

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire En vue de l'obtention du diplôme de master

Domaine : Science Technologie Filière: Génie des procédés
Option : Génie chimique

Présenté par :
Salhi Imene & Medjdoub Nadjat

Thème

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu acide par une nouvelle molécule organique (CYN1)

Soutenue le 03/07/2023

devant le jury composé de

Nom et Prénom	Grade		
Mme AIT AHMED Nadia	Professeur	Université de Bejaia	Présidente
Mme AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme ALIOUANE Nabila	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
Mme CHIBANE Amina	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrant

Année Universitaire: 2022/2023

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E) Département Génie des Procédés Faculté de Technologie – Université de Bejaia.

*Avant tout, nous tenons à remercier **DIEU** le tout puissant, le miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.*

*Aussi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur **Pr. ALIOUANE Nabila** d'avoir contribué très efficacement à ce travail, et aussi, pour son aide dans la correction de ce mémoire.*

*Nos remerciements les membres du jury **Pr. AIT AHMED Nadia et Dr. AOUDIA Kahina** qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Aussi, nous tenons à remercier vivement les doctorantes **Mme CHIBANE Amina et Melle ABDOUNE Siham** pour leurs conseils, leur disponibilité et la confiance qu'elles nous ont accordés.*

Dédicaces

*A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre, à celle qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a attendu avec patience, à ma très chère mère défunte
Mon très cher père, conscient de tous les sacrifices, les efforts, et la gentillesse qu'il m'a toujours apporté.*

A mes très chers frères :Bahidj dine, Houcine

A mes très chers sœurs : Ouafa et Meriem et leurs enfants :Marouane,Arinas et Ayane.

A ma Binôme Imene ainsi qu'à sa famille

A mes toutes mes amies qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures,

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur soutien, affection et amour, leur confiance et patience et pour leurs sacrifices infinis.

A mes chères soeurs : Fatiha, Katiba, Ibtissem.

Et mes chers frères : Abdellah, Kamel.

Qui n'ont jamais été absents dans les sublimes de ma scolarité.

A ma très cher binôme Nadjjet et sa famille.

A mes meilleures amies pour leur soutien, leurs conseils, leurs gentillesse et leurs disponibilités.

A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du ce travail.

SALHI IMENE

Liste des abréviations et symboles

CME : La Concentration efficace minimale.

HCl : Acide chlorhydrique.

ET : Electrode de travail.

ER : Electrode de référence.

CE : Contre électrode.

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl.

V_{corr} : vitesse de corrosion (mg /cm².h).

Δm : Perte de masse (mg).

EI : L'efficacité inhibitrice(%).

OCP : Le potentiel de circuit ouvert.

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

R_{tc} : La résistance de transfert de charge(Ohm.cm²).

K_{ads} :La constante d'adsorption (l.mol⁻¹)

θ : Le taux de recouvrement.

E_{corr} : Le potentiel de corrosion (Mv/ECS).

β_a : Coefficient de Tafel anodique (Mv/décane).

β_c : Coefficient de Tafel cathodique (Mv/décane).

ΔH_{ads}^o : L'enthalpie standard d'adsorption (Kj.mol⁻¹).

ΔS_{ads}^o : L'entropie standard d'adsorption (J.K⁻¹.mol⁻¹).

ΔG_{ads}^o : L'énergie libre standard d'adsorption (Kj.mol⁻¹)

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Corrosion localisée	4
Figure I.2: Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable (x 230)	5
Figure I.3: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	6
Figure I.4 : Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré	7
Figure I.5 : la corrosion sous contrainte	7
Figure I.6. Corrosion sélective.....	8
Figure I.7: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	11
Figure I.8 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibitrices sur une surface métallique.....	12
Figure I.9 : Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	14

Chapitre II :

Figure II.1 : acier au carbone.....	24
Figure II.2 : (a) la surface avant le polissage ; (b) la surface après le polissage.....	25
Figure II.3 : la machine de polissage.....	25
Figure. II.4 : inhibiteur CYN1.....	26
Figure II.5 : Montage de la cellule électrochimique.....	27
Figure II.6 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	28
Figure II.7: Dispositif expérimentales AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique	29
Figure II.8 : Montage utilisé pour les mesures gravimétriques	30
Figure II .9 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$	31
Figure II.10 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$	32

Liste des figures

- Figure II.11 :** Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) **34**
- Figure II.13 :** diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist **35**
- Chapitre III:**
- Figure III.1:** Variation de l'efficacité inhibitrice **(a)** et de la vitesse de corrosion **(b)** de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la température et à différentes concentration de CYN1. **41**
- Figure III.2 :** Courbe de chronopotentiométrie de l'acier immergé dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteur à différentes températures **44**
- Figure III.3:** Courbe de polarisation de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de CYN1 à différentes températures **46**
- Figure III.4 :** variation de l'efficacité inhibitrice **(a)** et de la densité de corrosion **(b)** de l'acier dans 0,5M HCl en fonction différentes concentration d'inhibiteur (CYN1) à différentes températures. **48**
- Figure III.5:** Diagrammes de Nyquist du l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur et à différentes températures **50**
- Figure III.6 :** Circuit équivalent utilisé pour adapter les données expérimentales d'impédance en absence et en présence d'inhibiteur dans 0.5M HCl. **51**
- Figure III.7:** Variation de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'inhibiteur, déterminée par impédance en milieu 0,5M HCl. **53**
- Figure III.8. :** Modèle de l'isotherme d'adsorption : **(a)** Langmuir, **(b)** Temkin, **(c)** Al-awady, **(d)** Freundlich de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations en inhibiteur à température ambiante. **55**
- Figure III.9:** Les isothermes d'adsorption d'Al-Awady de CYN1 dans HCl 0.5M correspondantes à différentes températures. **56**

Liste des figures

Figures III.10 : Variation de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 M Sans et avec inhibiteur CYN1 à 10^{-3}M	58
Figure III.11 : Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ pour la solution HCl à 0.5M sans et avec inhibiteur CYN1 à 10^{-3}M ..	59
Figure III.12: Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par les trois méthodes expérimentales à différentes température	61

Chapitre I :

Tableau I.1 : Les différentes classes d'aciers 18

Tableau I.2 : Les limites des teneurs en éléments d'alliage. 18

Chapitre II :

Tableau II.1 : Les concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur 26

Chapitre III:

Tableau III.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice, le taux recouvrement θ et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de CYN1 à différentes concentrations et différentes températures 40

Tableau III.2 : Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de CYN1 à différents températures 47

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques obtenus par les diagrammes d'impédance de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur à différente température. 52

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à différentes températures 57

Tableau III.5 : Valeurs des énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur $10^{-3}M$ à différentes températures. 58

Tableau III.6 : Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier dans 0.5 M HCl en absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur CYN1. 60

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.	2
Chapitre I : Etude biographique sur la corrosion	
Partie 1 : le phénomène de la corrosion	3
I.1.Définition de la corrosion.	3
I.1.2.Type de la corrosion.	3
I.1.2.1. Corrosion chimique.	3
I.1.2.2. Corrosion électrochimique	3
I.1.2.3. Corrosion bactérienne (biochimique)	4
I.1.3. Forme de la corrosion.	4
I.1.3.1.La corrosion uniforme	4
I.1.3.2.La corrosion localisée	4
I.1.3.2.1.Corrosion par piqûres.	5
I.1.3.2.2.Corrosion par érosion.	5
I.1.3.2.3.Corrosion galvanique	6
I.1.3.2.4.Corrosion par caverneuse	6
I.1.3.2.5.Corrosion sous contrainte	7
I.1.3.2.6.Corrosion inter granulaire	7
I.1.3.2.7.Corrosion sélective.	8
I.1.4. Vitesse de corrosion	8
I.1.5.Effet de divers paramètres sur la corrosion	8
I.1.5.1.Effet de la température	8
I.1.5.2.Régime hydrodynamique	9
Partie 2 : Rappels théorique sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.	10

Sommaire

I.2.1. Origine et historique	10
I.2.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion.	10
I.2.3. Propriétés d'inhibiteurs.	10
I.2.4. Les classement d'inhibiteur	11
I.2.4.1. Par domaine d'application	12
I.2.4.1.1. Inhibiteurs organiques.	12
I.2.4.1.2. Inhibiteurs minéraux.	13
I.2.4.2. Par réaction partielle.	13
I.2.4.2.1. Inhibiteurs anodiques	13
I.2.4.2.2. Inhibiteurs cathodiques	13
I.2.4.2.3. Inhibiteurs mixtes.	13
I.2.4.3. Par mécanisme réactionnel	14
I.2.4.3.1. Mécanisme d'action électrochimique	14
I.2.4.3.2. Mécanismes d'action interrassiale.	15
I.2.5. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	15
I.2.6. Domaines d'application	16
Partie 3 : Généralité sur les aciers.	17
I.3.1. Généralités sur les aciers	17
I.3.2. Histoire de l'acier	17
I.3.3. Définition des aciers.	17
I.3.4. Les différentes classes d'acier.	18
I.3.4.1. Aciers non alliés et aciers alliés.	18
I.3.4.2. Aciers de qualité.	18
A. Aciers de qualité non alliés.	19
A.1. Aciers au carbone pour appareils à pression.	19

Sommaire

A.2.Aciers pour emboutissage et pliage à froid.	19
B. Aciers de qualité alliés.	19
I.3.4.3.Les aciers spéciaux.	19
A. Aciers spéciaux non alliés	20
B. Aciers spéciaux alliés	20
I.3.4.4.Aciers inoxydables	20
I.3.5.Elaboration de l'acier.	20
I.3.5.1.Les matières premières nécessaires pour l'élaboration de l'acier	21
I.3.6.Composition chimiques de l'acier et influence des éléments chimiques sur ses propriétés	21
Références bibliographiques.	22

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.1.Procédures expérimentales.	24
II.1.1.Matériau d'étude.	24
II.1.2.Préparation des plaques.	24
II.1.3.Préparation de la solution.	25
II.1.3.1.Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique.	25
II.1.3.2.Préparation des solutions inhibitrices.	25
II.2.Dispositif expérimentaux	26
II.2.1.Appareillage électrochimique.	26
II.2.1.1.Cellule électrochimique	26
II.2.1.1.1.Électrode de travail (ET)	27
II.2.1.1.2.Électrode de référence (ER)	27
II.2.1.1.3.Contre électrode (CE).	27
II.2.1.2. Montage électrochimique expérimentale.	27

Sommaire

II.3.Méthode d'évaluation de la corrosion.	29
II.3.1. Méthode gravimétrique.	29
II.3.2.Technique électrochimiques	30
II.3.2.1. Techniques stationnaires	31
II.3.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	31
II.3.2.1.2. Courbes de polarisation intensité – potentiel	32
II.3.2.2.Technique non stationnaires.	34
II.3.2.2.1. la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	34
II.4. Isothermes d'adsorption.	35
II.4.1. Isotherme de Langmuir.	36
II.4.2.Isotherme de Temkin.	36
II.4.3.Isotherme de Freundlich.	36
II.4.4.Isotherme d'El-Alwady.	37
Références bibliographiques.	38
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Effet de la température et de la concentration sur la vitesse de corrosion.	39
III.1.1. Etude chimique gravimétrique.	39
III.1.2. Etude électrochimique	42
III.1.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert de corrosion au cours du temps (OCP)	42
III.1.2.2. Courbes de polarisations potentiodynamique.	44
III.1.3 Mesures des impédances électrochimiques.	49
III .2. Isotherme d'adsorption.	53
III.3. Paramètre d'activation du processus d'inhibition.	57
Références bibliographiques.	62
Conclusion générale.	65

Introduction

générale

Introduction générale

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer qui ne sont pas des aciers comme les fontes et les ferronickels par exemple. Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [1].

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces matériaux sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. Cette corrosion est assimilable à un gaspillage de matières premières, et elle peut provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement. En raison de la viabilité de l'acier, son coût élevé de production et d'installations, la plupart des industries ont adopté plusieurs mesures visant à prolonger la durée de vie de ce métal précieux [2].

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [3,4]. Les inhibiteurs sont des substances chimiques ajoutées en faible quantité dans un réactif afin de réduire la vitesse de corrosion des métaux. Ils sont concernés en interférant avec la réaction anodique ou cathodique, formant ainsi une barrière protectrice sur la surface du métal pour le protéger contre la corrosion.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la température et de la concentration d'une nouvelle molécule nommée CYN1 vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl à l'aide de la méthode gravimétrique, technique stationnaire (potentiodynamique) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE))

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres, avec une conclusion générale:

Introduction générale

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection contre la corrosion. Ensuite, nous effectuons une revue bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier

Le deuxième chapitre concerne les matériaux, les solutions électrolytiques et l'ensemble de l'appareillage utilisé dans cette étude. Nous décrivons également les méthodes électrochimiques employées pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs et caractériser le comportement électrochimique des matériaux.

Le dernier chapitre est consacré à deux aspects d'une part, nous examinons l'influence de la température et de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de l'acier en milieu acide 0,5M HCl, en utilisant la méthode gravimétrique (perte de poids). D'autre part, cette étude comprend l'impact de l'action sur les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion, en utilisant différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

En conclusion, une synthèse générale de ce travail clôture cette étude.

Références bibliographiques :

[1] N. Sato, 'Basics of Corrosion Chemistry', in Green Corrosion Chemistry and Engineering, John Wiley & Sons, Ltd, 32. **2011**.

[2] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, 'Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 512, **2008**.

[3] J. Bard, L. Faulkner, Electrochimie – Principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris, 791, **1983**.

[4] K. E. Heusler, G. H. Cartledge, "The Influence of Iodide Ions and Carbon Monoxide on the Anodic Dissolution of Active Iron" J. Electrochem. Soc. 732, **1961**.

Chapitre I :
Etude
Bibliographique
Sur
La corrosion

Chapitre I : Etude Bibliographique sur la corrosion.**Partie I: le phénomène de la corrosion****I.1.1.Définition de la corrosion:**

La corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre les métaux et son environnement, entraînant des changements dans les propriétés du métal telles que la dégradation. Selon le milieu, la corrosion est considérée comme sèche lorsqu'elle se produit dans l'environnement gazeux et humide comme celle produite dans un électrolyte liquide [1].

I.1.2.Type de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biochimique).

I.1.2.1. Corrosion chimique :

La corrosion chimique est souvent qualifiée de non corrosive implique le passage du courant électrique entre les solides et les gaz et /ou les liquide.

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas le plus courant pour l'oxygène recherche), une corrosion sèche se produit. Si le réactif est un liquide, érosion du métal, formant des produits de corrosion à sa surface même (rouillé) [2].

I.1.2.2. Corrosion électrochimique :

Lorsqu'il est corrodé ou que la zone constituant l'anode est attaquée un courant circule entre l'anode et la cathode [2]. Cette corrosion peut être causée par l'hétérogénéité des métaux ou des réactifs.

La présence d'hétérogénéité détermine la formation de la batterie métal. Généralement non monophasique. Lorsqu'ils sont immergés dans des réactifs, ils sont par conséquent, le site où la corrosion galvanique se produit le plus souvent.

I.1.2.3. Corrosion bactérienne (biochimique) :

Il peut être défini comme la partie corrodée ou le processus est accéléré par les micro-organismes sans altérer le phénomène électrochimique. Selon La plupart des bio corrosions se produisent sous les bio films et peuvent prendre des formes diverses en fonction des matériaux et des micro-organismes impliqués.

I.1.3. Forme de la corrosion:

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion [1].

I.1.3.1. La corrosion uniforme:

Elle fait référence à toute la surface métallique en contact avec l'électrolyte [2]. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même manière. Il en résulte une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau est développée dans des environnements acides ou alcalins [3].

I.1.3.2. La corrosion localisée :

La corrosion localisée (Figure I.1) est un phénomène dans lequel des réactions de corrosion se produisent à un certain point. Surtout la position d'anode du matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement [4]. Il existe des nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés:

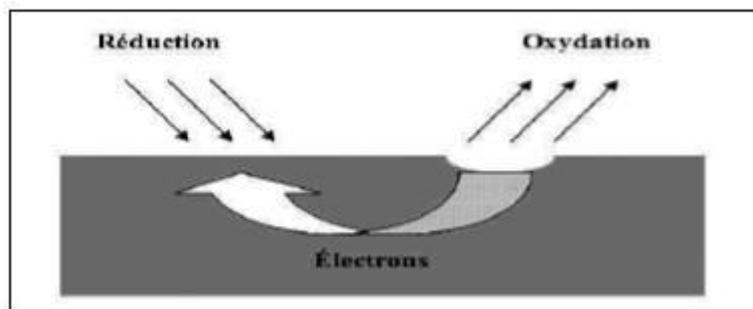


Figure I.1 : Corrosion localisée.

I.1.3.2.1. La corrosion par piqûres :

Cette forme de corrosion (figure I.2).est particulièrement insidieuse .L'attaque se limite à des trous de très petits diamètres, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface est indemne [5].

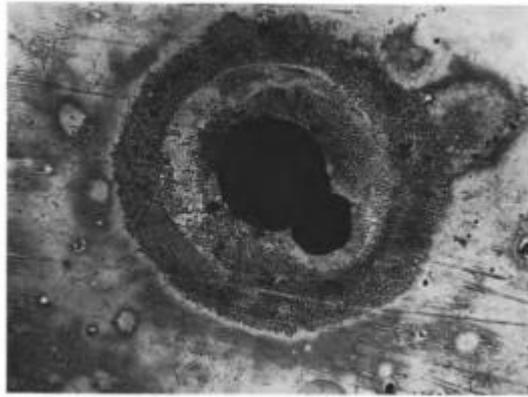


Figure I.2: Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable (x 230)

I.1.3.2.2. Corrosion par érosion :

Cette forme (Figure I.3) est créée par l'écoulement d'un fluide corrosif sur la surface métallique.les métaux sont éliminés en surface sous forme d'ions dissous, même dans forme de produits de corrosion solides [6]. La plupart des métaux et alliages sont sensibles, métaux particulièrement tendres (cuivre, plomb, etc.) ou métaux résistants à la corrosion dépende de la présence d'un film de surface (aluminium, inox). Il est très résistant aux conditions statiques. Le moyen de réduire cette corrosion est de choisir des matériaux plus résistants à la corrosion, adapter la conception de l'installation même à l'environnement (teneur en oxygène, température, inhibiteurs, etc.).

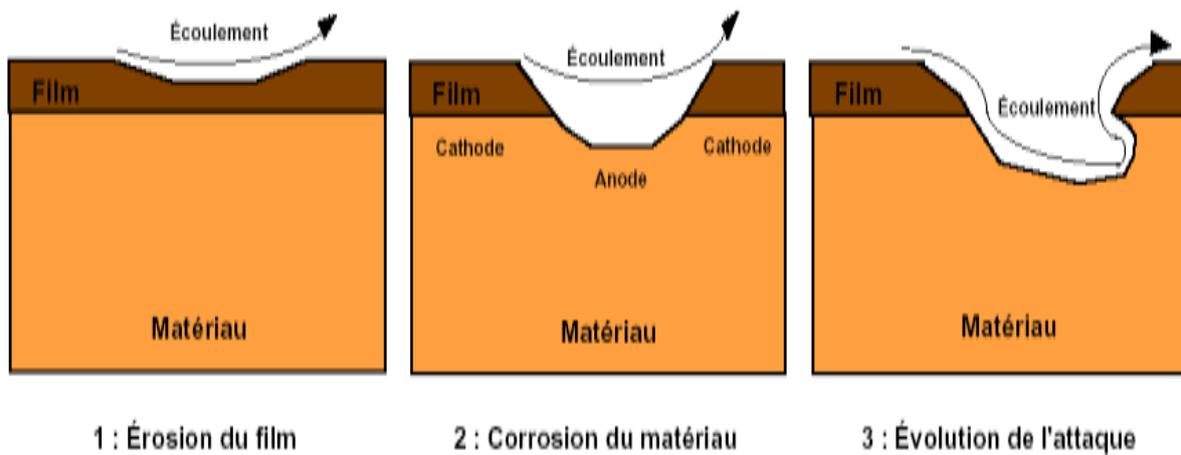


Figure I.3: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

I.1.3.2.3. Corrosion galvanique :

C'est l'attaque préférentielle de la phase la moins noble comprenant à la fois les alliages placés les phases ou la corrosion qui peuvent exister entre deux ou plusieurs matériaux métalliques même environnement. Former un tas. Dans le cas du couplage, plus il y a de métal présent plus elles sont éloignées sur l'échelle actuelle, plus les cellules en formation cinétiquement dégradé et la génération d'ions dans les milieux biologiques. La partie la moins noble est l'anode, la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle important. Il convient de rappeler que plus l'anode n'est petite, plus la vitesse de dissolution n'est faible. Haut. Ce fait est très important dans la pratique dentaire clinique, surtout lorsque sélection d'alliages pour la création prothétique [7].

I.1.3.2.4. Corrosion par crevasses :

Ce type de corrosion est très fréquent car à différentes occasion la concentration en un point coté liquide [8,9] est aussi grande que cote métal, Différence structurelle. Les causes les plus fréquentes sont les différences d'oxygénation, d'eau oxygénée au contact de l'air qu'elle rencontre, les plus petites particules se déposent à la surface du métal, une zone sous-oxydée se forme par rapport au liquide en circulation, donc des tas de condensation se forment [10,11] et le fer se dissout dans les régions sous-oxydée (anode) et ion OH^- sera généré dans la zone d'oxydation (cathode) (figure I.4), Ces les différences de température peuvent également être à l'origine de différences de potentiel [12].

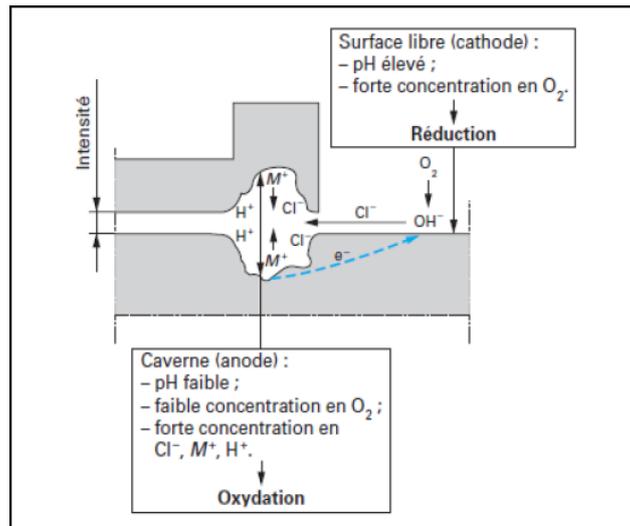


Figure I.4 : Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré

I.1.3.2.5. Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est le résultat de l'action combinée des contraintes mécaniques (résidu ou application), par rapport à l'environnement agressif du matériau, chacun de ces facteurs seuls est peu susceptible d'endommager la structure (Figure. I.5). [10].



Figure I.5 : la corrosion sous contrainte

I.1.3.2.6. Corrosion inter granulaire :

Il provoque la séparation des grains de la structure métallique et conduit à la perte de la résistance mécanique des métaux. C'est le cas de l'inox, qui au contact de certains milieux fortement oxydants, après sensibilisations par précipitation au carbure de chrome joints de grains, conduisant à un appauvrissement en chrome autour de leurs bords [10,13].

I.1.3.2.7. Corrosion sélective

C'est une l'oxydation d'un composant de l'alliage (Figure. I.6) conduisant la formation d'une structure métallique poreuse [14].



Figure I.6. Corrosion sélective

I.1.4. Vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion, vitesse à laquelle un matériau se dissout après action chimique, constitue un paramètre important. Désigne la perte d'épaisseur du matériau par unité de temps et de surface, et son expression s'écrit :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \text{ (mg/cm}^2\text{h)} \quad (I.1)$$

Où :

V_{corr} : vitesse de corrosion (mg/cm².h)

$\Delta m = m_i - m_f$: différence de masse du matériau avant et après sa dissolution dans le milieu corrosif (mg)

s : La surface de l'échantillon exposé (cm²)

t : Le temps d'immersion (heures)

I.1.5. Effet de divers paramètres sur la corrosion :

I.1.5.1. Effet de la température :

En général, une augmentation de la température augmente considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut être expliqué par le processus anodique (oxydation des pièces en acier) et cathode (réduction des protons en milieu acide) sont activés par la chaleur. Le courant d'échange résultant représente la vitesse de corrosion, ce dernier augmente avec la température. Dans la pratique industrielle, On ne pense généralement qu'une augmentation de

température de 10 à 20°C entraîne un doublement de la vitesse de corrosion "corrosion active".

Ce phénomène est également évidente dans un environnement ventilé, car l'augmentation de la température favorise l'oxygène diffus dans la solution et produit une augmentation de la valeur du courant limite. Cependant, la solubilité de l'oxygène diminue, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Ceci explique la différence de comportement entre les systèmes ouverts et fermés [15].

D'autre part, il est très important d'étudier l'effet de la température car il peut nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (Chimisorption ou physisorption) et énergie apparente d'activation du processus de corrosion en l'absence et en présence de ceci [16].

I.1.5.2. Régime hydrodynamique :

Transport des réactifs à l'interface et transport des produits de réaction à l'électrolyte modifie éventuellement la cinétique des réactions électrochimiques en faisant varier la concentration espèces, équilibrant ainsi le potentiel. Les conditions hydrodynamique déterminent la vitesse réactions qui contrôlent le transfert de masse en établissant une couche limite diffusive cette espèce s'appelle une couche de Nernst et explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors d'essais de corrosion en laboratoire [17].

Partie 2: Rappels théoriques sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Origine et historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile d'identifier la source exacte de l'inhibition qui concerné comme une technologie indépendante. Il y a des décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des canalisations véhiculant certaines eaux naturelles pour protéger les canalisations. En 1945, moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [18], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954.

Les articles publiés durant cette période attestent des énormes développements technologiques dans le domaine de la suppression. Au cours des quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres travaux ont été identifiés comme traitant de ce sujet: en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [19].

I.2.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont la méthode originale de lutte contre la corrosion des métaux. Son originalité réside dans le fait que le traitement anti-corrosion n'est pas réalisé sur le métal lui-même, mais a travers d'un milieu corrosif.

Selon la norme **ISO 8044**, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée qui est ajoutée à un système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, cela réduit la vitesse de corrosion des métaux sans modifier la manière significative des agents corrosifs contenus dans la concentration du milieu agressif [1].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "**National Association of Corrosion Engainées (NACE)**" est la suivante: " un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [1].

I.2.3. Propriétés d'inhibiteurs

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

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques Physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.

- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être peu onéreux.

I.2.4. Les classements d'inhibiteur:

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion :

Généralement, ils sont basés sur le domaine d'application, la formulation produits qui inhibent les réactions électrochimiques (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes), ou le mécanisme de réaction impliqué (adsorption et/ ou formation de film). Cependant, cette classification (Figure. I.7) n'est pas suffisant car les mêmes inhibiteurs peuvent présenter ces deux caractéristiques sont spécifiques à chaque groupe taxonomique [20].

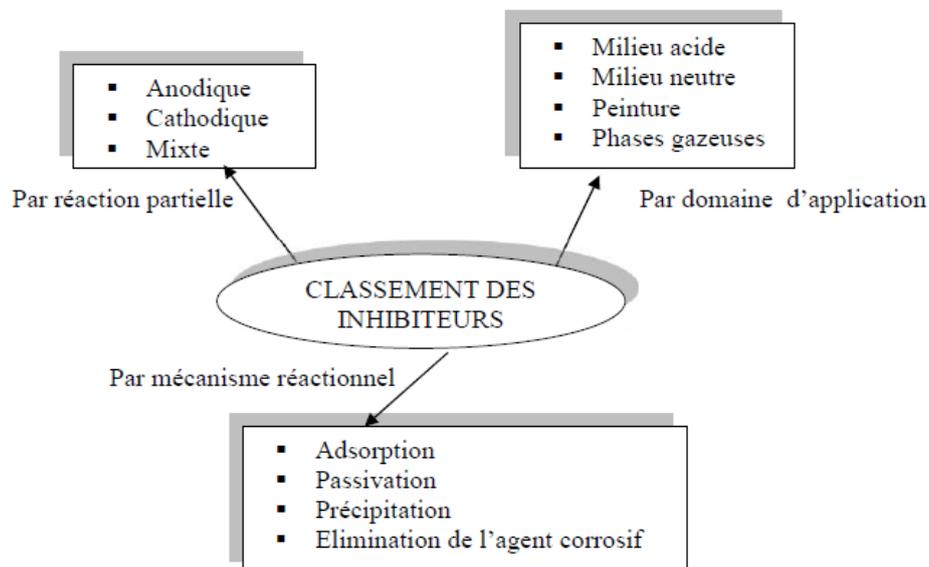


Figure I.7: Classement des inhibiteurs de corrosion

I.2.4.1. Par domaine d'application :**I.2.4.1.1. Inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteur de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés couche formée dans des conditions spécifiées. Le rôle des inhibiteurs organiques est du résultat de son adsorption à la surface du matériau (Figure. I.8). Après adsorption en surface, ils ont la double action ralentit à la fois les processus anodiques et cathodiques [21].

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

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

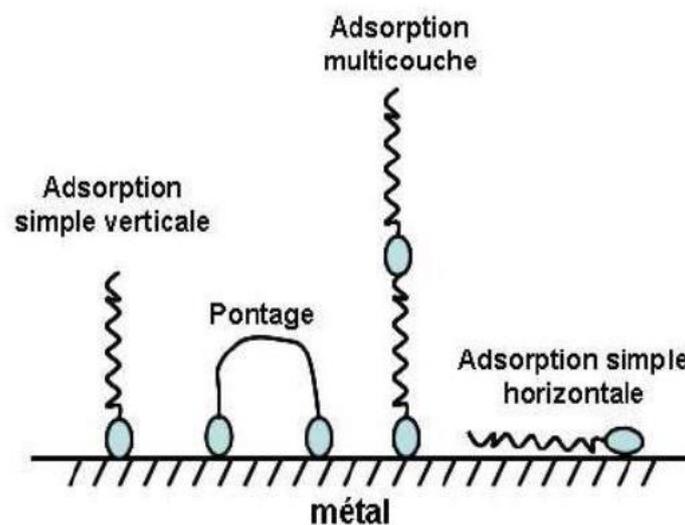


Figure I.8 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

I.2.4.1.2. Inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont le plus souvent utilisées dans des environnements quasi neutres, même milieu alcalin, moins courant en milieu acide. Produits se dissociation (anions ou cations) du phénomène de suppression. Principal les anions inhibiteurs sont des anions contenant de l'oxygène du type XO^{n-4} tels que chromates, molybdates, phosphates, les silicates, les cations sont principalement Ca^{2+} et Zn^{2+} et avec certains anions, tels que l'hydroxyle OH^- . Nombre de molécules utilisées aujourd'hui restrictif, car les produits les plus efficaces ont un côté négatif pour l'environnement [21].

I.2.4.2. Par réaction partielle :

Dans la classification liée au mécanisme d'action électrochimique, il est possible de distinguer inhibiteur anodiques, cathodique ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une barrière modification des réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques sur les surfaces métalliques (site d'oxydation des métaux) ou site cathodique (site de réduction de l'oxygène dans le milieu site de réduction des protons H^+ en milieu neutre ou acide) [22].

I.2.4.2.1. Inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques réduisent la force du courant de dissolution du métal et déplacent potentiel de corrosion directe [22].

I.2.4.2.2. Inhibiteurs cathodiques :

D'autre part, les dépresseurs cathodiques réduisent l'intensité du courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel du solvant et le potentiel de corrosion dans le sens négatif. En raison de leur mode d'action, les inhibiteurs les dépresseurs cathodiques sont considérés comme plus sûr que les dépresseurs anodiques car ils sont moins susceptibles de favoriser la corrosion localisée [22].

I.2.4.2.3. Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse de deux réactions partielles en modifiant une petite quantité de la réaction potentielle de corrosion. Inhibiteurs de corrosion qui augmente la résistance ohmique de l'électrolyte. Résistance au fur et à mesure que le film est déposé, la solution augmente à mesure que le film se forme sur la surface métallique sélectivement sur

des surfaces anodiques, le potentiel de corrosion passe à des valeurs positives. Dans le cas de couches minces déposées à la surface de la cathode, le potentiel de corrosion tend à s'équilibrer valeurs négatives [20,23].

I.2.4.3. Par mécanisme réactionnel :

I.2.4.3.1. Mécanisme d'action électrochimique :

Les inhibiteurs de corrosion (figure I.9) forment une couche barrière sur la surface du métal, [22] ont changé la en bloquant les sites anodiques (sites d'oxydation des métaux) ou site cathodique (site de réduction de l'oxygène ou site de réduction en milieu neutre aéré protons H^+ en milieu acide).

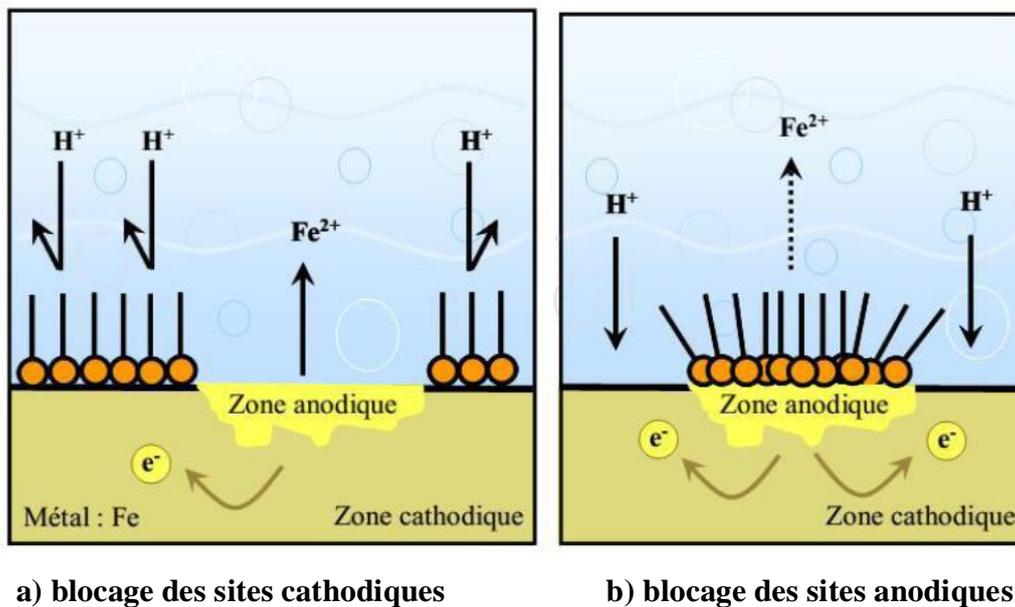


Figure I.9 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec prudence. En effet, si le film protecteur est altéré par grattage ou dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer film, la partie exposée se corrode dans une fosse profonde.

Les attaques se limitent aux vulnérabilités, sont très localisées et peuvent pénétrer très rapidement tout en laissant intact le reste de la surface.

I.2.4.3.2. Mécanismes d'action interracial

-Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique [24]

L'adsorption est un phénomène de surface universel puisque toute surface est composée d'atomes toutes les obligations ne sont pas satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce perdu en piègent les atomes et les molécules à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être on distingue : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, également appelée physisorption, préserve les propriétés des molécules adsorbées ; il convient de distinguer trois types de forces :

- Les forces de dispersion (van der Waals) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé,

Naturellement, l'inhibiteur lui-même doit porter une charge globale: ions positifs, ions négatifs, ou des molécules dipolaires. La force de l'attraction électrostatique sera fonction de la différence entre les deux porté par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part.

Ce dernier est lui-même fonction de la différence de potentiel de corrosion du métal (E_{cor}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré.

En revanche, la chimisorption implique le partage d'électrons entre les parties polaires d'une molécule. Molécules et surface métalliques, conduisant à la formation de plus de liaison chimiques stables car ils sont basés sur des énergies de liaison plus élevées.

La majorité des électrons proviennent de molécules inhibitrices non appariées par exemple O, N, S, P, ... (tous ces atomes se distinguent des autres atomes par leur forte électronégativité).

La chimisorption s'accompagne de profondes modifications de la répartition des charges électronique des molécules adsorbées. La chimisorption est un mécanisme irréversible.

La variation de la quantité d'adsorption avec la concentration d'inhibiteur peut être généralement représentée par l'isotherme classique suivante :

- Isotherme de Langmuir
- Isotherme de Frumkin
- Isotherme de Temkin.

I.2.5. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :

Les expressions les plus souvent employées pour démontrer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

Le taux d'inhibition :

$$EI = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (I. 2)$$

Où :

i_0 : La mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

i : La mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

Concentration efficace minimale (CME), non comportementale système sans inhibiteurs, mais en supposant des critères d'efficacité (taux de corrosion maximum admissible) a été défini [25].

I.2.4. Domaines d'application

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [26]. Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels).
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- L'industrie des peintures sur métaux.

Protection temporaire des métaux pendant les périodes où les pièces ou les installations sont particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou lorsque les pièces sont soumises à des usinages très sévères (ex : le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.)

Partie 3: Généralité sur les aciers**I.3.1. Généralités sur les aciers**

De tous les alliages métalliques, l'acier c'est le plus utilisé industriel. Leurs propriétés mécaniques sont liées à la microstructure de l'alliage, et avec application de composition et de traitement thermique. Par conséquent, leur présentation peu coûteuse intéressé par leurs utilisations.

Les alliages de fer sont des composés qui contiennent du fer et ont une valence de +2. Le type de ferroalliage le plus courant est l'acier, dont la teneur en carbone se situe entre 0 et 2% en poids. D'autres éléments d'alliage conduisent à la formation de le carbure améliore les propriétés des matériaux telles que la dureté, extensibilité et trempabilité.

I.3.2. Histoire de l'acier

Réaumur est souvent considéré comme le fondateur de la sidérurgie scientifique moderne. Il Mena de nombreuses expériences pour améliorer la fabrication de l'acier et publie ses observations en 1712.

Vers 1786, avec le développement de la métallurgie, le fer et l'acier apparaissent. Cette année-là, trois scientifiques français : Berthollet, Monge et Vandermonde, caractérisèrent trois types de produits obtenus à partir de la fonderie des haut-fourneau : le fer, la fonte et l'acier. L'acier à cette époque obtenu à partir du fer, lui-même produit par affinage de la fonte dans un haut fourneau. L'acier est plus dur que le fer et plus fragile que la fonte.

Au XIXe siècle, il existait une méthode qui ne passait pas par la sidérurgie directe grâce à l'étape de fabrication du fer, en utilisant le processus de déphosphoration du minerai Thomas-Gilchrist, et les fours Bessemer (Henri Bessemer, 1855 affinages de l'acier par insufflation d'air) et Siemens-Martin. Ces découvertes ont promis la production en série d'acier « qualité » (pour l'époque), participez à la révolution industrielle [27].

I.3.3. Définition des aciers

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone dont la teneur de carbone inférieur à 2% ($C < 2\%$), le fer et le carbone sont les principaux éléments de sa composition. Les aciers utilisés dans le domaine de la construction mécanique, qui sont élaborés pour résister aux contraintes mécaniques ou aux agressions chimique, ou une combinaison entre les deux [27].

I.3.4. Les différentes classes d'acier

Les familles d'acier sont classées selon deux critères :

- La composition chimique : la nature et la teneur en éléments d'alliage, l'acier non allié ($\leq 1\%$ d'éléments d'alliage), acier faiblement allié (chaque contenu d'élément alliage $\leq 5\%$), acier fortement allié.
- Caractéristiques d'utilisation ou de qualité : acier de haut qualité, acier spécial, acier général, acier d'ingénierie, acier pour appareils à pression, acier à outils, acier inoxydable). C'est ainsi que la norme NF EN 10020 s'appuie sur le tableau .I.1.

Tableau I.1 : Les différentes classes d'aciers [28].

Acier	Non alliés	Alliés
De qualité	Aciers de qualité non alliés	Aciers de qualité alliés
Spéciaux	Aciers spéciaux non alliés	Aciers spéciaux alliés
Inoxydable		Aciers inoxydables

I.3.4.1. Aciers non alliés et aciers alliés

Pour définir ces deux classes d'acier il faut considérer :

- Pour les éléments d'alliage autres que Mn, la teneur minimale spécifiée dans l'analyse 70% de contenu maximum si seul ce dernier est fixé.
- pour le manganèse, niveaux minimaux spécifiés par analyse de coulée ou contenu maximale si seul cette dernier est fixé (limites listées dans le tableau ci-dessous porté à 1,80%).

Classification des teneurs limites en éléments d'alliage dans le domaine des aciers non métalliques, les alliages dans le domaine des aciers alliés sont présenté dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Les limites des teneurs en éléments d'alliage.

Élément spécifié	Al	B	Cr	Cu	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ti	V	W	Zr	Autres éléments
Limite %	0,3	0,008	0,3	0,4	1,65	0,08	0,08	0,3	0,6	0,05	0,1	0,3	0,05	0,05

I.3.4.2. Aciers de qualité

Les aciers de qualité sont des aciers pour lesquels il existe, par exemple, exigence relatives des propriétés spécifiques telles que la ténacité, la granulométrie et/ou la formabilité.

Aciers de qualité non alliés

Tous les aciers non alliés qui ne sont pas des aciers spéciaux.

A.1. Aciers au carbone pour appareils à pression

Aciers de haute qualité non alliés (Fe/C ou Fe/C/Mn) il est besoin de trouver leur structure d'emploi ajustée par la normalisation chaud (à l'état austénitique). Ces aciers doivent répondre à des exigences spécifiques liés à leur résistance à la rupture fragile, et lorsqu'ils sont utilisés à des températures au-dessus de la température ambiante, leur limite d'élasticité thermique et leur résistance au fluage [27].

A.2. Aciers pour emboutissage et pliage à froid

Aciers de qualité livrés sous forme de tôle nécessite des propriétés spécifiques telles que la ductilité, la tension et l'état de surface. En général, la teneur en éléments interstitiels de ces aciers est maintenue la plus faible possible (sauf que du phosphore est parfois ajouté pour augmenter la limite élastique). Parmi ces aciers on peut classer les aciers d'emballage, les aciers de haute qualité, qui, en plus d'être aptes à l'emboutissage, nécessitent une propreté particulière et dans certains cas une protection particulière contre la corrosion (fer blanc et fer chromé notamment) [27].

A. Aciers de qualité alliés

Sont des Aciers qui contiennent des éléments d'alliage mais ne sont pas destinés à un traitement thermique. Font partie de cette catégorie :

- Acier soudable à grains fins pour la construction métallique.
- Acier pour aimants.
- Acier pour rails, palplanches ou charpente de mine.
- Aciers plats pour formage à froid sévère contenant des éléments d'affinage du grain tels que B, Nb, Ti, V et/ou Zr.
- Aciers ne contenant que du Cu comme élément d'alliage.
- Aciers dits "duplex" (aciers ferritiques duplex avec 10% à 35% de martensite) [27].

I.3.4.3. Les aciers spéciaux

Les aciers spéciaux désignent des aciers à haut qualité, en particulier par leur niveau de pureté, taux inclusionnaire, précision de composition et niveau de contrôle. Ils sont

généralement utilisés pour le traitement thermique et se caractérisent par une réponse régulière à ce traitement.

A- Aciers spéciaux non alliés ;

- les aciers à ténacité garantie à l'état trempé et revenu.
- les aciers à tenue garantie au traitement thermique.
- les aciers à faible teneur en inclusions.
- les aciers à teneur en S et P n'excédant pas 0,025 %.
- Aciers ferrito-perlitiques microalliés contenant V et/ou Nb avec une teneur en carbone n'excédant pas 0,25 %.
- Acier pour armature de précontrainte du béton [28].

B- Aciers spéciaux alliés

Tous les aciers alliés qui ne sont ni des aciers premium ni des aciers inoxydables. Font partie de cette catégorie :

- Les aciers pour la construction.
- certains aciers soudables à grains fins pour appareils à pression.
- certains aciers résistant au fluage.
- les aciers à outils et les aciers à coupe rapide.
- des aciers à propriétés physiques spéciales.

I.3.4.4.Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des groupes de métaux à base de fer contenant au moins de 10% de chrome. L'oxyde de chrome « CrO » crée une barrière invisible à l'oxygène et l'humidité. Ainsi le chrome protège le fer contre la plupart de corrosion ou des rouilles rouge .Le but des aciers inoxydables est d'avoir un matériel en acier très résistant contre :

- des conditions atmosphériques défavorables telles que dioxyde de carbone, l'humidité, les champs électriques, le soufre, le sel, et les composés de chlorure.
- les substances chimiques produites naturellement ou artificiellement.
- Conditions extrêmes telles que des températures extrêmement froides.

I.3.5. Elaboration de l'acier

L'acier est défini comme un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2%. Dans l'industrie l'acier est plus utilisé que la fonte, car il possède des propriétés mécaniques relativement bonnes par rapport à celle de la fonte.

Il existe de nombreux procédés modernes de fabrication de l'acier. Les produits qu'ils donnent qualités différents. Une grande partie de cela implique le raffinage de la fonte primaire en initialement décarburé puis restauré par addition appropriée de éléments du niveau souhaité.

L'acier est obtenu par diverses opérations métallurgiques dans des fours ou des convertisseurs tels que l'oxydation des différents éléments d'impuretés, la décarburation de la fonte et l'ajoute des éléments alliés nécessaire pour améliorer différents attributs [29].

I.3.5.1. Les matières premières nécessaires pour l'élaboration de l'acier

- Fonte liquide ou solide (selon le procédé).
- Ferraille.
- Additions.
- Ferro-alliages (alliages de métaux).

I.3.6. Composition chimique de l'acier et Influence des éléments chimiques sur ses propriétés

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2% ($C < 2\%$) outre le fer et le carbone qui en sont les éléments principaux rentrant dans sa composition, un acier ordinaire contient principalement du silicium ; du manganèse, du soufre et du phosphore. Ils sont constitués de plusieurs autres inclusion ou impuretés constantes ou inévitables, telles que : Mn, Si, P, S, O, M, etc.....qui influent sur leur propriétés. La présence de ces inclusions s'explique comme suit :

- Soit par addition pour améliorer les propriétés de l'acier (Cr, Ni, Mo, etc.).
- A travers l'acier lors de l'opération de désoxydation (Mn, Si).
- Soit par la difficulté de l'élimination de certaines d'entre elles lors de l'élaboration (S, P).

Références bibliographiques :

- [1] S.Saadoune, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à La corrosion des aciers de construction », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, **2010**.
- [2] Kherraf S. Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux-influence de quelques inhibiteurs. Mémoire de magister, université de Skikda, Algérie. **(2008)**.
- [3] Habchi A. Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfurer et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20 %. Mémoire de master, université Kasdi Merbah de Ouargla, Algérie. **(2013)**.
- [4] B. Laidi , « Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu Salin », Mémoire de Master, Université de 20 AOUT 1955, Skikda, **2008**.
- [5] L. Crolet et G. Beranger, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150, Technique de l'ingénieur, **(2000)**.
- [6] J.J. L'amoreux. «Précis de corrosion.» Elsevier Masson, 229, **1994**.
- [7] B. Normond, N. Pebere, C. Richard, M. Wery, «Prévention et Lutte Contre La Corrosion C Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne-France, 796, **2004**.
- [8] Y. Prawoto, et all. «Stress Corrosion Cracking of Steel and Aluminum in Sodium Hydroxide: Field Failure and Laboratory Test » Article, Advances in Materials Science and Engineering, 1-8, **2012**.
- [9] G. J. Mount, W.R. Hume, « Préservation et restauration de la structure dentaire », De Boeck Supérieur, 272, **2002**.
- [10] J. LECONTE, « Tuyauteries-Protection contre la corrosion », TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, 830, **1981**.
- [11] N.Sridhar,et all, «Cervice Corrosion», ASTM International,221-232, **2005**.
- [12] E. McCafferty, «Thermodynamics of Corrosion: Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion», Springer Science & Business Media, 302, **2010**.
- [13] J. R. David. «Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys», ASM International, 313, **1999**.
- [14] B. Grosogeat, P. Colon, Cours, 'La corrosion', Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone, **2010**.
- [15] L. Jaubert, « Etude de La Corrosion Uniforme d'aciers Non Alliés et Inoxydables : Utilisation Conjointe de L'émission Acoustique et des Technique Electrochimiques». Thèse de Doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France, **2004**.

- [16] M. Pourbaix, «Application of Electrochemistry in Corrosion Science and in Practice». Corrosion Science. 25-82, **1974**.
- [17] A. Jayarman, «Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon System». Corrosion 96, Nace international, Houston, TX, 221 **1996**.
- [19] H.E. Waldrip, « Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion». Corrosion, 611-618, **1948**.
- [20] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, 28, **1973**.
- [21] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc **2005**.
- [22] H. Messaoud, « nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Mémoire de magister, Université 20 Aout 1955 – Skikda, Algérie, **2014**.
- [23] D. Landolt « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 552, **1993**.
- [24] C. FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, 1-14, **2006**.
- [25] G. TrabANELLI, V. Carassiti, « Corrosion Science and Technology », Plenum Press, New York 1,**1970**.
- [26] C. FIAUD, « Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*», COR1005, 14, 1990.
- [27] E.W. Flick, Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide (2nd Edition), Noyes NP **1993**.
- [28] Guy Murry, « Aide-Mémoire Métallurgie », Dunod, Paris, **2004**.
- [29] J.-P. BAILON, J.-M. DORLOT, Des matériaux. Presses Internationales Polytechnique , 736,**2000**.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

CHAPITRE II: Méthodes et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques et les modes opératoires utilisées pour étudier l'activité inhibitrice de composé synthétisé CYN1 contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide 0.5M HCl. En cet effet, une description détaillée du matériau, des électrolytes et des montages utilisés, nous a permis d'établir une démarche expérimentale garantissant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes électrochimiques et chimiques sont également présentées, mettant en évidence leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibition de CYN1.

II.1. Procédures expérimentales :**II.1.1. Matériau d'étude**

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone Figure. II.1. Il s'agit d'un alliage métallique composé principalement de fer, avec du carbone comme autre élément essentiel. Il est couramment utilisé dans la fabrication des structures mécaniques pour diverses pièces telles que les vilebrequins, les bielles, les arbres à cames, les pignons...etc.



Figure II.1 : acier au carbone

II.1.2. Préparation des plaques

Le procédé de préparation utilisé pour le traitement de surface de l'électrode de travail avant chaque essai est le suivant :

- Polissage mécanique sous jet d'eau en utilisant le papier abrasif de différentes granulométries (400, 600,1200) attaché sur le disque a rotation rapide afin d'obtenir une surface lisse et uniforme (Figure II. (2),et (3)).

- Lavage à l'éthanol : est un dégraissant chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.
- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'éthanol.
- Séchage à l'aide du papier absorbant à fin d'éviter l'influence immédiate de la corrosion.

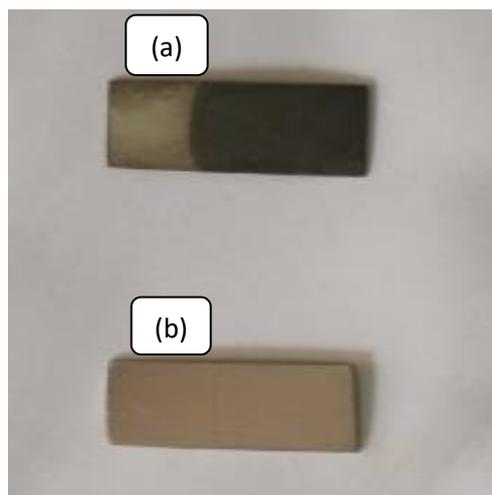


Figure II.2 : l'acier nu

Avant le polissage (a) et après le polissage(b).



Figure II.3 : la polisseuse

II.1.3. Préparation des solutions

II.1.3.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique 0.5M HCl qui a été préparé par dilution d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (35%-36%) avec l'eau distillée.

II.1.3.2. Préparation des solutions inhibitrices

Le composé inhibiteur utilisé dans cette étude est une molécule organique récemment synthétisée qui sera désignée par le nom de (CYN1) de couleur jaune et de masse moléculaire $M=389\text{g/mol}$, tout au long de notre travail (figure II.4). Ce composé a été ajouté à la solution corrosive à des faibles concentrations comme indiqué dans le tableau II.1. Ces concentrations ont été préparées à partir de la dilution de solution mère 10^{-2}M (CYN1).



Figure. II.4 : inhibiteur CYN1

Tableau II.1 : Les concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur :

Les solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃
Concentrations (M)	10^{-3}	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1. Appareillage électrochimique

II.2.1.1. Cellule électrochimique

Les essais de corrosion ont été effectués dans une cellule en verre à double parois contenant un électrolyte de 50 ml de volume, dans laquelle ont été introduit trois électrodes : une électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) appelée aussi l'électrode auxiliaire (Figure II.5). Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

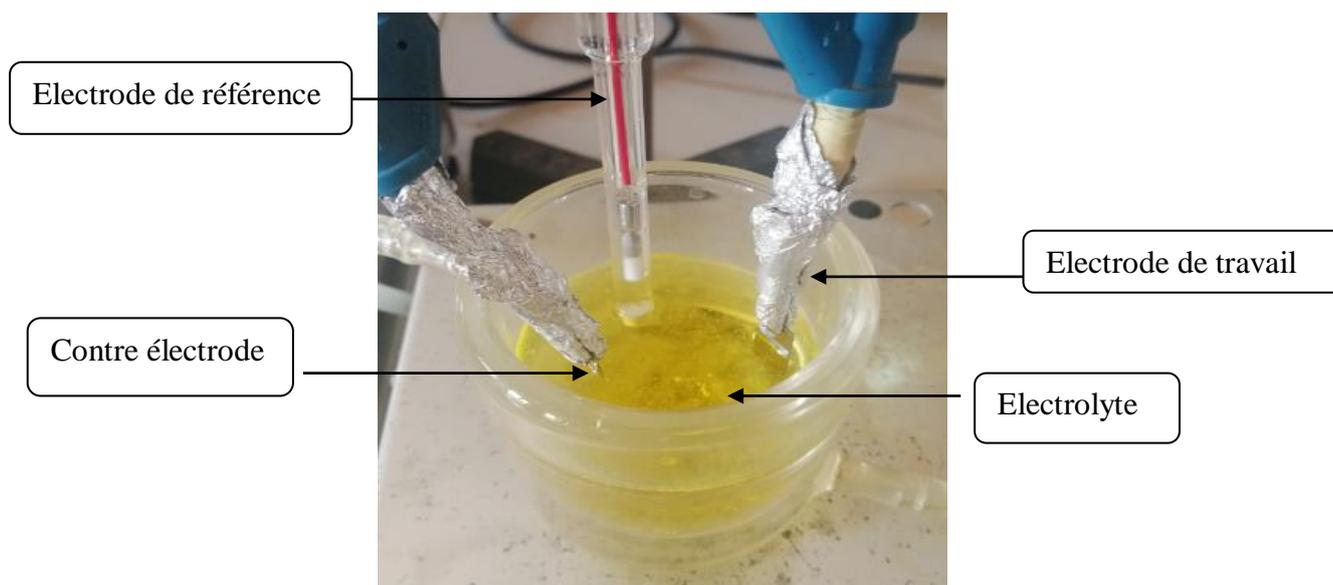


Figure II.5 : Cellule électrochimique à trois électrodes

II.2.1.1.1. Electrode de travail (ET)

Elle est souvent appelée électrode redox. C'est une plaque rectangulaire de l'acier au carbone avec une surface active de 2.3 cm^2 , dont le contact électrique est assuré par une pince métallique.

II.2.1.1.2. Electrode de référence (ER)

Est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) et son potentiel est de $0,244 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale d'hydrogène à 25°C [1,2]. L'électrode de référence est positionnée à proximité de l'électrode de travail, dans le but de réduire les erreurs de mesure.

II.2.1.1.3. Contre électrode (CE)

Une plaque de platine de petite surface disposée parallèlement à l'électrode de travail est utilisée comme électrode auxiliaire, le rôle de cette électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique [3,4].

II.2.1.2. Montage électrochimique expérimentale

Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostate, type Radiomètre **PGP 201**, piloté par le logiciel **Volta master 1** (Figure. II.6). Les courbes de polarisation $i=f(E)$ de l'interface métal/électrolyte sont obtenues par mode

potentiodynamique. Le potentiel imposé à l'électrode de travail varie de -800 à $+200$ mV par rapport au potentielle d'abandon, à une vitesse de balayage de 60 mV/min après chaque 30 min d'immersion dans la solution.



Figure II.6: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après un temps d'immersion de 30 min au potentiel de corrosion avec une faible amplitude (10 mV) et dans une gamme de fréquence allant de 100 KHz à 10 MHz. Pour tracer les diagrammes d'impédance, le même montage à trois électrodes utilisées dans les mesures de polarisation est relié à un AUTOLAB qui permet de choisir le mode de travail, gouverné par un micro-ordinateur doté d'un logiciel FRA. (Figure II.7).



Figure II.7 : Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure d'impédance Electrochimique.

II.3. Méthodes d'évaluation de la corrosion :

II.3.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais elle ne permet pas d'accéder aux mécanismes impliqués dans le processus de corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \text{ (mg/cm}^2 \cdot \text{h)} \quad (II.1)$$

V: La vitesse de corrosion exprimé en (mg/cm².h).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant test en (mg)

m_f : masse de l'échantillon après test en (mg)

S : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en (cm²)

t : temps d'immersion en (h)

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$EI_{grav} (\%) = \frac{V_{corr0} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr0}} \times 100 \quad (II.2)$$

Où V_{corr0} et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution sans et avec inhibiteur, respectivement.

Le taux de recouvrement (θ) est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{EI}{100} \quad (II.3)$$

Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance analytique de haute précision puis immergés verticalement dans des tubes à essai de 10 mL contenant des solutions corrosives 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de CYN1 et à différentes températures de 25°C à 45°C qui ont été contrôlés par un bain marie (figure II.8). Après une durée d'immersion de 24h les pièces ont été retirées et pesées une deuxième fois. Ce protocole est appliqué pour chaque test réalisé.



Figure II.8: protocole utilisé pour les mesures gravimétriques.

II.3.2. Techniques électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes non stationnaires (transitoires).

II.3.2.1. Techniques stationnaires

La technologie des luminaires permet d'étudier virtuellement dans un seul système état d'équilibre thermodynamique. Ils ont considéré toutes les paires redox solutions. Ces méthodes sont largement utilisées dans la recherche en laboratoire de corrosion.

II.3.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier), également précisé par le potentiel circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, repos ou également connu sous le nom de dissolution ou corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence. C'est la seule mesure qui ne casse jamais l'état du système étudié, le suivi du potentiel libre en fonction du temps reflète la tendance corrode et donne de la noblesse aux métaux. Il fournit des informations sur transitions préliminaires (Figure II.9), concernant la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte [5].

❖ Les différentes allures des courbes $E/\text{réf} = f(t)$

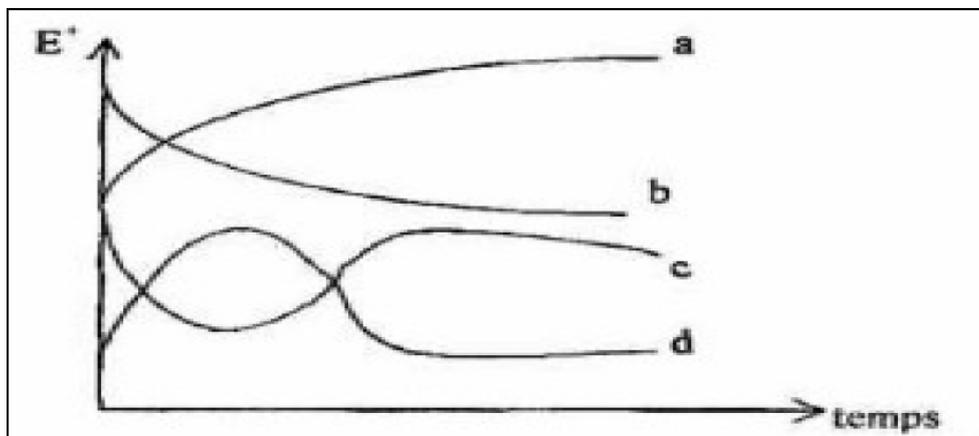


Figure II.9 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$.

- 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) tandis que 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.

Cette technique permet de déterminer le type d'inhibiteur en fonction de la direction de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteur.

II.3.2.1.2. Courbes de polarisation intensité – potentiel

La détermination de la courbe résistance – potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil de base pour l'étude des phénomènes de corrosion. Ils donnent un changement d'intensité de courant circulant entre l'électrode étudiée et l'électrode de platine, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode étudiée, il est évalué par rapport à l'électrode de référence [6].

Les courbes intensités potentielles $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ constituent les courbes de polarisation (figure II.10).

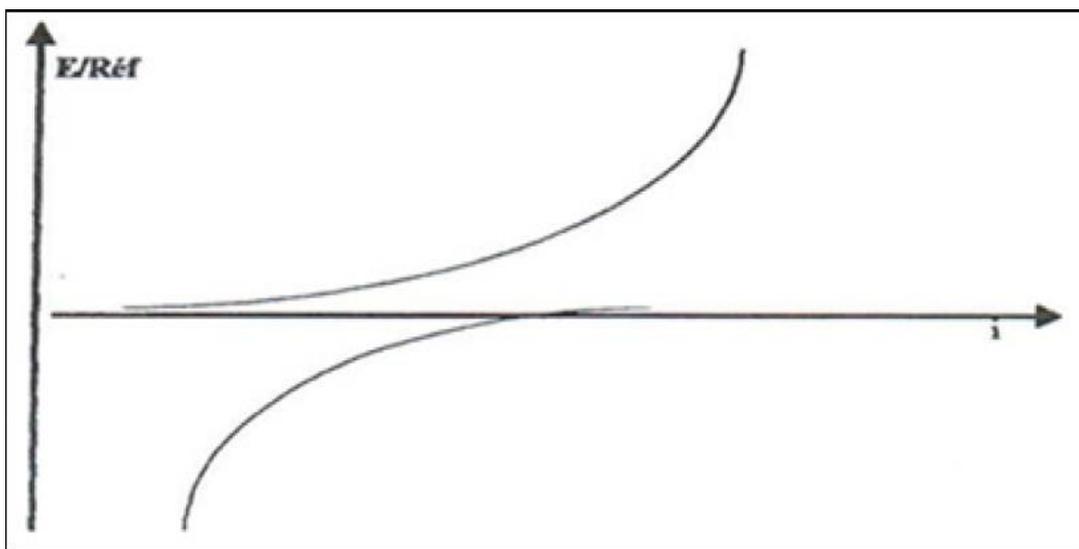


Figure II.10: Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Il permet également de déterminer le mécanisme de corrosion, y compris la cinétique de transfert de charge, le transfert de matière et l'adsorption des espèces sur l'électrode. De plus, il permet de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, à savoir l'anodique et la cathodique, à l'électrode de travail.

Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels que l'état de surface, l'électrolyte et la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

❖ Droites de Tafel

La ligne de Tafel se compose de balayages anodiques et cathodiques du potentiel de décrochage $\log(i) = f(E)$ [7]. Ces courbes permettent d'obtenir potentiel de corrosion et courant de corrosion, également à partir de la pente, coefficient transfert d'électrons en oxydation (α) et réduction (β).

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

$$i = i_0 \exp\left(\frac{EI}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{EI}{\beta_c}\right) \quad (II.4)$$

Avec :

β_a : Pente anodique de tafel (**mV/dec**)

β_c : Pente cathodique de tafel(**mV/dec**)

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_{corr} , β_a et β_c , les densités de courant logarithmiques sont généralement préférées. Parce qu'il met en évidence la relation de logarithme de i linéaire avec la surtension, lorsque la valeur absolue de celle-ci est élevée [8].

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}).

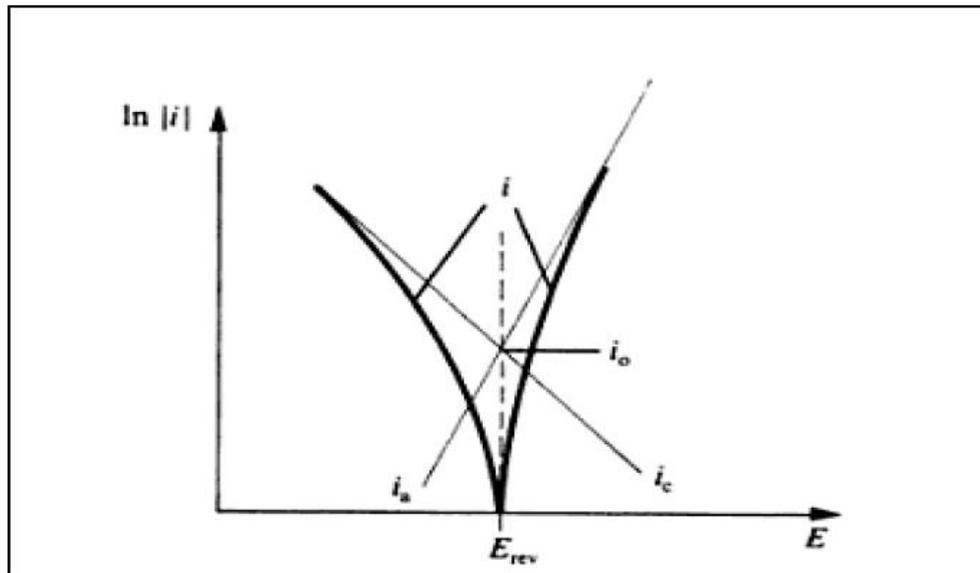


Figure II.11 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

II.3.2.2. Technique non stationnaires

II.3.2.2.1. la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les méthodes non stationnaires peuvent être divisées en deux catégories, à savoir : la méthode de perturbation à grande amplitude (voltampérométrie cyclique) et méthode à faible amplitude (mesure d'impédance électrochimique). Des travaux antérieurs [9] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique peut identifier les étapes fondamentales impliquées processus globaux se produisant à l'interface de la solution métallique avec diverses constantes de temps.

La méthode d'impédance consiste à mesurer la réponse de l'électrode à la modulation potentielle sinusoïdale de faible amplitude en fonction de la fréquence. On peut superposer une modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. L'analyse des réponses du système conduit à disséquer les étapes fondamentales impliquées dans les processus électrochimiques complet.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet d'évaluer les taux d'inhibitions, de caractériser différents phénomènes rechercher sur la corrosion (dissolution, passivation, piqûre...) et les mécanismes de réaction d'interface électrochimie [10]. Cependant, elle nécessite un équipement spécifique (analyseur de fonction de transfert) et son exploitation est toujours plus subtile que les autres méthodes. Il existe deux modes de représentation graphique des diagrammes d'impédance :

❖ Diagrammes de Nyquist

Le diagramme Figure II.13(a) 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_{tc} (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance). La capacité de la double couche C_{dc} est considérer la fréquence au sommet de la boucle [11].

Dans notre étude, les représentations sont effectuées dans le plan de Nyquist.

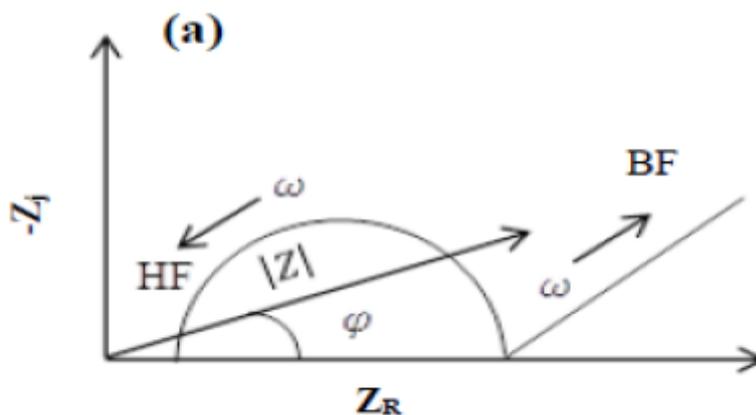


Figure II.12:diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist

II.4. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'une réaction électrochimie organique. Les plus célèbres sont les isothermes suivantes : Langmuir, Temkin, Freundlich et d'El-Awady Freundlich [12].

II.4.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose un nombre fixe de sites à la surface. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, les interactions entre particules adsorbées étant négligées, l'énergie d'adsorption est constante [13]. L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (II.5)$$

Avec :

K_{ads} : désigne le coefficient d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.4.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de la récupération θ , et la constante de vitesse chimique est une fonction de θ . Il existe des forces attractives ou répulsives entre espèces adsorbées sur une surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est la suivante [14] :

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (II.6)$$

Avec :

a : constante d'interaction entre particule absorbées. C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte et θ : le recouvrement de la surface.

II.4.4. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas où plusieurs monocouches adsorbées peuvent se former à la surface, et dans le cas où les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est également souvent utilisé pour décrire la chimisorption des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations relativement élevées dans l'eau et dans l'eau usée [15]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log\theta = n\log C_{inh} + \log K_{ads} \quad (II.7)$$

n est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée et K_{ads} représente la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

II.4.5. Isotherme d'El-Alwady

C'est une extension du modèle de Langmuir à une adsorption en multicouches sur une surface plane homogène, il est donné par la relation suivante :

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln K + y \ln C_{inh} \quad (II.8)$$

$K_{ads} = K^{1/y}$, K_{ads} : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption, et $1/y$: représente le nombre de sites actifs de la surface métallique occupés par une molécule de CYN1.

Références bibliographiques :

- [1]. D. Landolt, Traité de matériaux: « Corrosion et chimie des surfaces des métaux ». Presses universitaires et polytechniques romaines, 165-205. **1993**.
- [2]. G. Beranger, H. Mazille « Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes». Hermès Science Publication Paris, Lavoisier, 139-160. **2002**.
- [3]. S.L.Wu,Z.D.Cui,F.He,Z.Q,Bai,S,L,Zhu,X,Yang,«characterization of the surface film Formed on carbon dioxide corrosion on N80 steel » materials letters, 1076-1081, **2004**.
- [4]. J. Muller, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », thèse doctorat, Université Paris-Est, **2010**
- [5]. A. Corrigan. «The catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes». J. Electrochem. Soc. 337 **1987**.
- [6]. C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion », **1990**.
- [7]. V.Ghetta, J.Fouletier, « Sels fondus à haute température», PPUR Presses polytechniques »348, **2009**.
- [8]. D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces métaux, réimprimée Editeur PPUR Presses polytechniques » 552, **1993**.
- [9]. C. Grabielli, M. Keddam , « Electrochim Acta » 335.**1974**.
- [10]. L. Jaubert, «Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques» Thèse de doctorat, Lyon, France **2004**.
- [11]. E. K Boukas, « Systèmes asservis. Editions de l'école polytechnique » 251, **1995**.
- [12]. F.Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, And A. Ramdani, «Corrosion inhibition of Armco iron in 1M HCL media by new bipyrazolic derivatives», corrosion science,929-940, **2000**.
- [13]. F. H. Donahue, K. Nobe, «Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy» J. Electrochem. Soc. 886-891, **1965**.
- [14]. A. Fateh, M. Aliofkhaezai, A.R. Rezvanian, « Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors » Arabian Journal of Chemistry, 481-544, **2020**.
- [15]. P. Pascaud, «Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate », thèse doctorat, Université de Toulouse, **2012**.

Chapitre III :

Résultats et

discussion

Chapitre III: Résultats et discussion.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'action inhibitrice d'une nouvelle molécule organique nommée CYN1 contre la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0,5M en présence et en absence de différentes concentrations en CYN1 et à différentes températures comprises entre 298 et 318K. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes chimique et électrochimiques usuelles de l'étude du phénomène de corrosion tels que la mesure de perte de masse (la gravimétrie), la méthode de l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité – potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis nous avons aussi tracé les isothermes d'adsorption afin de calculer certains paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔS^* , ΔH^*) caractérisant notre système.

III.1. Effet de la température et de la concentration sur la vitesse de corrosion :

III.1.1. Etude chimique gravimétrique :

Les mesures de la gravimétrie sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique [1,2]. Pour déterminer l'efficacité inhibitrice de CYN1 vis à vis de la corrosion de l'acier au carbone, des mesures de perte de poids ont été réalisées pendant 24h d'immersion à différentes température de 298-308 et 318K, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur (10^{-5} M- 10^{-3} M). La vitesse de corrosion (V_{corr}) et La valeur de l'efficacité inhibitrice (EI_{grav}) sont calculées par les formules suivantes:

Avec :

$\Delta m = m_i - m_f$: la différence entre la masse initiale d'échantillon en acier et sa masse finale après immersion, S : est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

$$EI_{grav} (\%) = \frac{V_{corr0} - V_{corrinh}}{V_{corr0}} \times 100 \quad (III.1)$$

$$\theta = \frac{EI_{grav}}{100} \quad (III.2)$$

Avec:

$V_{\text{corr}0}$ et V_{corrinh} : vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. θ : Taux de recouvrement

Les Paramètres obtenus par gravimétrie de la corrosion de l'acier sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur et à différentes températures sont regroupés dans le Tableau III.1. L'évolution de l'efficacité inhibitrice et la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température et à différentes concentration de CYN1 sont présentées par la figure III.1.

Tableau III.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice, le taux recouvrement θ et de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de CYN1 à différentes concentrations et différentes températures.

D'après les résultats du tableau III.1 et La figure III.1, On constate qu'à chaque température, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec une concentration croissante d'inhibiteur. Cette amélioration est attribuable à l'adsorption des molécules sur les sites actifs de la surface, ce qui forme une couche barrière à la réactivité du métal [3].

L'augmentation de la température du milieu entraîne une légère diminution de l'efficacité inhibitrice pour chaque concentration. Par exemple pour une concentration de 10^{-3}M , $EI_{\text{grav}}=93,6; 90,4; 85,6\%$ pour des températures de 298; 303; 318K respectivement.

Les taux d'inhibition les plus élevés sont obtenus à une température de 298K, cela est dû au facteur de la température qui peut modifier le comportement de l'acier dans le milieu acide et, par conséquent, l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. L'inhibiteur présente un effet positif sur la protection de la corrosion de l'acier même à des températures élevées.

Figure III.1: Variation de l'efficacité inhibitrice (a) et de la vitesse de corrosion (b) de l'acier dans 0,5M HCl en fonction des différentes températures à différentes concentrations de CYN1.

III.1.2. Etude électrochimique:

III.1.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier au cours du temps (OCP) :

Dans un premier temps, il est intéressant de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail au fil du temps. Les valeurs de ce potentiel mesuré sont le résultat des réactions qui se produisent à l'interface entre le métal et l'électrolyte. Pour cela, l'électrode est immergée dans une solution de HCl, d'abord sans inhibiteur, puis avec l'ajout de l'inhibiteur, sans agitation, pendant une durée de 30 minutes. Cette étape permet d'obtenir un potentiel relativement stable, ce qui est essentiel pour tracer les courbes de polarisation. Cette mesure nous renseigne sur la durée minimale d'immersion nécessaire pour que le système atteigne un état stationnaire.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire pour l'établissement d'un état stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimiques. La valeur du potentiel libre qui est le potentiel de corrosion, ne fournit pas d'informations sur la cinétique électrochimique et ne donne pas accès aux vitesses de corrosion [4]. La Figure III.2 présente l'évolution temporelle du potentiel à circuit ouvert (OCP) de l'acier dans une solution d'HCl 0,5 M, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations et à différentes températures.

D'après la figure on constate qu'en absence d'inhibiteur et à différentes températures, le potentiel évolue vers des valeurs plus positives, ce qui indique une dégradation continue et une dissolution du métal. Cela est généralement attribué aux modifications de l'état de surface de l'échantillon. Par la suite, un état quasi-stationnaire est atteint. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce à la formation de produits de corrosion. Avec l'ajout de l'inhibiteur sur toute la plage de température étudiée, le potentiel s'étend vers des valeurs de plus en plus positives avec l'augmentation de la concentration. Cette évolution suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier. Cela signifie que la température n'affecte pas le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Figure III.2 : Courbe de chronopotentiométrie de l'acier immergé dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteur à différentes températures.

III.1.2.2. Courbes de polarisations potentiodynamique

Le comportement électrochimique de notre électrode dans ce milieu est exprimé par le tracé de la courbe de polarisation I en fonction de E ($I=f(E)$). Les courbes de polarisation sont obtenues en partant d'un potentiel plus négatif (-0,8V/ECS) vers les potentiel plus positif (0,2 V/ECS). Les courbes de polarisation, enregistrées après 30 min d'immersion dans HCl 0,5 M en absence et en présence d'inhibiteur en fonction de la température sont illustrées sur la figure III.3.

D'après la figure.III.3 on constate qu'en absence de l'inhibiteur, l'augmentation de la température a une influence sur la corrosion de l'acier. En plus la densité de courant (I_{corr}) augmente avec l'augmentation de la température ceci indique une dégradation continue de l'électrode. En présence de CYN1, les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de cette molécule ceci conduit à la diminution du courant partiel anodique et cathodique avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur c'est-à-dire la réduction de la dissolution du métal et de dégagement d'hydrogène.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_a et β_c) et l'efficacité d'inhibition EI_p (%) pour différentes concentrations de composé organique en milieu acide à différentes températures sont rassemblées dans le tableau III.2. L'efficacité inhibitrice (EI_p) est déterminée par la relation suivant [1, 2] :

$$EI_p(\%) = \frac{(i_{\text{corr}0} - i_{\text{corr}})}{i_{\text{corr}0}} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Figure III.3: Courbe de polarisation de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de CYN1 à différentes températures.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de CYN1 à différents températures.

D'après le tableau III.2, nous pouvons constater que l'ajout de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs d' E_{corr} . D'après la littérature [5,8], Si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85mV la molécule organique peut être désigné comme un inhibiteur de type anodique ou cathodique, mais si $\Delta E_{\text{corr}} < 85$ mV la nature d'inhibiteur est mixte. Dans notre cas le déplacement maximal du potentiel est inférieur à 85mV ce qui indique que notre molécule agit comme inhibiteur mixte. La densité de courant i_{corr} décroît avec l'addition de l'inhibiteur par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente Figure. III.4(a). Cette efficacité est plus marquée pour une concentration de 10^{-3}M , atteint **93,1%** à la température ambiante. On constate aussi que la densité de courant i_{corr} augmente légèrement avec l'augmentation de la température suivie d'une légère diminution d'efficacité inhibitrice figure.III.4(b). Par conséquent, le composé peut être considéré comme un inhibiteur efficace à des fortes températures. Les valeurs des pentes de Tafel cathodique et anodique (β_a et β_c) changent significativement avec l'addition de l'inhibiteur ceci indique que la molécule s'adsorbe sur les sites cathodique et anodique. Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamiques sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode gravimétrie.

Figure III.4 : variation de l'efficacité inhibitrice (a) et de la densité de corrosion (b) de l'acier dans 0,5M HCl en fonction différentes concentration d'inhibiteur (CYN1) à différentes températures.

III.1.3 Mesures des impédances électrochimiques :

Les mesures par la méthode spectroscopique des impédances électrochimiques sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10mHz.

La figure III.5 présente les diagrammes d'impédances électrochimiques dans le plan Nyquist, tracés aux différentes températures après 30 minute d'immersion de l'acier dans le milieu d'étude en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur et à différente température.

Figure III.5: Diagrammes de Nyquist du l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur et à différentes températures.

La figure III.5 présente le tracé de Nyquist de l'acier immergé dans une solution HCl 0.5M en absence et en présence de différente concentration d'inhibiteur et à différente température. Pour chaque température (de 298 à 328 K), nous avons observé, dans tous les diagrammes d'impédance du plan de Nyquist obtenu, la présence d'une seule boucle capacitive. Cette boucle n'est pas un demi-cercle parfait, que ce soit en présence ou en absence de l'inhibiteur, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion [9]. Le diamètre des demi-cercles capacitifs augmente au fur et à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente. Cela peut être expliqué par une augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par l'inhibiteur, suggérant ainsi que la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,5M est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [10]. La résistance au transfert de charge continue d'augmenter au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, jusqu'à atteindre une valeur maximale avec une concentration de 10^{-3} M, qui se révèle être la concentration optimale dans cette étude.

Le circuit électrique équivalent figure III.6 utilisé pour la modélisation de l'interface métal/électrolyte en absence et en présence de CYN1 est constitué d'une résistance R_{tc} due au transfert de charge en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution (R_s).

A l'aide du logiciel ZSimpWin, Les valeurs de R_s , R_{tc} , CPE, n , χ^2 et $EI_{EIS}(\%)$ données dans le tableau III.3 sont déterminées par ajustement des spectres d'impédances, expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure III.6.

Figure III.6 : Circuit équivalent utilisé pour adapter les données expérimentales d'impédance en absence et en présence d'inhibiteur dans 0.5M HCl

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice déduites par les impédances sont déterminées à partir de l'expression suivante :

$$EI_{EIS}(\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc0})}{R_{tc}} \times 100 \quad (III.4)$$

Avec R_{tc} et R_{tc0} ($\Omega.cm^2$), les résistances de transfert de charge avec et sans inhibiteur déterminée graphiquement.

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques obtenus par les diagrammes d'impédance de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur à différente température.

D'après le tableau.III.3, on remarque que les valeurs de la résistance de transfert de charge pour chaque température croient après l'ajout de l'inhibiteur par conséquent la capacité de la double couche décroît, cette diminution dû à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant de l'adsorption de la molécule organique suite au remplacement des molécules d'eau par les molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier[11].

La valeur de n (0,8) ne change pas dans tout le domaine de température même après l'ajout de l'inhibiteur ceci indique que le mécanisme de la dissolution de l'acier est contrôlé par un transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur [11].

Pour mieux voir l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice Figure. III.7 de la corrosion de l'acier au milieu acide 0.5M HCl, nous avons tracé $EI(\%)=f(T)$. Il a été observé que l'efficacité reste quasi constante dans tout le domaine de température allant de 298K à

318K, par exemple l'efficacité atteint les valeurs 92%, 92.5% et 87.35% a des températures 298K, 308K et 318K, respectivement pour la concentration optimale $10^{-3}M$.

Figure III.7: Variation de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'inhibiteur, déterminée par impédance en milieu 0,5M HCl.

III .2. Isotherme d'adsorption :

Généralement, le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que: les propriétés électronique, la composition chimique de la solution, la nature de la surface du métal, la température de la réaction et du potentiel électrochimique à l'interface (métal/solution). L'adsorption nécessite la présence d'une force attractant entre l'adsorbant (surface métallique) et l'adsorbat (inhibiteur), selon la nature de ces forces, l'adsorption est physisorbée ou chimisorbée.

A fin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable au cours de cette étude, différents types d'isothermes ont été testés avec les résultats de polarisations à savoir: Langmuir, Temkin, Al awady, et Freundlich à température ambiante.

Figure III.8. : Modèle de l'isotherme d'adsorption : (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Al-awady, (d) Freundlich de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations en inhibiteur à température ambiante.

On observe à partir de la figure III.8 que l'ajustement linéaire du graphe $\ln(\theta / 1-\theta)$ en fonction de $\ln(C)$ pour l'inhibiteur CYN1 dans le milieu HCl 0,5M, est une droite avec un coefficient de corrélation moyens (R^2) proche de 1. Cela confirme que l'adsorption de CYN1 sur la surface du l'acier en milieu HCl suit l'isotherme d'Al-awady exprimée par la relation suivante [12] :

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \log + y \log C \quad (III.5)$$

La constante d'équilibre du processus d'adsorption d'inhibiteur K_{ads} ($K_{ads} = K^{1/y}$) est liée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (III.6)$$

R: Constante des gaz parfaits, **T** : Température, La valeur **55,5** : est la concentration de l'eau en solution (mol/l) [13]. **1/y**: Représente le nombre de site actif de la surface métallique occupés par une molécule;

Le tracé de l'isotherme d'Al-alwady figure III.9 de l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier dans 0,5M HCl en présence des différentes concentrations en inhibiteur et à différentes températures est une droite de pente y et de l'ordonnée à l'origine $\ln K$ ($K_{ads} = k^{1/y}$). On remarque que même à des fortes températures le type d'adsorption ne change pas.

Figure III.9 : Les isothermes d'adsorption d'Al-Awady de CYN1 dans HCl 0.5M correspondantes à différentes températures.

Les paramètres d'adsorption calculés à partir du modèle d'EL-Awady sont montrés dans le tableau III.4. La valeur de $1/y$ obtenue est plus grande que l'unité indiquant que CYN1 est attaché à plus d'un site actif de la surface de l'acier [14].

Les valeurs élevées de K_{ads} pour toutes la gamme de température indiquent que l'adsorption de CYN1 sur la surface de l'acier est une adsorption de type chimisorption [15].

Les valeurs de ΔG_{ads}° donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption (Physique, chimique et mixte). Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique), Si cette valeur est comprise entre -20 et -40 kJ.mol^{-1} l'adsorption peut se faire via l'adsorption mixte [16- 18].

Dans notre cas, les valeurs de ΔG_{ads}° calculées tableau III.4. sont supérieurs à -40 kJ mol^{-1} , ce qui indique aussi que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est chimisorption. La

valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier [19].

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à différentes températures.

III.3. Paramètre d'activation du processus d'inhibition

De nombreux auteurs [20-22] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la densité de courant de corrosion en milieu acide et ils considèrent donc que le logarithme de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) est une fonction linéaire de $1/T$.

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence de l'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation (E_a) a été déterminée en utilisant les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} obtenues à partir des courbes de polarisation selon l'équation d'Arrhenius [23]:

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III.7)$$

E_a est l'énergie d'activation et A est le facteur pré-exponentiel [23].

Figures III.10 : Variation de $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 M Sans et avec inhibiteur CYN1 à $10^{-3}M$.

Le tracé de $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1/T$ est une ligne droite Figure III.10 de la pente $-E_a/R$. Les énergies d'activation en absence et en présence d'inhibiteur à $10^{-3}M$ à différentes températures ont été calculées et données dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs des énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur $10^{-3}M$ à différentes températures.

L'inspection des données du tableau III.5 montre que l'énergie d'activation est supérieure celle à blanc, suggérant une barrière énergétique accrue dans ces conditions. Cette augmentation d' E_a indique que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa vitesse de destruction et que la dissolution de l'acier ne se produit pas sur la

surface du métal. Cette augmentation indique une forte interaction chimique entre les molécules de CYN1 et la surface de l'acier [24].

Les deux autres paramètres thermodynamiques à savoir ΔH^* (enthalpie d'activation) et ΔS^* (entropie d'activation) ont également été calculés en utilisant l'équation de l'état de transition [25].

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (III.8)$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro

Le tracé de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ est une droite (figure III.11), de pente égale à $(-\Delta H^*/R)$ et l'ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + (\Delta S^*/R)]$. Les valeurs des enthalpies ΔH^* et des entropies ΔS^* déduites sont données dans le (tableau III.6).

Figure III.11 : Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour la solution HCl à 0.5M sans et avec inhibiteur CYN1 à 10^{-3} M.

Tableau III.6 : Paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier dans 0.5 M HCl en absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur CYN1.

L'étude du tableau III.6 révèle que la valeur de ΔH^* de la dissolution de l'acier dans 0.5 M HCl en présence de l'inhibiteur (CYN1) à concentration optimale 10^{-3} M est plus élevée ($93.48 \text{ kJ mol}^{-1}$) que celle en son absence ($60,96 \text{ kJ mol}^{-1}$) ceci indique une diminution de la dissolution du métal. Les valeurs importantes et positives de ΔH^* montrent que la dissolution de l'acier est un processus endothermique. Les valeurs élevées et négatives de ΔS^* indiquent qu'il y'a diminution de désordres lors de la transformation des réactifs en complexe Fe-molécule active dans la solution [26-28].

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes, à savoir, la gravimétrie, les mesures des courbes de polarisation et la spectroscopie impédance électrochimique pour les études d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M en

fonction de la concentration d'inhibiteur à différents températures sont illustré par l'histogramme de la figure III.12.

Figure III.12: Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par les trois méthodes expérimentales à différentes température.

Selon l'histogramme, les résultats expérimentaux de l'effet inhibiteur corrosion de l'acier dans HCl 0,5M en fonction de la concentration d'inhibiteur obtenue par les trois méthodes sont cohérentes et en bon accord à différents températures.

Références bibliographique :

- [1] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, et B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment Resin Techno*, 127-138, **2014**.
- [2] A. Zaabar *et al.*, « oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3% NaCl Solution », *Surf. Rev. Lett.*, p. 2150084, **2021**.
- [3] I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, «Anti-corrosive properties of mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations», *Curr.Appl.Phys.* 382-392. **2011**.
- [4] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », PhD Thesis, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), **2011**.
- [5] C. M. Fernandes *et al.*, « Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, 137-148, **2019**
- [6] H. Bentrach, Y. Rahali, et A. Chala, « Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium », *Corros. Sci.*, 426-431, **2014**.
- [7] X. Li, S. Deng, et H. Fu, « Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution », *Corros. Sci.*, 1344-1355, **2009**.
- [8] T. K. Chaitra, K. N. S. Mohana, et H. C. Tandon, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media », *J. Mol. Liq.*, 1026-1038, **2015**.
- [9] N. Iajber, M. Lebrini, F. Bentiss, NE. Chihib, S. El Hajaji, C. Jama. *Mater Chem phys* 3300. **2010**
- [10] KW. Tan, MJ.A Kassim. « Influence of tannin content in Terminalia catappa leaves extracts resulted from maceration extraction on decreasing corrosion rate for mild steel in 1M H₂SO₄ », *Corros sci* ,569-574. **2011**
- [11] N. Sait, N. Aliouane, L. Toukal, H. Hammache, M. Al-Noaimi, J.J. Helesbeux, O. Duval, Synthesis of ethylene bis [(2-hydroxy-5,1,3-phenylene) bis methylene] tetraphosphonic acid and their anticorrosive effect on carbon steel in 3% NaCl solution, *Journal of Molecular Liquids* 115316. **2021**
- [12] M.A. Quraishi, Ambrish Singh, Vinod Kumar Singh, Dileep Kumar Yadav and Ashish Kumar Singh, «Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of Murraya koenigii leaves», *Materials Chemistry and Physics*. 114-122, **2010**

- [13] L. Wang, X. Yin, W. Wang, L. Jin, Z. Li, « N-benzylidene-4-dodecylaniline : a New schiff base corrosion inhibitor for copper», *Int. J. of Electrochemical Sci*, 6088-6102, **2014**
- [14] M.Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, & M.Lebrini, « Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies», *Corrosion Science*, 287-300, **2015**.
- [15] Pandian Bothi Raja, Ahmad kaleem Qureshi, Afidah Abdul Rahim, Hasnah Osman and Khalijah Awang, « Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media», *Corrosion Science*, 292-301, **2013**.
- [16] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate », *J. Mol. Liq.*, 112220, **2020**.
- [17] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Experimental Complemented with microscopic (electronic/atomic)-level modeling explorations of *Laurus nobilis* extract as green inhibitor for carbon steel in acidic solution », *J. Ind. Eng.Chem.*, 52-71, **2020**.
- [18] H. Ashassi-Sorkhabi et E. Asghari, « Effect of hydrodynamic conditions on the Inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor », *Electrochimica Acta*, 162-167, **2008**.
- [19] A.O. Yuce, B.D. Mert, G. Kardas, B. Yazici, «Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution», *Corrosion Science*,310-316, **2014**.
- [20] A.E. Stoyanova, E. Sokolova, S.N. Raicheva, «The inhibition of mild steel corrosion in 1M HCl in the presence of linear and cyclic thiocarbamides-Effect of concentration and temperature of the corrosion medium on their protective action», *Corrosion Science*, 1595-1604,**1997**.
- [21] A.S. Fouda, S.S Elkaabi, A.K. Mohamed, «Substituted phenyl n-phenylcarbmates as corrosion inhibitors for iron in hydrochloric acid», *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 9-12, **1989**.
- [22] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic. N.S. Sezsupl, «Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors», *Ann. Univ. Ferrara (Italy)*, 257, **1995**.

- [23] M.J. Bahramia, S.M.A. Hosseinia, P. Pilvar, «Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium», *Corrosion Science*, 2793-2803, **2010**.
- [24] Hosseini S M A., Azimi A. «The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea», *Corrosion Science*, 728-732. **2009**.
- [25] Li X., Deng S., Fu H., Mu G. «Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution», *Corrosion Science*, 2635-2645. **2008**.
- [26] N. Sait ; « Etude physico-chimique des composés inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide » ; Thèse de doctorat ; Université A. Mira-Bejaia **2021**.
- [27] S. Saker, N. Aliouane, H. Hmache, S. Chafaa, G. Bouet, G. Bouet, *Ionics* 21.2079 **2015**.
- [28] N. Sait, N. Aliouane, N. Ait Ahmed, L. Toukal & M. Al-Noaimi. « Electrochemical investigation of di-phosphonic acid on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium. *J.Iran/Chem. Soc.* 463-473; **2022**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire d'électrochimie, de corrosion et de valorisation énergétique, Département Génie des procédés, faculté de technologie, Université A-Mira Bejaia.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en présence d'une nouvelle molécule nommée CYN1. Pour ce faire, l'influence de la concentration en inhibiteur et de la température sur le processus de corrosion en absence et présence de l'inhibiteur a été étudiée par la méthode gravimètre (perte de poids) et la méthode électrochimique stationnaire des mesures des courbes de polarisation et transitoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'addition de composé étudié provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. la présence de CYN1 présente une meilleure efficacité inhibitrice de 93,1 % à 10^{-3} M.
- La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant avec l'accroissement des concentrations et à différentes températures ceci montre une réduction de la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Ce résultat nous laisse penser que le composé CYN1 est inhibiteur de type mixte
- Les mesures par impédance électrochimique montrent que l'addition de l'inhibiteur CYN1 diminue la valeur de la capacité double couche C_{dc} et augmente celle de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La diminution du C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.
- Il y a un bon accord entre les valeurs d'efficacité inhibitrice déterminées par les trois méthodes: électrochimique, gravimétrie ; polarisation potention-dynamique et spectroscopie d'impédance
- L'adsorption de (CYN1) a été modélisée et suit l'isotherme d'Al alwaday.
- La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Conclusion générale

- L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de la molécule a été faite dans l'intervalle 25 à 45°C. le pouvoir inhibiteur de cette molécule est quasi constant avec l'accroissement de la température.
- ✓ L'énergie d'activation est faible (blanc) comparé à celle en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de E_a suggère que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieur à sa destruction et la dissolution de l'acier n'a pas lieu à la surface du métal. Ceci est attribué à la chimisorption (forte adsorption).

Perspectives

Les perspectives que l'on peut envisager pour des travaux futurs sont :

- ✓ Approfondir la présente étude par des caractérisations complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Etudier les propriétés théorique et quantique de l'inhibiteur et du mécanisme d'adsorption
- ✓ Etudier la caractérisation de l'inhibiteur par RMN et la spectroscopie de masse

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique que notre travail s'inscrit. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité inhibitrice de la nouvelle molécule dérivée de CYN1 en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier dans une solution de HCl 0,5M. En utilisant plusieurs méthodes: des mesures gravimétriques, les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique et la chronopotentiométrie) et la méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Cette expérience réalisée à différents concentrations et températures afin de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔS_{ads}° , ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° , K_{ads}°). L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur CYN1 est proportionnelle avec sa concentration et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 93,1% à 10^{-3} M. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition physisorption et suit l'isotherme d'adsorption d'Al waday. Les résultats de la caractérisation de la surface de l'acier confirment la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier

Mots clés :

Corrosion, l'inhibiteur CYN1, polarisation, SIE.

Abstract

The preservation of the environment is a challenge faced by scientists in this perspective that our work fits. The objective of this study is to test the inhibitory efficiency of the new molecule derived from CYN1 as a steel corrosion inhibitor in a 0,5M HCl solution. Using several methods: gravimetric measurements, stationary electrochemical methods (potentiodynamic polarization and chronopotentiometry) and transient method (electrochemical impedance spectroscopy (EIS)). This experiment carried out at different concentrations and temperatures in order to determine the thermodynamic parameters (ΔS_{ads}° , ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° , K_{ads}°). the inhibitory efficiency of the CYN1 inhibitor is proportional with its concentration and presents a better inhibitory efficiency of 93, 1% at 10^{-3} M. this inhibitor exhibits physisorption inhibition character and follows Al waday adsorption inhibition characterization results confirm formation of protective film on steel surface.

Key words: Corrosion, CYN1, polarization inhibitor, SIE.