale en l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition) ; ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le temps de manipulation est très long [90].

### III.1.3 Méthodes électrochimiques

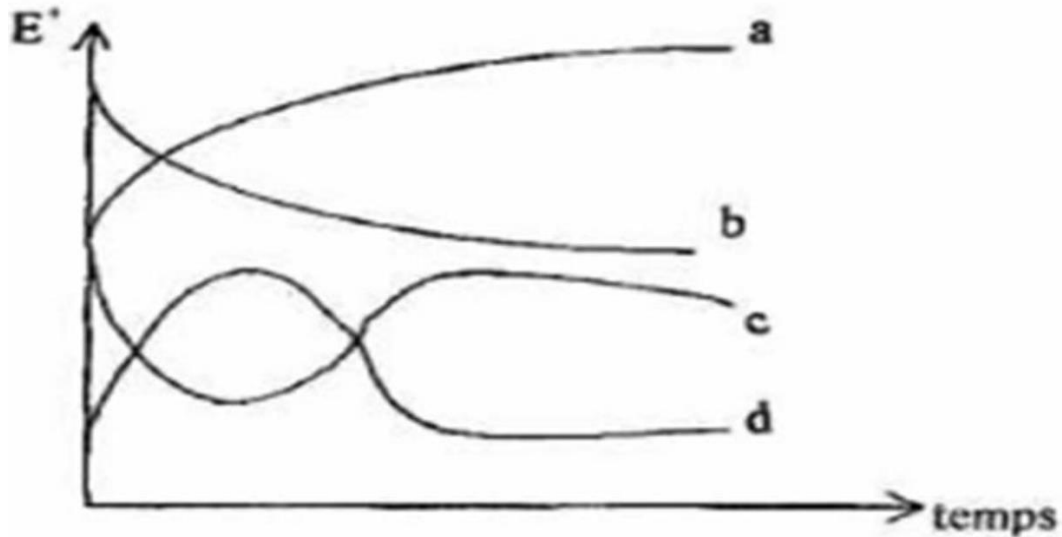
Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

#### *III.1.3.1 Méthodes stationnaires*

##### ➤ **Évolution du potentiel libre en fonction du temps**

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier) également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou dit aussi de dissolution ou de corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps reflète la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [91].



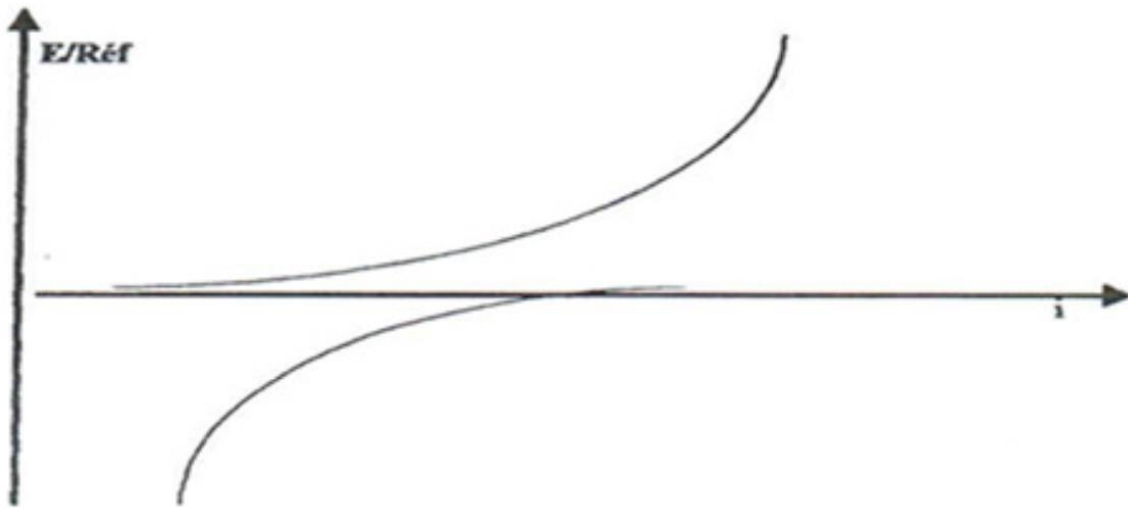
**Figure III- 1 :** Les différents allures des courbes  $E/réf=f(t)$  [92].

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

➤ **Courbes de polarisation intensité- potentiel**

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 et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [93].

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



**Figure III- 2** : 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 (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) 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 [90].

## ❖ Droites de Tafel :

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère  $\log i = f(E)$ . Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation( $\alpha$ ) et en réduction ( $\beta$ ).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

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

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [94].

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

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

Le logarithme donne :

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

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

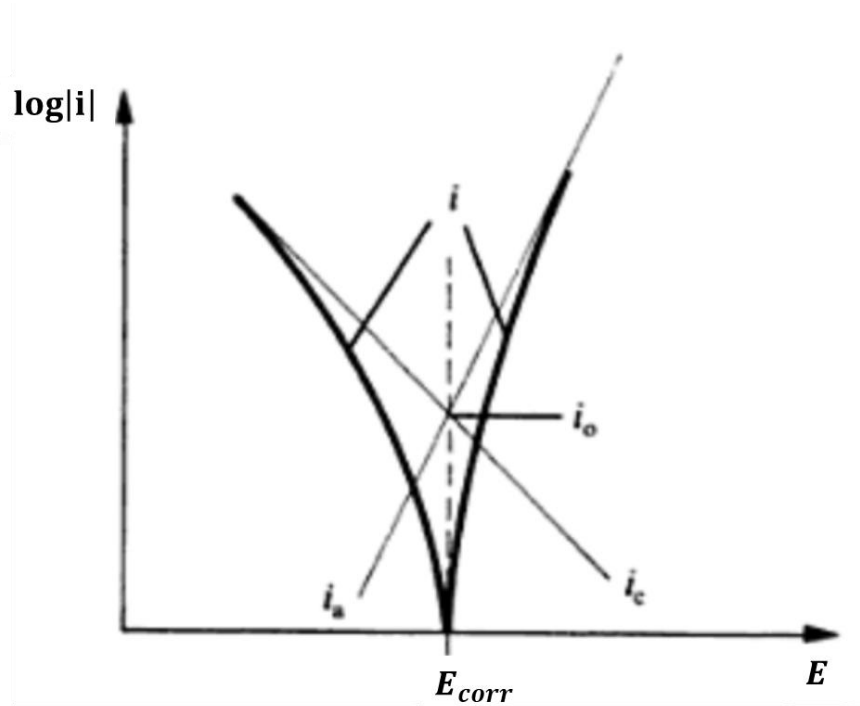
$$b_a = 2.303\beta_a \quad (\text{III.4})$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

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

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (\text{III.6})$$

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



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

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

❖ **Résistance de polarisation :**

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe  $E=f(i)$  au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à  $\pm 200$  mV (figure III .4).

La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en  $\Omega/cm^2$  [95].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \tag{III.7}$$

En posant 
$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 (\beta_a \times \beta_c)} \tag{III.8}$$

On arrive à l'expression : 
$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{III.9}$$

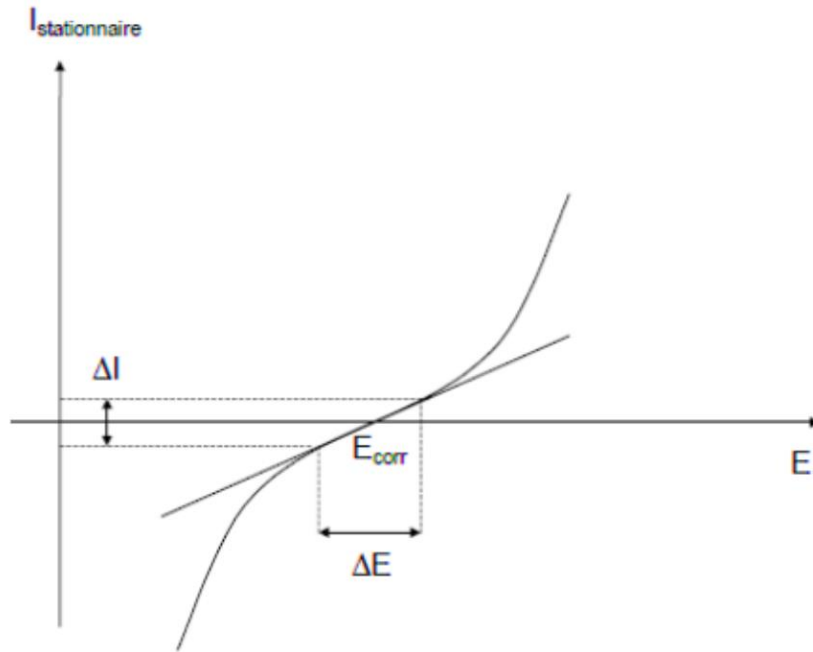


Figure III- 4 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.1.3.2. Méthodes transitoires

➤ La spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma électrique qui décrit le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel [96].

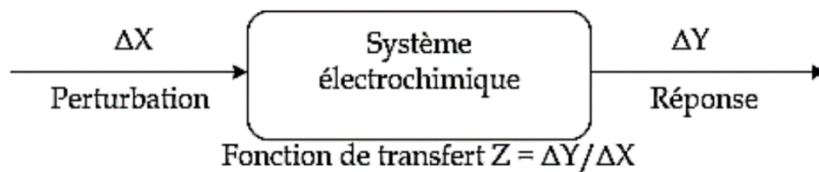
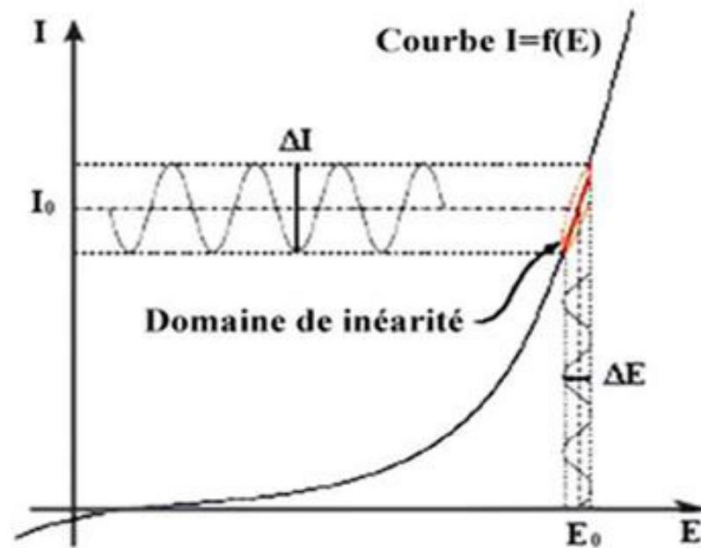


Figure III- 5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal.



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

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

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

Où :

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

$\Delta I(\omega)$  : La réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \tag{III.11}$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \tag{III.12}$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \tag{III.13}$$

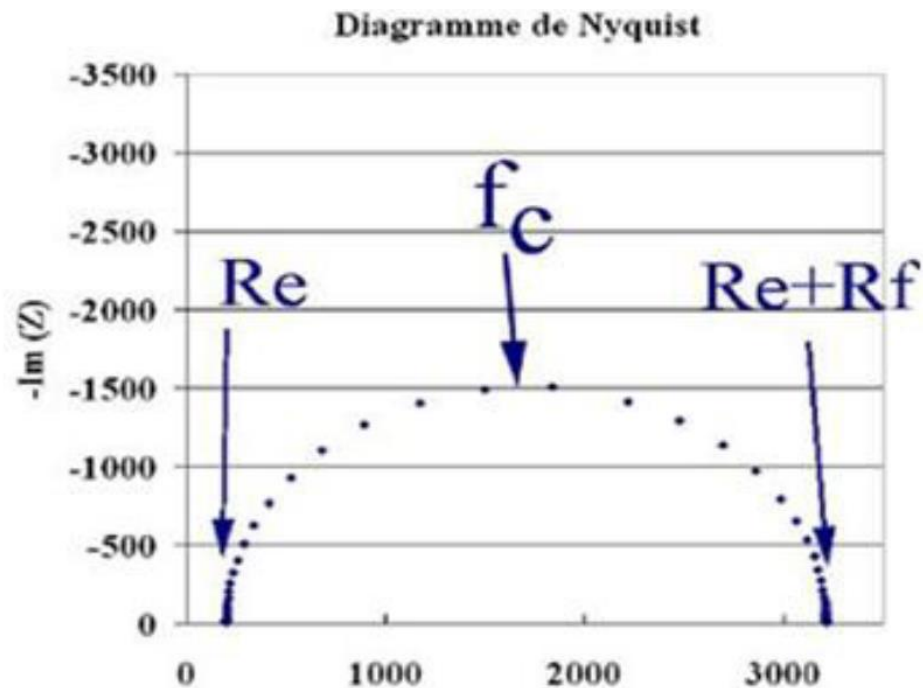
### ❖ Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

### ❖ Diagrammes de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle.

Il permet de déduire directement la résistance de la solution  $R_e$  (lecture de la partie réelle de  $Z$  : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge  $R_t$  (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité  $C_{dc}$  est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [97].



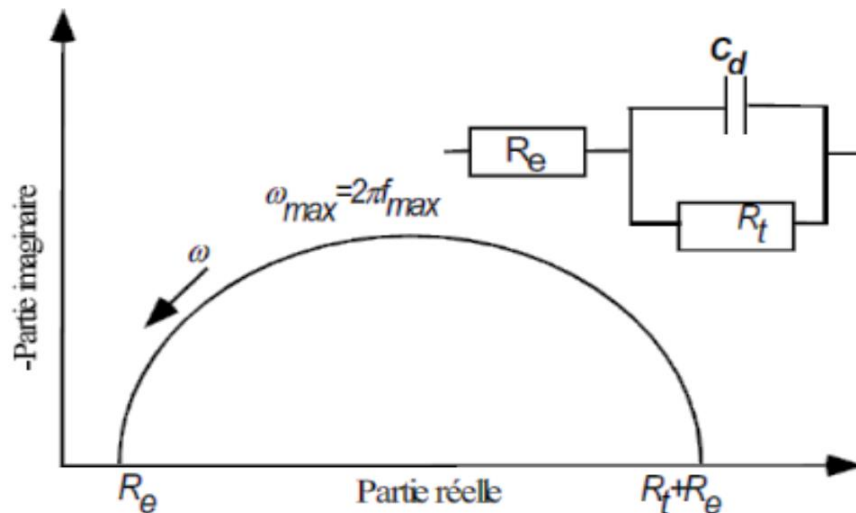
**Figure III- 7 :** Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche ( $C_d$ ). Le couple  $R_t$ - $C_d$  apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [98].

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [90].

#### ❖ Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure III-8 :



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

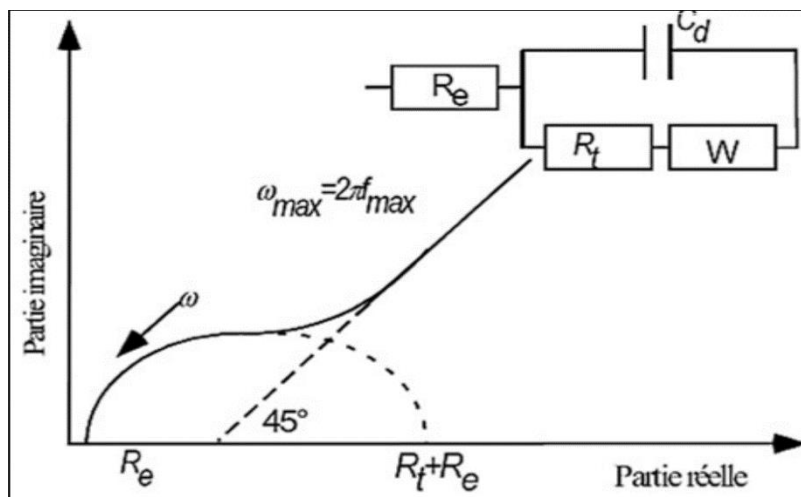
Les deux composantes apparaissent dans la figure :

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

#### ❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

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

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



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

❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

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

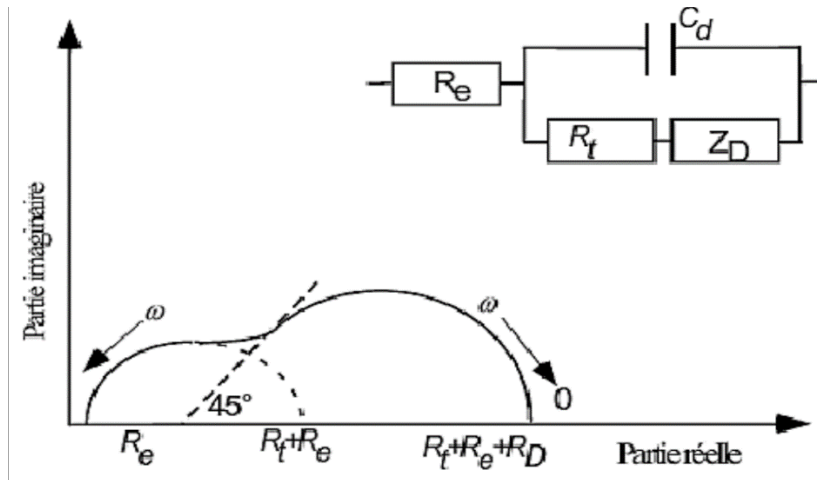


Figure III- 10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

### III.2. Isotherme d'adsorption

#### III.2.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir Est donnée par la relation [99] :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K \cdot C_{inh} \tag{III.14}$$

La forme linéarisée de l'équation (équation III.14) peut être utilisée pour obtenir des tracés linéaires de  $(C\theta)$  en fonction de  $C$ .

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \tag{III.15}$$

Où  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface du métal,  $C$  est la concentration en inhibiteur et  $K$  est la constante d'adsorption.

### III.2.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Temkin est [100] :

$$\exp(-2a\theta) = K \cdot C \quad (\text{III.16})$$

En pratique, l'équation.11 est linéariser pour obtenir l'équation.III.7

$$\theta = -\frac{1}{2a} \ln k - \frac{1}{2a} \ln C \quad (\text{III.17})$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  est le coefficient d'adsorption et  $C$  est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### III.2.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend de paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [101] :

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

L'optimisation linéaire de l'équation II.18 se fait selon la formule suivante :

$$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)C} = \ln K + 2\alpha\theta \quad (\text{III.19})$$

$K$  : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$C$  : est la concentration en inhibiteur.

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

Le paramètre « $\alpha$ » décrit la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Si  $\alpha > 0$ , les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.

Si  $\alpha < 0$ , les interactions sont répulsives.

Si  $\alpha \approx 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [40].

### III.3. Conditions expérimentales

#### III.3.1. Matériaux

##### III.3.1.1. Milieu électrolytique

L'électrolyte utilisé dans notre étude c'est une solution de HCl à 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (96%) et de l'eau distillée.

##### III.3.1.2 Inhibiteur utilisé

Le composé testé dans cette étude est un inhibiteur organique à base de soufre (IOS).

##### III.3.1.3 Acier utilisé

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC38 dont la composition est donnée dans le **tableau III.1**.

**Tableau III- 1** : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38.

Elément d'addition	C	Si	Mn	P	S	Fe
Pourcentage %	0.30 - 0.35	0.15 - 0.35	0.5-1	0.035	0.035	Balance

#### III.3.2. Techniques et procédures expérimentales

##### III.3.2.1. Préparation de la surface des échantillons

La préparation de la surface des échantillons s'effectue par les étapes suivantes :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cylindrique (le diamètre =15 mm et l'épaisseur = 10 mm).
- Polissage, l'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200-400-600-800-900-1000-1200-1500-2000, afin d'obtenir un état de surface brillant et sans rayures.
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, séchés à avec du papier absorbant.
- Dégraissage, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée.
- Séchage, on sèche les pièces à l'aire chaude par un séchoir.

### III.3.2.2. Préparation des solutions inhibitrices

Dans une fiole jaugée de 500 ml de l'acide chlorhydrique HCl on introduit 0.25 g de notre inhibiteur **IOS** à 500 ppm de la solution. Ainsi on prépare les concentrations 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm et 400 ppm on diluant la solution mère (500 ppm) par l'acide chlorhydrique (H Cl) selon la relation suivante :

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (\text{III.20})$$

### III.3.2.3. Protocole de la méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface **S**, pendant le temps **t** d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{A \times t} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad (\text{III.21})$$

Ou :

$m_1$  : la masse initiale avant immersion;

$m_2$ : la masse finale après immersion.

L'efficacité inhibitrice est donnée par les relations suivantes [35] :

$$E (\%) = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (\text{III.22})$$

Où  $V_{\text{corr}}^0$  et  $V_{\text{corr}}$  sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur. Elles peuvent être exprimées ( $\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Il est nécessaire de faire un polissage des échantillons avant chaque essai. Des échantillons cylindriques en acier au carbone XC38 immergés dans des solutions acide (HCl à 1M) à des concentrations définies des inhibiteurs. A titre de comparaison, une solution à blanc (c'est-à-dire une solution sans l'inhibiteur) a été utilisée. Les échantillons ont été retirés, lavés à l'eau distillée et séchés après un temps défini. Ensuite, Les échantillons de l'acier au carbone XC38 ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de type UniBloc Shimadzu AUW220D avec une précision

de  $10^{-5}$  g avant et après immersion dans une solution corrosive. Les expériences ont été réalisées en triple, en prenant la perte de masse moyenne.



Figure III- 11 : Balance analytique.

#### III.3.2.4. Protocole des essais électrochimiques

##### ➤ Montage électrochimique :

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique du comportement du cuivre en milieu corrosif constitué est un potentiostat-galvanostat de type PGZ 301 (marque Radiomètre) et un microordinateur doté d'un logiciel **VOLTAMASTER 4**, et d'une cellule à trois électrodes (Electrode de travail ; Electrode de référence ; Electrode auxiliaire).

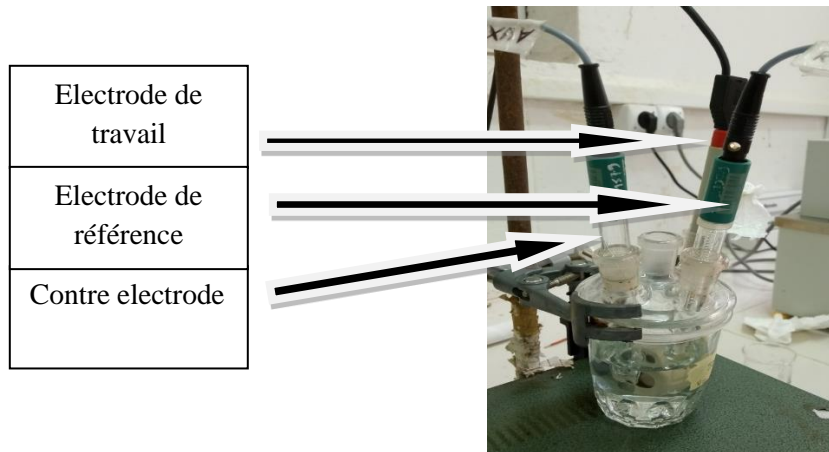


Figure III- 12 : Dispositif d'un système électrochimique.

➤ **Cellule électrochimique à trois électrodes**

Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes et à double paroi. 500 ml de forme cylindrique a un volume 500 m.

- Une électrode de travail (*ET*).
- Une contre électrode en Platine (*CE*).
- Une électrode de référence en *Ag/Ag Cl/KCl*.



**Figure III- 13 :** Cellule électrochimique à trois électrodes.

❖ **Élaboration de l'électrode de travail**

L'échantillon d'acier, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous forme cylindrique de 1 cm d'axe et d'un diamètre de 12 mm, par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur et de résine).

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface.

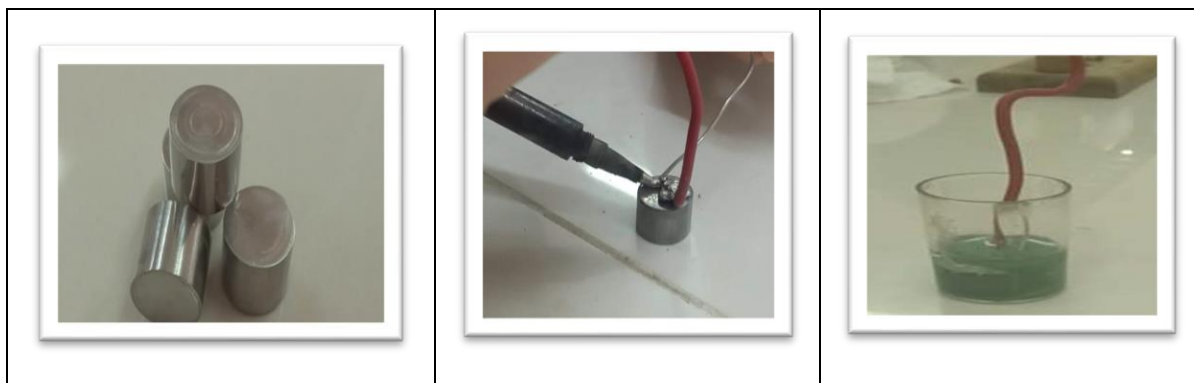


Figure III- 14 : Préparation de l'électrode de travail.



Figure III- 15 : Électrode de travail.

#### ❖ Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est de  $Ag/AgCl/KCl$ . Il s'agit d'un fil d'argent, recouvert en partie d'un film d' $AgCl$  et plongeant dans une solution saturée de  $KCl$  avec quelques gouttes de  $AgNO_3$ .

#### ❖ Électrode auxiliaire ou contre électrode

L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine (surface active  $31.4 \text{ mm}^2$ ), dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.

#### ➤ Condition des mesures électrochimiques

Avant chaque mesure, l'électrode de travail (WE) est immergée dans la solution corrosive pendant une heure ( $HCl$  à  $1M$ ). Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de circuit ouvert sur une gamme de fréquences de  $50 \text{ kHz}$  à  $10 \text{ MHz}$  et avec une perturbation de l'amplitude du signal de  $10 \text{ mV}$ . Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été réalisées avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  dans un intervalle de potentiel de  $-700$  à  $-200 \text{ mV}$ .

Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires.

Les données ont été interprétées après un traitement à l'aide du logiciel Ec-lab.

#### *III.3.2.5. Analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB)*

La corrosion est un phénomène électrochimique, de ce fait, les méthodes d'analyse de surface rendent compte de l'état du métal sont nécessaires pour compléter l'interprétation des résultats obtenus.

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé. La microscopie électronique à balayage est utilisée pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) [35].

L'examen de notre échantillon a été effectué en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Quanta EFG 250, destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs. Nous avons réalisé des images MEB de la surface du XC38 avant et après 24 heures d'immersion dans H Cl à 1M sans et avec addition de 500 ppm de l'inhibiteur.



**Figure III- 16 :** Microscope électronique à balayage.

**Conclusion :**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal, mais elle ne permet pas l'évaluation des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et l'inhibition. Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquable. La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

# **Chapitre IV :**

## **Résultats et discussion**

## Introduction

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux.

Dans ce chapitre le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu d'acide chlorhydrique sans et avec addition d'inhibiteur organique **IOS** sera évalué par la méthode gravimétrique et des méthodes électrochimiques.

## IV.2. Résultats et discussions

### IV.2.1. Mesures gravimétriques

Nous avons effectué des mesures gravimétriques (perte de masse) sur des échantillons d'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique, afin de déterminer la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur **IOS**.

La vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) est donnée par la relation suivante [102] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times t} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses de l'échantillon avant et après immersion dans le milieu corrosif.

L'efficacité inhibitrice calculée à partir des mesures de pertes de masse selon la relation [103] :

$$E_w(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(i)}}{V_{corr}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

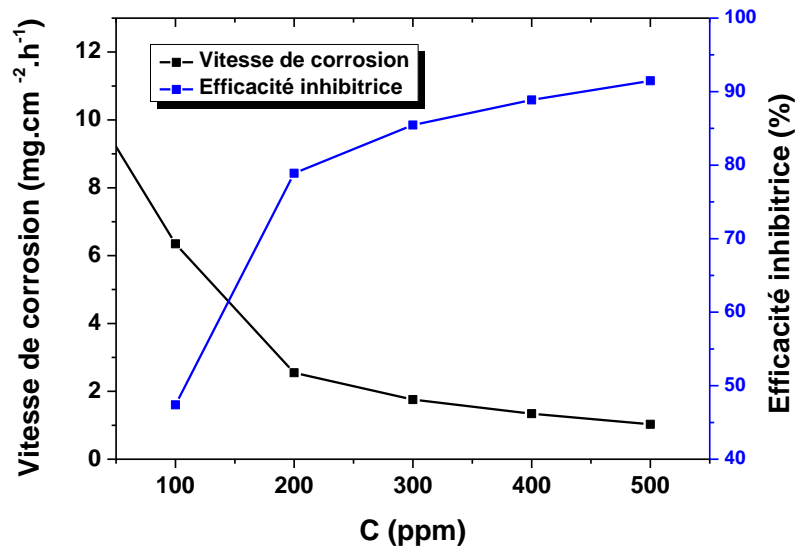
$V_{corr}$  Et  $V_{corr(i)}$  sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur. Elles peuvent être exprimées ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ).

Les résultats des mesures gravimétriques sont présentés dans le **tableau IV.1**.

**Tableau IV- 1** : résultats des mesures gravimétriques d'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur IOS, après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M et à température ambiante.

Concentration (ppm)	Diamètre (Cm)	Hauteur (Cm)	Surface (Cm <sup>2</sup> )	m <sub>1</sub> (mg)	m <sub>2</sub> (mg)	Δm (mg)	V <sub>corr</sub> (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E <sub>w</sub> (%)
Blanc (HCl)	1,1	0,6	3,98475	13,49051	11,18222	2,30829	12,068	-
100	1,1	0,6	3,98475	13,8274	12,51324	1,31416	6,348	47,4
200	1,1	0,65	4,158	13,87456	13,2662367	0,60832	2,547	78,896
300	1,1	0,62	4,05405	13,96579	13,60408	0,36171	1,755	85,458
400	1,1	0,62	4,05405	13,68788	13,40065	0,28723	1,343	88,87
500	1,1	0,62	4,05405	13,75835	13,51823	0,24012	1,028	<b>91,478</b>

La variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie après 24 heures d'immersion en fonction de différentes concentrations de l'inhibiteur **IOS** et sont représentées dans la **figure IV.1**



**Figure IV- 1** : Vitesse de corrosion de l'acier au carbone XC38 et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur IOS dans une solution de HCl à 1M.

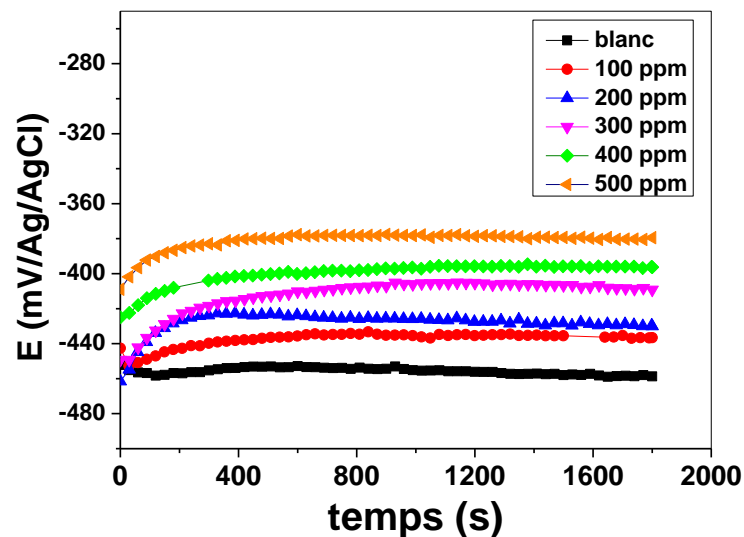
Les résultats présentés dans la **figure IV.1** montrent que de l'inhibiteur **IOS** agit efficacement comme inhibiteur de corrosion. Nous avons observé que l'inhibiteur **IOS** agit efficacement abaisse la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction de l'augmentation de la concentration de ce composé. Cela peut résulter de l'augmentation de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique en fonction de l'augmentation de ses concentrations [104].

La concentration de **500 ppm** a été prise comme une concentration optimale avec une efficacité de **91,478%**.

## IV.2.2. Mesures électrochimiques

### IV.2.2.1. Mesures du potentiel de circuit ouvert (OCP)

La **figure IV.2** présente le potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier XC38 avec et sans inhibiteur **IOS** dans une solution corrosive HCl à 1M.



**Figure IV- 2** : Suivi du potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'acier XC38 à différentes concentrations de l'inhibiteur IOS dans une solution HCl à 1M.

La **figure IV.2** montre qu'après immersion tous les systèmes se stabilisent rapidement à un potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de **-460mV**.

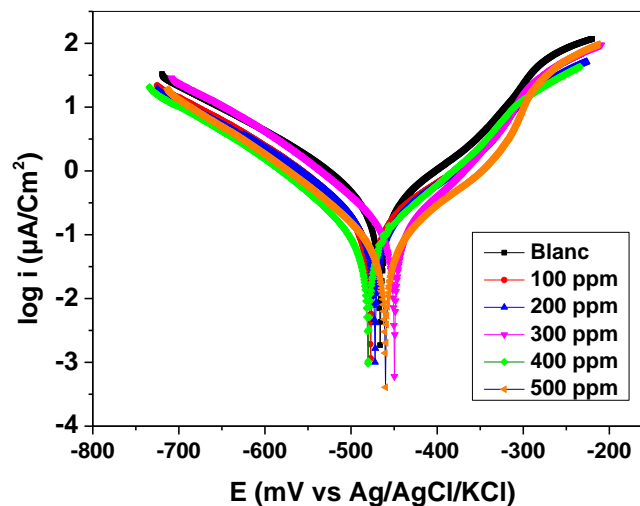
Au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur **IOS** augmente l'OCP évolue vers des valeurs plus positives. Cela implique que l'inhibiteur a un effet dissuasif sur les processus corrosifs qui produisent à la surface du métal dans une solution d'acide chlorhydrique (oxydation

du fer et réduction des ions hydrogène) [ 105 , 106 , 107 , 108 ]. Le changement positif de l'OCP pourrait être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur **IOS** sur la surface métallique et la diminution de la quantité d'acier exposée à la solution corrosive [109].

#### IV.2.2.2. Courbes de polarisation potentiodynamique (PDP)

L'inhibiteur **IOS** est soumis à l'étude de corrosion par des mesures de polarisation pour l'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

Les courbes de polarisation de Tafel sont présentées dans la **figure IV.3** et les paramètres de corrosion tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), l'intensité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice sont présentés dans le **tableau IV.2**.



**Figure IV- 3 :** Courbe de Tafel de l'acier XC38 en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur IOS dans une solution HCl à 1M.

L'efficacité inhibitrice ( $E_{icorr}$  (%)) a été calculée à partir du diagramme de Tafel en adoptant l'expression suivante [110] :

$$E_{icorr}(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (IV.3)$$

Avec :  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$  densité de courant de la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur calculée à partir du diagramme de Tafel.

L'efficacité inhibitrice ( $E_{Rp}(\%)$ ) a été également calculée à partir des valeurs de la résistance de polarisation selon l'expression suivante [111] :

$$E_{Rp}(\%) = \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Avec :  $R_p^0$  et  $R_p$  représentent les valeurs de résistance de polarisation du système avant et après l'ajout de l'inhibiteur. Respectivement.

**Tableau IV- 2** : Paramètres de polarisation de l'inhibiteur IOS.

Parameters	Concentration (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mVdec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mVdec <sup>-1</sup> )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Vitesse de corrosion (mm.an <sup>-1</sup> )	Correlation	$E_{icorr}$ (%)	$E_{Rp}$ (%)
<b>Blanc</b>	HCl	<b>-466.322</b>	<b>321.289</b>	<b>121.2</b>	<b>116.7</b>	<b>71.9</b>	<b>2.119</b>	<b>0.9998</b>	-	-
<b>IOS</b>	50	-477.188	135.018	113.3	92.6	141	0.890	0.9994	57,97	49,00
	100	-471.769	128.155	106.1	97.8	156	0.845	0.9999	60,11	53,91
	200	-449.582	116.503	83.5	91.1	194	0.768	0.9999	63,73	62,93
	400	-480.246	87.663	93	95.5	251	0.578	0.998	72,71	71,35
	500	-460.039	74.406	97.1	101.3	384	0.491	0.9994	<b>76,84</b>	<b>81,27</b>

Les résultats des mesures de polarisation indiquent que l'intensité du courant de corrosion diminue considérablement avec l'ajout de l'inhibiteur. De plus, nous avons remarqué une élévation de la de résistance de polarisation avec diverses concentrations de notre inhibiteur [ 112 , 113].

Ensuite, il est remarquable que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration augmentent en raison de l'adsorption de l'inhibiteur **IOS** sur la surface de l'acier au carbone XC38.

On remarque aussi qu'il y a un **petit** changement dans le potentiel de corrosion aune valeur maximale de  $\Delta E_{corr}$  environ **19 mV** qui est **bien** inférieur à  $\pm$  **85 mV** par rapport au blanc, ce qui confirme que ce composé agisse comme inhibiteur de type mixte [114].

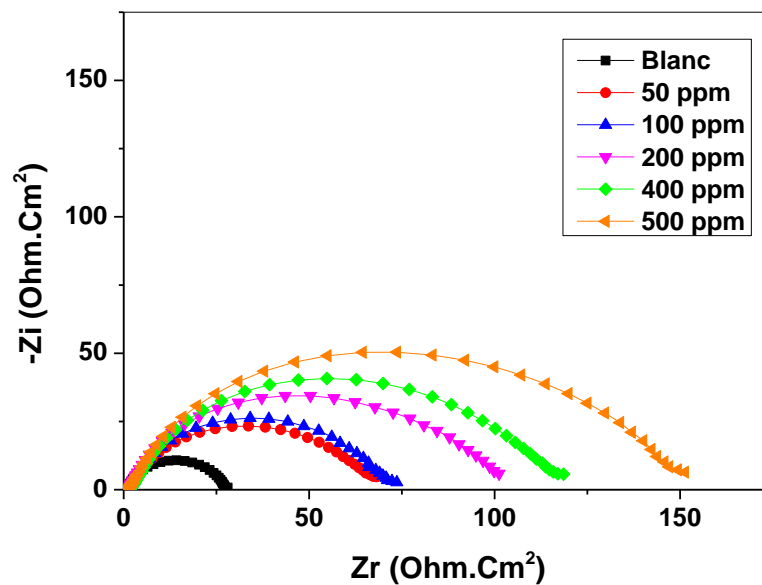
L'ajout de l'inhibiteur **IOS** au milieu HCl à 1M entraine une modification des valeurs des pentes de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), ce qui indique que l'addition de cet inhibiteur retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques.

D'après le **tableau IV.2**, nous pouvons remarquer que l'efficacité inhibitrice maximale environ **81,27%** à une concentration de **500 ppm**.

#### IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'effet inhibiteur de corrosion de l'inhibiteur **IOS** sur l'acier au carbone XC38 dans l'acide chlorhydrique 1M a été réalisé par la méthode spectroscopique d'impédance électrochimique.

Cette technique explique le mécanisme d'inhibition de l'inhibiteur **IOS** à la surface de l'électrode de travail. Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir des mesures EIS pour l'acier au carbone XC38 dans l'environnement HCl à 1 M en absence et en présence de l'inhibiteur **IOS** à 298 K sont présentés sur la figure **IV.4**.



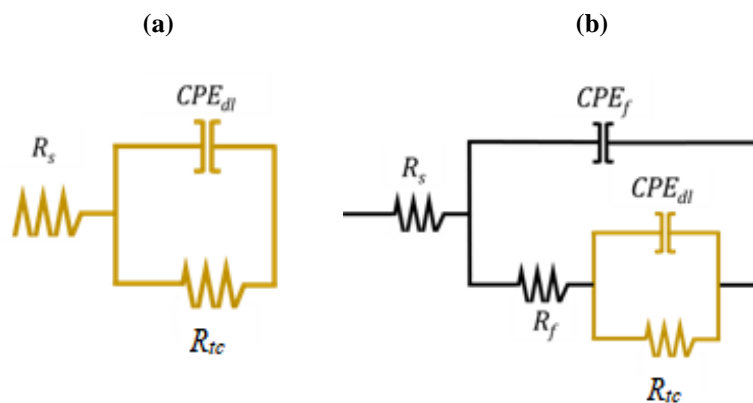
**Figure IV- 4 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone XC38 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur IOS dans une solution HCl à 1M.

D'après ces graphiques (figure **IV.4**), il est évident que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation de l'impédance de l'acier au carbone XC38. En plus il est remarquable la présence d'une seule boucle capacitive à haute fréquence sont illustrées dans les tracés des diagrammes Nyquist.

L'utilisation de *CPE* pour remédier à des circonstances non idéales sur des surfaces solides ; ce réglage doit masquer les autres composants du circuit équivalent. Alternativement. Le *CPE* peut être considéré comme un condensateur parfait.

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 par l'inhibiteur **IOS** à différentes concentrations semble être médiée par le même mécanisme comme le montre le fait qu'aucun changement dans le profil du comportement d'impédance n'a été observé lorsque la concentration de l'inhibiteur **IOS** a été modifiée [115].

Les paramètres d'impédance obtenus en ajustant les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique par circuit équivalent (**figure IV.5**) à l'aide du logiciel EC-Lab contenant la résistance de la solution ( $R_s$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), l'élément à phase constante et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le **tableau IV.3**.



**Figure IV- 5 :** Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte. (a) Solution sans inhibiteur (blanc) et (b) Solution contenant de l'inhibiteur IOS.

Le circuit équivalent qui est présenté dans la **figure IV.5 (a)** a été utilisé pour décrire le diagramme de Nyquist de la solution sans inhibiteurs. Les résultats les mieux adaptés pour décrire les diagrammes de Nyquist des solutions inhibées par l'inhibiteur **IOS** ont été observés à l'aide d'un circuit équivalent illustré à la **figure. IV.5 (b)**.

La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et l'élément à phase constante à double couche  $CPE_{dl}$  ( $Q_{dl}$ ,  $n_{dl}$ ) étaient corrélés (**figure IV.5 (a)**).

Comme le montre la **figure IV.5 (b)** deux nouveaux éléments ont été ajoutés dans le circuit électriquement équivalent afin de définir l'interface métal/solution avec précision où.  $R_f$

reflétait la **résistance du film** des molécules d'inhibiteur adsorbées et le  $CPE_f$  ( $Q_f$ ,  $n_f$ ) était l'élément à phase constante de la couche du film. En pratique. La capacité d'une double couche d'un film se comporte plus comme un élément à phase constante ( $CPE$ ) qu'un simple condensateur.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation [115] :

$$E_{EIS}(\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \times 100 \quad (IV. 5)$$

Où :  $R_{tc}^0$  et  $R_{tc}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

Le taux de recouvrement  $\theta$  est calculé à partir de la résistance de transfert de charges selon le rapport : suivant :

$$\theta = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \quad (IV. 6)$$

**Tableau IV- 3 :** Paramètres d'impédance l'inhibiteur IOS contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1 M.

Concentration (ppm)	$R_s$ ( $\Omega.Cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega.Cm^2$ )	$n_{dl}$	$Q_{dl} \times 10^{-5}$ ( $\mu F s^{n_{dl}-1} cm^{-2}$ )	$R_f$ ( $\Omega.Cm^2$ )	$n_f$	$Q_f \times 10^{-5}$ ( $\mu F s^{n_f-1} cm^{-2}$ )	$E_{EIS}$ (%)	$\theta$
Blanc (HCl)	0.673	25.680	0.84	164.00	-	-	-	-	-
100	1.678	60.700	0.77	128.00	3.381	0.95	20.80	57,69	0,576
200	0.954	68.380	0.72	232.00	3.499	1.00	42.40	62,44	0,624
300	0.873	82.130	0.75	288.00	2.264	1.00	8.630	68,73	0,687
400	1.413	108.60	0.73	127.00	6.182	1.00	16.70	76,35	0,763
<b>500</b>	<b>0.818</b>	<b>155.74</b>	<b>0.73</b>	<b>171.00</b>	<b>0.027</b>	<b>0.73</b>	<b>11.02</b>	<b>83,51</b>	<b>0,835</b>

Le **tableau IV.3**, montre que, les données de  $R_{tc}$  augmentent avec l'augmentation de la dose de notre composé, ce qui entraine une augmentation de l'efficacité inhibitrice [116].

Les résultats étudiés montrent que, l'inhibiteur **IOS** a une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion en raison de la forte adsorption de ce composé à la surface de l'acier au carbone XC38 [115, 117].

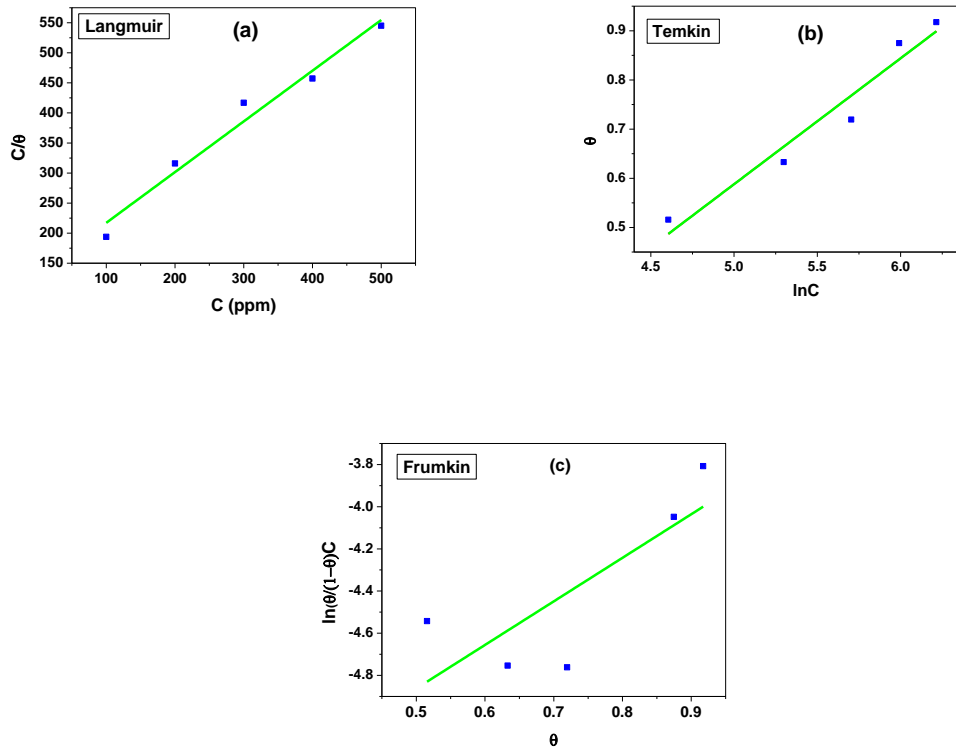
L'efficacité inhibitrice maximale de l'inhibiteur **IOS** est environ **83,51%** à une concentration de **500 ppm**.

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

### **IV.2.3. Isothermes d'adsorption**

L'analyse des isothermes d'adsorption peut aider les chercheurs à en savoir plus sur le processus d'adsorption de l'inhibiteur et ses interactions avec la surface de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1 M.

Les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été évaluées en utilisant les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin.



**Figure IV- 6 :** Isothermes d’adsorption de l’inhibiteur IOS sur la surface l’acier au carbone XC38 : Langmuir, Temkin et Frumkin.

La courbe  $C/\theta$  en fonction de la concentration  $C$  est linéaire (**figure IV.6 (a)**) avec un coefficient de corrélation  $> 0,99$  (**Tableau IV.4**), cela montre que l’adsorption de l’inhibiteur **IOS** sur la surface de l’acier au carbone XC38 en milieu HCl à 1 M obéit à l’isotherme d’adsorption de Langmuir.

**Tableau IV- 4 :** Coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus par les isothermes de Langmuir.Temkin. Et Frumkin aux températures ambiante.

Coefficient de corrélation	Langmuir	Temkin	Frumkin
$R^2$	0.993	0.974	0.931

La valeur de la constante d'équilibre du processus d'adsorption  $K_{ads}$  est obtenue en extrapolant la droite à l'axe  $(C/\theta)$ , ainsi que l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^\circ$  est déterminée par l'équation suivante [102] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (IV.7)$$

Où :  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est l'énergie libre standard d'adsorption ( $KJ.mol^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfait en ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),  $55.5$  est la concentration de l'eau en solution ( $mol.L^{-1}$ ) et  $T$  est la température en ( $K$ ).

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [103].

Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  voisines de  $-20 KJ.mol^{-1}$  ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de  $-40 KJ.mol^{-1}$  ou plus négatives impliquent que l'inhibiteur et la surface de l'acier partagent ou transfèrent des charges (chimisorption) [103].

Le **tableau IV.5** montre les valeurs estimées de  $K_{ads}$  et  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  pour l'inhibiteur **IOS**.

**Tableau IV- 5** : Paramètres d'adsorption de l'inhibiteur IOS.

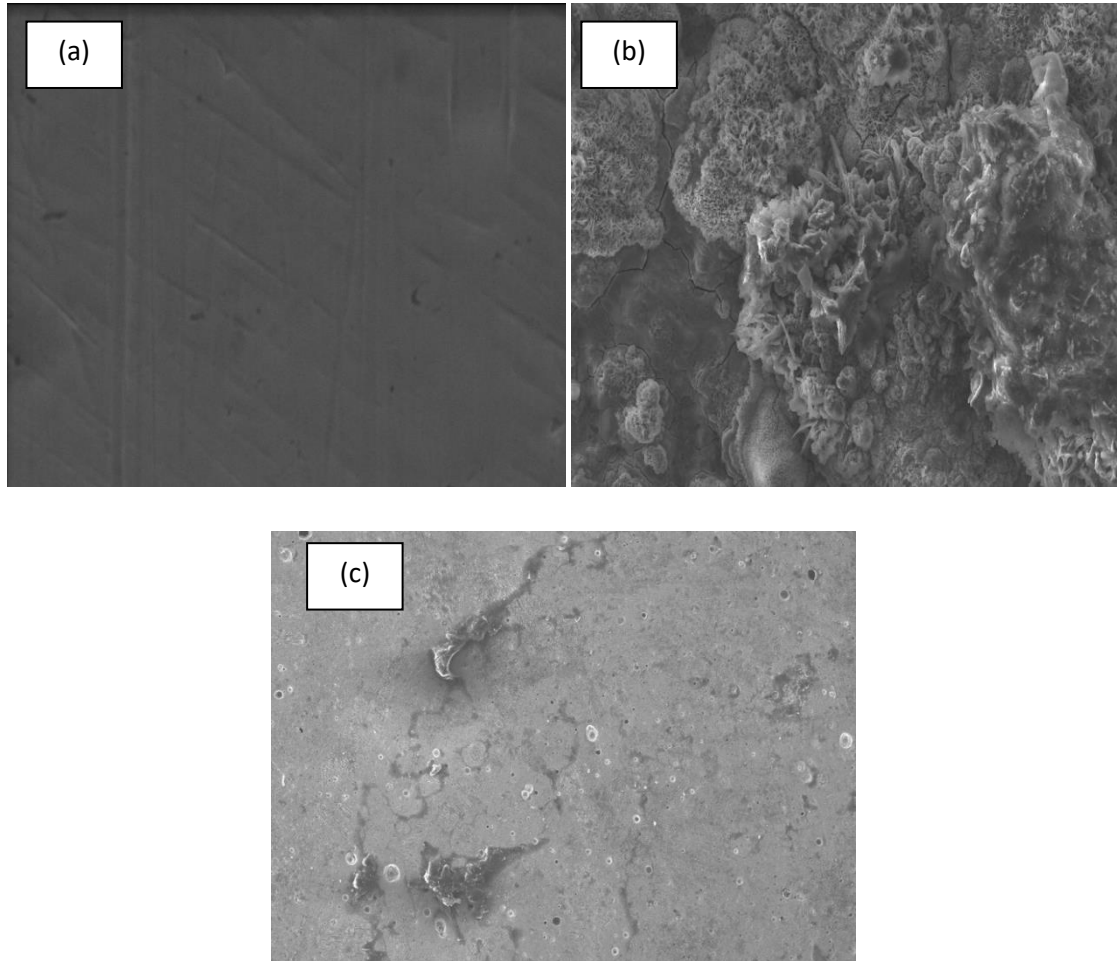
	$K_{ads}$ ( $L.mol^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ ( $Kj.mol^{-1}$ )
Inhibiteur <b>IOS</b>	2137,48	-30,4263

D'après le **tableau IV.3**, nous avons remarqué que, une valeur négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indique la spontanéité de processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier au carbone XC38.

En plus, la valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est proche de  $-30 KJ.mol^{-1}$  indique que l'inhibiteur **IOS** protège de l'acier au carbone XC38 contre corrosion dans une solution HCl à 1 M par un processus d'adsorption chimie-physique.

#### **IV.2.4. Analyse de la surface par microscope électronique à balayage (MEB)**

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage (MEB) afin de pouvoir déterminer l'état de surface du XC38 avant et après immersion pendant 24 heures dans une solution HCl à 1M en absence et en présence de 500 ppm de l'inhibiteur. **IOS** sont représentées sur **la figure IV.7**.



**Figure IV- 7:** Images MEB de la surface du XC38 avant (a) et après 24h d’immersion dans HCl à 1M sans (b) et avec addition de 500 ppm de l’inhibiteur IOS

D’après **la figure IV.7**, nous remarquons sur l’image (a) que le XC38 utilisé dans cette étude contient à l’origine quelques piqûres et que sur sa surface on observe des rayures ces derniers sont le résultat d’un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface.

Après 24h d’immersion dans H Cl à 1M (image(b)), il est clair que la surface du XC38 est fortement endommagée et que les nombres des rayures et piqûres sont multipliés.

L’examen de l’image (c) montre clairement la présence d’un film protecteur sur la surface du XC38. Ceci confirme que l’inhibition **IOS** de la corrosion du XC38 est due à la formation d’un film adhérent et stable sur la surface du métal [115-117].

**Conclusion**

Dans cette étude, les résultats expérimentaux montrent que composé IOS est considéré comme inhibiteur de bonne efficacité contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans la solution de HCl à 1M. L'efficacité inhibitrice de ce composé (IOS) augmente avec l'augmentation de la concentration.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu agressifs d'acide chlorhydrique à 1M par un inhibiteur organique à base de soufre (**IOS**) par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques avec une caractérisation de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous exposons ci-dessous les résultats les plus importants :

- L'inhibiteur organique **IOS** est considéré comme inhibiteur excellent contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans la solution de HCl à 1M.
- Les courbes de polarisation montrent que, le composé **IOS** est un inhibiteur de type mixte qui retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques.
- Les résultats obtenus à partir de la méthode gravimétrique sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- L'efficacité inhibitrice obtenue à partir des courbes de polarisation, de spectroscopie d'impédance électrochimique et des mesures gravimétriques augmente avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur **IOS**.
- L'efficacité inhibitrice maximale de **91,478%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm**.
- L'adsorption de l'inhibiteur **IOS** à la surface de l'acier au carbone XC38 suit l'isotherme d'adsorption de **Langmuir**.
- La valeur de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  qui est proche de **-30 KJ.mol<sup>-1</sup>** confirme que l'inhibiteur **IOS** protège de l'acier au carbone XC38 contre corrosion dans une solution H Cl à 1 M par un processus **d'adsorption chimie-physique**.
- La microscopie électronique à balayage confirme la présence d'un **film protecteur** sur la surface de l'acier au carbone XC38 par l'adsorption de l'inhibiteur **IOS**.

## Résumé

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans un milieu agressifs d'acide chlorhydrique à 1mol/L par un inhibiteur organique à base de soufre (IOS) par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Enfin nous avons effectué une analyse de surface sont par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus par les différentes méthodes montrent que : l'inhibiteur IOS est un bon inhibiteur contre la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution HCl à 1M. L'efficacité inhibitrice maximale de **91,478%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm**. L'adsorption de ce composé sur la surface de XC38 par adsorption **chimie-physique** ( $\Delta G_{ads}^{\circ} \approx -30\text{KJ.mol}^{-1}$ ). La microscopie électronique à balayage confirme la présence d'un **film protecteur** sur la surface de l'acier au carbone XC38 par l'adsorption de l'inhibiteur IOS.

**Mots clés :** Corrosion, acier au carbone, inhibition et adsorption

## Summary

The present work was devoted to the study of the corrosion inhibition of XC38 carbon steel in an aggressive medium of hydrochloric acid at 1mol/L by an organic sulfur-based inhibitor (IOS) by the gravimetric method and electrochemical methods. Finally we performed a surface analysis are by scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained by the various methods show that: the IOS inhibitor is a good inhibitor against the corrosion of XC38 carbon steel in a HCl solution. The maximum inhibitory efficiency of **91.478 %** was obtained at the concentration of **500 ppm**. The adsorption of this compound on the surface of XC38 by **chemical-physical** adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ} \approx -30\text{KJ.mol}^{-1}$ ). Scanning electron microscopy confirms the presence of a **protective film** on the surface of XC38 carbon steel by the adsorption of IOS inhibitor.

**Keywords:** Corrosion, carbon steel, inhibition and adsorption.

## ملخص

تم تخصيص العمل الحالي لدراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني XC38 في وسط عدواني من حمض الهيدروكلوريك عند تركيز 1 مول / لتر ، بواسطة مثبط عضوي يحتوي على الكبريت (IOS) بطريقة قياس الجاذبية والطرق الكهروكيميائية. وأخيراً أجرينا تحليلاً للسطح عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (MEB) .

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بالطرق المختلفة أن المثبط IOS هو مثبط جيد ضد تآكل الفولاذ الكربوني XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك. وتم الحصول على الكفاءة المثبطة القصوى بنسبة **91.478 %** بتركيز **500 جزء من المليون**. يتم امتصاص هذا المركب على سطح المعدن عن طريق امتصاص كيميائي فيزيائي ( $\Delta G_{ads}^{\circ} \approx -30\text{KJ.mol}^{-1}$ ). يؤكد الفحص المجهر الإلكتروني وجود **طبقة واقية** على سطح الفولاذ الكربوني XC38 عن طريق امتصاص المثبط IOS. **الكلمات المفتاحية:** التآكل ، الكربون الصلب ، امتصاص.

## Références Bibliographiques

- 
- [1] H.UHLIG," corrosion et protection ". Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102,**1970**.
- [2] D. LANDOLT, "Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", **1993**.
- [3] D. LANDOT, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne,**1993**.
- [4] P. A. Schweitzer; «Fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods » by Taylor and Francis Group, LLC. **2010**.
- [5] H. Herbert, R. Uhlig, R. W. Revie; «Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering » 4th Ed. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, 2008.
- [6] B. HAMMOUTI, R. SALGHI, S. KERRIT, J. ELECTROCHEM. Soc. 47, 31 ,**1998**.
- [7] R.T. Sanderson, J.Am.Chem.Soc.105.2259, **1983**.
- [8] A.KHENADEKI : Etude THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE L'EFFET D'INHIBITION de la corrosion d'un ACIER au CARBONE par les DÉRIVÉES de base de Schiff EN milieu ACIDE CHLORHYDRIQUE, MÉMOIRE de Magister, Université de TLEMCEM , **2013**.
- [9] Dr. H ,BENSABRA.COURS de Corrosion et Protection des MÉTAUX ; Université de JIJEL **2016**.
- [10] K. ROUIBAH, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", 2003.
- [11] MEHIBIL. R. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister Université de Skikda. **2008**.
- [12] BENSAAIDA. S. Effet des inhibiteurs de corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2MoO_4$  et  $ZnCl_2+Na_2MoO_4$  sur le comportement de l'acier pour armature a BETON en milieu oxydant  $NACL$ , Université Mohamed KHIDER, B.P 145 Biskra, **2013**.
- [13] H. EL BAKOURI. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – OUIJDE.
- [14] MEHIBIL. R. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister Université de Skikda. **2008**.
- [15] ISBN, corrosion et inhibition des puits et collectes, édition TECHNIP, Paris, **1981**.
- [16] KHERRAF . S, comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda, Algérie, **2008**.

- 
- [17] HABCHI. A, étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du SULFARLER et leur sel correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 %, mémoire de master, université de KASDI MERBAH OUARGLA, ALGERIE, **2013**.
- [18] BUCHHET. R. G, A compilation of corrosion PETENTIELS reported for intermetallic phase in ALLUMINUM alloys, J, ELECTROCHEM. soc, **1995**.
- [19] Uhlig. H.H, corrosion and corrosion control, Wiley, New York, **1971**.
- [20] ROUIBAH . K, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", **2003**.
- [21] N. SHANTHINI, T. JEYARAJ, Archives of applied science research, 4(5):2213-2222, **2012**.
- [22] Mendoza, A.R. Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts; University of WATERLOO, ONTARIO, Canada. pp 126, (**2000**).
- [23] DR.BEN SABRA, H. COURS de Corrosion et Protection des Métaux ; Université de JIJEL, **2016**.
- [24] BOUKHATEM Asma. AOUF RABIAA, contribution à l'étude des propriétés ANTIOXYDANTES et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une PRODIGIOSINE d'une souche de SERRATIA MARCESCENS, mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef, Algérie, **2016**.
- [25] LANDOLT. D : Corrosion et chimie de surface des matériaux « traité des matériaux », Edition : Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 12 ,**1993**.
- [26] Lamoureux. J.J, « Précis de corrosion », édition : Paris : Masson. ; Laval (Québec) : Beauchemin ,**1994**.
- [27] D. William, Jr. CALLISTER, Science et génie des matériaux, Modulo Editeur, pp 505-520, **2001**.
- [28] D. LANDOLT : Corrosion et chimie de surface des matériaux « traité des matériaux », Edition : Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 12 ,**1993**.
- [29] H. UHLIG, « corrosion et protection » Edition : Dunod, Paris ,**1970**.
- [30] P. Olav GARTLAND: Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines. CORR Ocean USA, NACE, Houston, **1998**.
- [31] P. BOUMERSBACH, C. Dumont, J. P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism" 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), **2005**.
- [32] R.D. Kane, S. Srinivasan, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX. <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>, **1996**.

- 
- [33] P. BOUMERSBACH, C. Dumont, J. P. M I LLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism" 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), **2005**.
- [34] R. Winston corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering department of materials science and engineering Massachusetts institute of technology **2008**.
- [35] V. S. SASTR green corrosion inhibitors theory and practice.
- [36] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.
- [37] R. BENSIMON, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [38] M. ANNOU, Mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) » Université KASDI MERBAH Ouargla, Algérie, **2013**.
- [39] J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition » ns MASSON, (**1994**).
- [40] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.
- [41] Mr. MAREC. « Corrosion et protection cathodique ». Ecole d'application des techniques gazières. Protection contre la corrosion. **1996**.
- [42] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.
- [43] Paumelle, P., « Simulation des systèmes de protection cathodique », Corrosion et Anticorrosion, CETIM, 71-84, **25 au 26 novembre 1997**.
- [44] M. GHELLAI Etude sur le système de protection Cathodique PC et Maintenance de la Canalisation Multi produit ASR/ NAFTAL mémoire master, université de Tlemcen **2013**.
- [45] NACE SP0169. Standard practice. Control of external corrosion on underground of submerged metallic piping, Houston. NACE international. pp29.
- [46] D. BOUZIDI « corrosion et protection cathodique des conduites souterrains ». Ecole de technologie supérieure université du Québec. **2001**.
- [47] I. UHLIG, Corrosion et Protection, DUNOD, **1970**.
- [48] H.E. WALDRIP, present day aspects of condensate well corrosion. CORR, **1948**.
- [49] N.E. HAMNER, scope and importance of inhibitor technology. in: ed. by c.c. NATHAN, HOUSTON, NACE corrosion inhibitors. USA : national association of corrosion ENGINEERS, **1973**.
- [50] Matériaux métalliques - phénomènes de corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [51] j. c. SCULLY. Corrosion protection, ed. Masson, **1995**.

- 
- [52] s. BENSAADA. Corrosion.
- [53] e. HEITZ, proc. 4th EUROPEAN symposium on corrosion inhibitors, ANN, univ. FERRARA, ITALY, N.S., SEZ. v, suppl. 6, 432 ,**1975**.
- [54] K. RAHMOUNI, thèse de doctorat, université pierre et marie curie. Paris, vi. DEC **2005**.
- [55] C. FIAUD, inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, traite de métallurgie, DOC.M 160, 7, **1994**.
- [56] C. FIAUD, « inhibiteur de corrosion », université pierre & marie curie, ENSC, PARIS.techniques de l'ingénieur, traité corrosion – vieillissement, vol. cor 1005.
- [57] S. ALARMAL MANGAI, S. R A V I. comparative corrosion inhibition effect of imidazole compounds and of TRICHODESMA indicum (LINN) r. br. on c38 steel in 1 m HCl medium, journal of chemistry vol 2013.**2013**.
- [58] M. SCENDO, corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, corrosion science 49.**2007**.
- [59] B. normand une approche scientifique et technique PPUR presses polytechniques, **2004**.
- [60] a. m. shah, et ALL.GREEN inhibitors for copper corrosion by mangrove tannin, int. j. ELECTROCHEM. sci. vol 8 .**2013**.
- [61] T.SETHLI et all, corrosion inhibitor effects of some SCHIFF base on mild STEEL in acid media. j. CHIL. chem. soc. vol52. **2007**.
- [62] C. FIAU.INHIBITEURS de corrosion, cor1005, EDITION techniques de l'ingénieur, **1990**.
- [63] b. e. AMITHA rani, B.BAI j. BASU, green inhibitors for corrosion protection of metals. International journal of corrosion. Vol 2012.**2012**.
- [64] R, FRANÇOIS.CORROSION et dégradation des matériaux métalliques : compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédé, technipt.2009.
- [65] K. MORAKCHI et all. caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, revue des ENERGIES renouvelables vol. 11. **2008**.
- [66] L.M. RIVERA-GRAULET all. Effect of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% Na cl solution, int. j. ELECTROCHEM. Sci. vol 8 .**2013**.
- [67] R, FRANÇOIS.CORROSION et dégradation des matériaux métalliques : compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, éditions technip.**2009**.
- [68] D. LANDOLT, Corrosion des métaux, PPUR presses e chimie de surfaces polytechniques, **1997**.
- [69] J. LEDION, inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, techniques de l'ingénieur cor1000.**2013**.
- [70] GADAG, engineering chemistry, I. k. international PVT ltd, **2007**.

- 
- [71] S. AUDISIO, G. BER ANGER, anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR presses polytechniques, **2010**.
- [72] S. AUDISIO, g. BERANGER, f. DERRIEN, manuel de traitement des eaux d'injection, PPUR presses polytechniques, **1973**.
- [73] d. LANDOLT. corrosion and surface chemistry of metals, CRC press, **2007**.
- [74] A.PHILIP, P.E. SCHWEITZER. corrosion of linings & coatings: cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring, CRC press. **2006**.
- [75] M.A. KELLAND, production chemicals for the oil and gas industry, second edition, crc press. **2014**.
- [76] N.BRANKO. corrosion engineering: principles and solved problems. elsevier.**2015**.
- [77] F.MANSFELD, et all. inhibition in neutral, aerated media. journal of electrochemical society. vol 32.**1985**.
- [78] M.FRANCIS.ADSORPTION-ASPECTS THEORIQUES, techniques de l'ingénieur, j2730.**2003**.
- [79] E.MCCAFFERTY, introduction to corrosion science, springer science, business media, **2010**.
- [80] S MARTINEZ, I stern, inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in SULPHURIC acid solutions, journal of applied electrochemistry, vol 31.**2001**.
- [81] TRABANELLI, g., marcel DEKKER. y., MANSFIELD, f., corrosion mechanism, p 119,**1987**.
- [82] SCULLY, J.C, the fundamentals of corrosion, international series of monographs on materials science and technology, 2nd ed. PERGAMON international, oxford, vol. 17, **1975**.
- [83] LANDOLT,D. CORROSION et chimie de surfaces des METAUX.PRESSES polytechniques et universitaires romandes ; LAUSANNE. **1997**.
- [84] T.R. THOMAS. rough surfaces, LONGMAN, NEWYORK, **1982**.
- [85] M. R. EZHILARASI, et all. Corrosion inhibitive effect of pyrazole compounds towards the corrosion of mild steel in ACIDE medium. January March. Vol 8, **2015**.
- [86] B.FLORIAN. Corrosion Mechanisms, CRC Press, **1986**.
- [87] G.KHANLET all. Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review. Int. J. ELECTROCHEM. SCI.VOL 10,**2015**.
- [88] S.A.ABD EL-MAKSOD, The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical BEHAVIOUR of Steel in Acidic Media. A review. Int. J. ELECTROCHEM. Sci. Vol 3 .**2008**.
- [89] M.M Solomon, S.A. UMOREN, I.I. UDOSORO, A.P. Udoh, CORROS. Sci1317,**2010**.
- [90] Dr. A. BELAKHDAR, Mémoire de master, Thème Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif Université Mouhamed El Bachir El IBRAHIMI de Bordj Bou ARRERIDJ, Septembre **2020**.

- 
- [91] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. ELECTROCHEM. Soc. Vol 134. **1989**.
- [92] VÉRONIQUE GHETTA, Jacques FOULETIER, SELS fondus à haute TEMPÉRATURE, PPUR Presses POLYTECHNIQUES, **2009**.
- [93] C. FIAUD, INHIBITEUR de corrosion, Technique de L'INGÉNIEUR, MÉTHODES de PRÉVENTION et LUTTE CONTRE la corrosion, **1990**.
- [94] Véronique GHETTA, Jacques FOULETIER, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, **2009**.
- [95] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, **1993**.
- [96] H.H. Girault, Électrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, **2007**.
- [97] E. K BOUKAS, Systèmes asservis. Editions de l'école polytechnique, Montréal, P251, **1995**.
- [98] C. GABRIELLI H. TAKENOUTI, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion – Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris **2010**.
- [99] S KHERRAF. Étude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie, (2017).
- [100] K DOB. Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie, (2018).
- [101] D ZOUIED. Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc.
- [102] Chérifa Boulechfar, Hana Ferkous, Souad Djellali, Mohammed A Amin, Sihem Boufas, Amel Djedouani, Amel Delimi, Yasser Ben Amor, KrishnaKumar Yadav, Byong-Hun Jeon, et al. DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium. Journal of Molecular Liquids, 344:117874, 2021.
- [103] Hana Ferkous, Souad Djellali, Rachid Sahraoui, Yacine Benguerba, Hamza Behloul, and Alaaddin Çukurovali. Corrosion inhibition of mild steel by 2- (2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution : experimental measurements and quantum chemical calculations. Journal of Molecular Liquids, 307 :112957, 2020
- [104] Hana Ferkous, Meriem Zerroug, Manelle Radjai, Mohamed Aymen Chaouch, Zayneb jebali, and Hatem Majdoub. Electrochemical and surface morphological studies of a carbon steel

- 
- corrosion by natural product in acidic solution. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions: Proceedings of Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-1)*, Tunisia 2017, pages 1291–1292. Springer, **2018**.
- [105] Amel Sedik, Sihem Abderrahmane, and Abdelaziz Himour. Cysteine inhibitor effects on copper corrosion in 1 M HNO<sub>3</sub> solution. *Sensor Letters*, 9(6):2219–2222, **2011**.
- [106] Hana Ferkous, Souad Djellali, Rachid Sahraoui, Hamza Behloul, Khaoula Saoud, and Alaaddin Çukurovali. Electrochemical impedance spectroscopy and adsorption study of carbon steel in 1 M HCl solution containing 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2)*, Tunisia 2019, pages 53–58. Springer, **2021**.
- [107] Amel Sedik, Sihem Abderrahmane, Said Boukerche, Abdelaziz Himour, and Amel Gharbi. Synergistic effect of L-methionine and KI on copper corrosion inhibition in HNO<sub>3</sub> (1M). *Sensors & Transducers*, 27(Special Issue), **2014**.
- [108] Amina Belakhdar, Hana Ferkous, Souad Djellali, Rachid Sahraoui, Hana Lahbib, Yasser Ben Amor, Alessandro Erto, Marco Balsamo, and Yacine Benguerba. Computational and experimental studies on the efficiency of *rosmarinus officinalis* polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606:125458, **2020**.
- [109] Hana Ferkous, Meriem Zerroug, Mohamed Aymen Chaouch, Manelle Radjai, Hatem Majdoub, and Abderrazak Bouzid. Green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl: a comparative study of polysaccharides extracted from prickly pear nopals of *Opuntia ficus-indica* (peel and pulp). In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions: Proceedings of Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-1)*, Tunisia 2017, pages 1293–1296. Springer, **2018**.
- [110] Amina Belakhdar, Hana Ferkous, Souad Djellali, R Sahraoui, Hana Lahbib, and Yasser Ben Amor. Corrosion inhibition performance of *rosmarinus officinalis* methanolic extract on carbon steel XC48 in acidic medium (2M HCl). *Materials and Biomaterials Science*, 3(2):046–053, **2020**.
- [111] Amel Delimi, Hana Ferkous, Manawwer Alam, Souad Djellali, Amel Sedik, Kahlouche Abdesalem, Chérifa Boulechfar, Amina Belakhdar, Krishna Kumar Yadav, Marina MScabral-Pinto, et al. Corrosion protection performance of silicon-based coatings on carbon steel in NaCl solution: a theoretical and experimental assessment of the effect of plasma-enhanced chemical vapor deposition pretreatment. *RSC advances*, 12(24):15601–15612, **2022**.

- 
- [112] Souad Djellali, Hana Ferkous, Rachid Sahraoui, and Sara Meharga. Efficiency of falkaloids crude extract of *Cinnamomum zeylanicum* as corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid solution. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd EuroMediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2)*, Tunisia 2019, pages 1379–1384. Springer, **2021**.
- [113] Ece Altunbaş Şahin, Fatih Tezcan, Ramazan Solmaz, and Gulfeza Kardeş. Inhibitive effect of 4-amino-n-benzylidene-benzamide schiff base on mild steel corrosion in HCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(2):135–152, **2020**.
- [114] Anis Madaci, Hana Ferkous, Amel Sedik, Amel Delimi, Chérifa Boulechfar, Amina Belakhdar, Malika Berredjem, Mohamed Aymen Chaouch, Manawwer Alam, Hatem Majdoub, Nicole Jaffrezic-Renault, YACINE BENGUERBA, Experimental and theoretical study of polysaccharides extracted from prickly pear NOPALES Pulp (PPUN) of *Opuntia FICUS-indica* as corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 384, ISSN 0167-7322. **2023**,
- [115] CHÉRIFA BOULECHFAR, HANA FERKOUS, AMEL DELIMI, Malika BERREDJEM, ABDESALEM KAHLOUCHE, Anis MADACI, SOUAD DJELLALI, SIHEM BOUFAS, AMELDJEDOUANI, ABDELHAMIDERRACHID, et al. Corrosion inhibition of SCHIFF base and their metal complexes with [Mn (II), Co (II) and Zn (II)]: experimental and quantum chemical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 378:121637, **2023**.
- [116] Zerroug Meriem, Ferkous Hana, Djellali Souad, Bouzid Abderrazak, Mohammed A. Amin, Rezki Leila, Amina Belakhdar, Byong-Hun Jeon, Chérifa Boulechfar, Yacine Benguerba, Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 6, ISSN 2213-3437, **2021**,
- [117] Abdesalem Kahlouche, Hana Ferkous, Amel Delimi, Souad Djellali, Kr-ishna Kumar Yadav, Ahmed M Fallatah, Byong-Hun Jeon, Krid Ferial, Chérifa Boulechfar, Yasser Ben Amor, et al. *Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1M sulfuric acid.* *Journal of Molecular Liquids*, 347:118397, **2022**.