

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi TEBESSI-Tébessa



Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie organique

Thème

Etude thermodynamique de l'effet d'un inhibiteur sur la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu acide

Présenté par:

LOUAFI OKBA

Devant le jury:

BENAHMED Merzoug prof Université de Tébessa Président

BOUKHEDENA Wafia M.C.B Université de Tébessa Rapporteur

BOUMEDJOUT Meriem M.C.B Université de Tébessa Examinateur

Date de soutenance: 25 /06 /2019



Je soussigné(e).

Nom, prénom:

Filière: Chimie

Spécialité:

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Larbi Tébessa - Tébessa



Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat (À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée) LOUAFI OKBA N° de carte d'étudiant: 13/34019596/ Régulièrement inscrit (e) en Master au Département Sciences de la Matière Année universitaire: 2018/2019 Domaine: Sciences de la matière chine organique Intitulé du mémoire: etrole temoobynamique ob l'objet of the

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

contron dans Un milien acide

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.

- L'exclusion d'une année du master.

- L'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le: 10107/2019

Signature de l'étudiant (e):

الموضوع: تعهد بتصحيح اخطاء المذكرة اتعهد و اقر للجنة المناقشة انه تم تصحيح الاخطاء الملاحظة بمذكرة التخرج ماستر كيمياء عضوية بعنوان

Etude thermodynamiques de l'effet d'un inhibiteur sur la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu acide

مع فائق الاحترام و التقدير

المعنى

لاستاذة المؤطرة: لوحدنه وفيه

الاستاذ الرئيس: ع بي الم

الاساتذة المعتمنة: بومتو لم مريع

ملخص

يكرس هذا العمل لتقييم القوة التثبيطية لمركب عضوي حلقي غير متجانس من اسرة (PDY)-3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) المشهور (PDY). تمت دراسة تأثير اضافة هذا المركب على تآكل الصلب C2X30 باستخدام قياسات فقدان الوزن, منحنيات الاستقطاب و مقاومة التحليل الطيفي الكهروكيميائية. واظهرت النتائج التي تحصل عليها من خلال كل من الطريقتين ان المركب (PDY) فعال في تثبيط تآكل C2X30 الصلب وزيادة فعاليته مع تركيزه, هذا المثبط له طابع مختلط و يعمل عن طريق امتزاز بسيط من خلال منع المواقع الفعالة من سطح صلب.

دراسة الديناميكية الحرارية وقيم الطاقة الحرة القياسية للامتصاص بينت حدوث امتزاز كيميائي للمركب (PDY)على سطح المعدن ويتبع نموذج الايسوثرم انجميور.

كلمات البحث : التأكل, التثبيط, الصلب, حمض الهيدروكلوريك, امتزاز,(PDY).

Abstract

This describes the study of behavior of steel X2C30 in 1M hydrochloric acid, and evaluation of the protective power of an organic compound hétérocycliques of the family3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione Symbolizes It(PDY). The effect of the addition of this compound on corrosion of steel was studied using weight loss measurements, polarization curves and electrochemical spectroscopy resistance. The results obtained by both methods showed that the compound (PDY) was effective in inhibiting C2X30 steel corrosion and increasing its effectiveness with its concentration, This damper has a mixed character and works by simple adsorption by preventing effective sites from a hard surface.

The study of thermodynamics and standard free energy values of absorption showed that the chemical adsorption of the compound (PDY) on the surface of the metal follows the model of the langmuir isotherm.

Key words: corrosion, inhibition, steel, hydrochloric acid, adsorption, (PDY)

Résumé

Ce travail est consacré à l'évaluation du pouvoir protecteur d'un composé organique hétérocyclique de la famille dithioacétals de cétène telle que 3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione noté (PDY). L'effet de l'addition de ce composé sur la corrosion de l'acier doux C2X30 a été étudié à l'aide des mesures de perte de poids, des courbes de polarisation et de la spectroscopie électrochimique. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont montré que le composé (PDY possède un caractère inhibiteur de la corrosion de cet acier dans HCl 1M et que son efficacité augmente avec sa concentration. Ce composé agit principalement comme inhibiteur mixte et s'adsorbe sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètre thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie libre standard d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption ont été calculés et interprétés.

Mots-clés: Corrosion, Inhibition, Acier, Acide chlorhydrique, Adsorption, PDY.

.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

A mes sœurs et frères

A Mon encadreur: boukhdena.wafia

A toute ma famille, proche ou éloignée

A tous mes amis surtout: Ahmed, khaled, zaid, farid, yaakoub,said,

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je remercie ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral, leurs encouragements et leur patience durant les étapes difficiles de ce travail.

Je tiens remercie chaleureusement mon encadreur madame Boukhdena Wafia, maitre de conférence à l'université de Tébessa, pour m'avoir proposé ce sujet et dirigé mon travail et pour l'aide et la facilité des taches lors de la préparation de ce mémoire et ses encouragements chaleureux, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, son esprit volontaire, sa pugnacité à toute épreuve, agrémenté quotidiennement, de discussions constructives ont été le moteur de ce travail.

Je remercie également Mr.Merzoug Benhmed, le professeur à l'université de Tébessa accepte mes remerciements pour son accord de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je remercie également madame Boumedjout Meriem maître de conférence à l'université de Tébessa accepte mes remerciements pour son accord de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer mes sentiments de reconnaissance à toutes les personnes qui par leur aide et leurs encouragements m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures condition.

.

| Introduction générale |
|--|
| Références bibliographiques |
| Chapitre I: Généralités et protection contre la corrosion |
| I.1. Introduction |
| I.2. Définition de la corrosion |
| I.3. Types de corrosion |
| a. Corrosion chimique5 |
| b. Corrosion biochimique (Corrosion bactérienne)5 |
| c. Corrosion électrochimique 6 |
| I.4. Formes de corrosion |
| I.5. Principaux facteurs de la corrosion |
| I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion |
| I.7. Protection contre la corrosion9 |
| I.7.1. Protection électrochimique9 |
| I.7.1.1. Protection cathodique |
| I.7.1.2. Protection anodique |
| I.7.2. Protection par revêtements |
| I.7.2.1. Protection par revêtements métalliques |
| I.7.2.2. Protection par revêtements non métalliques |
| I.7.3. Protection par revêtements inorganique non métallique |
| I.7.4. Protection par revêtements organique |
| I.7.5. Protection par les inhibiteurs |
| I.7.5.1. Propriétés |

| I.7.5.2. Utilisation industrielles courantes | |
|---|---------------------|
| I.7.5.3. Classification des inhibiteurs | |
| I.7.5.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur | |
| a. Les inhibiteurs organiques | 13 |
| b. Les inhibiteurs minéraux | |
| I.7.5.3.2. Par réaction partielle | 14 |
| a. Inhibiteurs anodiques | |
| b. Inhibiteurs cathodiques | |
| c. Inhibiteurs mixtes | |
| I.7.5.3.3. Par mécanisme réactionnel | |
| I.7.5.3.4. Classement selon le domaine d'application | |
| I.8. Types d'adsorption des inhibiteurs organiques | 17 |
| I.9. Les modèles d'isotherme d'adsorption | |
| I.10. Conclusion | |
| Références bibliographiques | 20 |
| Chapitre II | |
| Les méthodes d'évaluation de la corrosion et condit | ions expérimentales |
| II.1. Introduction | 23 |
| II.2. Méthode gravimétrique | 23 |
| II.3. Méthodes électrochimiques | 24 |
| II.3.1. Méthodes stationnaires | 24 |
| II.3.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert | 24 |
| II.3.1.2. Courbes de polarisation | 25 |

| II.3.2. Méthodes transitoire | 26 |
|---|----|
| II.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 26 |
| II.3.2.2. Utilisation de schémas électriques équivalents | 27 |
| II.4. Les conditions expérimentales | 28 |
| II.4.1. Matériaux et solutions étudié | 28 |
| II.4.1.1. Formulation inhibitrice | 28 |
| II.4.1 .2. Matériau utilisé | 29 |
| II.4.1.3. Milieu électrolytique2 | 29 |
| II.4.2. Préparation des plaques | 29 |
| II.5. Dispositifs et protocoles expérimentaux | 29 |
| II.5.1. Appareillage électrochimiques | 29 |
| II.5.2. Cellule électrochimique à trois électrodes | 30 |
| II.5.3. Mesures de perte de masse (la gravimétrie) | 31 |
| II.6. Conclusion | 32 |
| Références bibliographiques | 33 |
| | |
| Chapitre III: Résultats et discussions | |
| III.1. Introduction | 35 |
| III.2. Etude gravimétrique | 35 |
| III.2.1. Modèles d'isothermes d'adsorption | 39 |
| III.2.2. Mécanisme d'adsorption de PDY | 42 |
| III.3. Etude électrochimique | 44 |
| III.3.1. Potentiel en circuit ouvert | 44 |
| III.3.2. Les courbes de polarisation | 45 |
| | |

| III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)et Simulation du circuit électrique | |
|---|------------|
| équivalent (CPE) | . 47 |
| | |
| III.3.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | . 47 |
| III.3.3.2. Simulation du circuit électrique équivalent (CPE) | . 50 |
| III.4. Etude comparative entre les trois méthodes | 51 |
| Références bibliographiques | . 52 |
| III.5. conclusion générale | 54 |

| Liste des tableaux | | |
|--------------------|--|------|
| Tableau N° | Titre | Page |
| I.1 | Différentes formes de la corrosion. | 7 |
| I.2 | Principaux facteurs de la corrosion. | 8 |
| II.1 | Composition chimiques de d'acier. | 29 |
| III.1 | Influence de la concentration de PDY sur la vitesse de corrosion de l'acier X2C30et sur l'efficacité inhibitrice à 25°C. | 35 |
| III.2 | Vitesse de corrosion de l'acier (X2C30) et efficacités inhibitrices en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M en présence du PDY à 10 ⁻³ M. | |
| III.3 | Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 25°C. | 42 |
| III.4 | Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur dans HCl 1M à 25°C. | 43 |
| III.5 | de l'acier X2C30 dans le milieu HCI IM en absence et | |
| III.6 | en présence d'inhibiteurs. Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes | 48 |
| | concentrations en inhibiteurs. | |

Liste des figures

| Liste des figures | | | |
|-----------------------------------|---|------|--|
| Figure N° | Titre | Page | |
| I.1 | Principe de la protection cathodique par courant imposé. | 10 | |
| 1.2 | Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle. | 10 | |
| I.3 | Principe de la protection anodique d'un métal passivable. | 11 | |
| I.4 | Formation des couches barrières en milieu acide. | 15 | |
| П.1 | Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersion. | 25 | |
| П.2 | Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. | 26 | |
| П.3 | Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist). | 27 | |
| II.4 | II.4 Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés. | | |
| II.5 La formule développé de PDY. | | 28 | |
| II.6 | photographie du dispositif de mesures électrochimiques. | 30 | |
| II.7 | Cellule électrochimiques à trois électrodes. | 30 | |
| II.8 | schéma représentatif d'une électrode de travaille utilisée dans les essais électrochimiques. | 31 | |
| II.9 | Schéma du dispositif de la perte de masse. | 32 | |
| Ш. 1 | Variation de la perte de masse moyenne en fonction de la concentration du PDY en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C. | 36 | |
| III.2 | Evolution de la vitessede corrosion de corrosion V_{corrG} en fonction de la concentration du PDYen milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C. | 37 | |
| III.3 | Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du PDY en milieu acide chlorhydrique à 25°C. | 37 | |

Liste des figures

| III.4 | Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la concentration et du temps d'immersion à 25°C. | 39 |
|--------|--|-------|
| III.5 | isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence du composé (PDY) à 25°C. | 40 |
| III.6 | Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence ducomposé (PDY) à 25 °C. | 41 |
| III.7 | Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence ducomposé (PDY) à 25 °C. | 41 |
| III.8 | Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence du composé (PDY) à 25 °C. | 42 |
| III.9 | Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration d'inhibiteurs. | 44 |
| III.10 | Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X2C30 en milieu HC11M à différente concentration de l'inhibiteur (PDY). | 45 |
| III.11 | Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur PDY à différentes concentrations à 25°C. | 47 |
| III.12 | Evolutions des paramètres cinétique en absence et en présence de PDY. | 49 |
| III.13 | Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance | 50 |
| III.14 | Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier X2C30. | 50,51 |
| III.15 | Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance. | 51 |

Liste des symboles

| Symbole | Signification | Unité |
|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| С | Concentration | mol/L |
| R | Constante des gaz parfaits | J/k.mol |
| K _{ads} | La constante d'équilibre d'adsorption | Mol ⁻¹ |
| $C_{ m dl}$ | La capacité de la double couche | μF/cm ² |
| I _{corr} | Intensité du courant de corrosion | A |
| i _{corr} | Densité du courant de corrosion | A/m2 |
| Ba | Coefficients de TAFEL anodique | V/décade |
| Вс | Coefficients de TAFEL cathodique | V/décade |
| EI | Efficacité inhibitrice | % |
| F | La fréquence | Hz |
| Z | Impédance | $\Omega.cm^2$ |
| Ω | Fréquence angulaire ou pulsation | rad.s-1 |
| $\mathbf{E_{corr}}$ | Potentiel de corrosion | V/ECS |
| Rp | Résistance de polarisation | $\Omega.cm^2$ |
| Rtc | Résistance de tansfert de charge | $\Omega.cm^2$ |
| Rs | Résistance de la solution | Ω |
| θ | Taux de recouvrement | / |
| S | Surface de l'électrode | Cm ² |
| Т | Température | °C |
| t | Temps | Minute |
| Vcorr | Vitesse de corrosion | mg/cm ² .min |
| $\Delta G^0_{ m \ ads}$ | Energie d'adsorption libre | J/mol |
| $\mathbf{E_r}$ | Electrode de travaille | / |

Liste des symboles

| $\mathbf{E_{T}}$ | Electrode de travaille | / |
|------------------|----------------------------------|---------------|
| C_{E} | Contre électrode | 1 |
| Re (Z) | Partie réelle de l'impédance | $\Omega.cm^2$ |
| Im (Z) | Partie imaginaire de l'impédance | $\Omega.cm^2$ |

| Liste des abréviations | | |
|------------------------|--|--|
| Abréviation | Signification | |
| [1], [2], | Désignation mentionnée dans la partie bibliographique. | |
| HCl | Acide chlorhydrique. | |
| NACE | National Association of Corrosion Engineers. | |
| 1 M | Une fois molaire. | |
| O,N,S,P | Oxygène, azote, soufre, phosphore. | |
| ECS | Electrode au Calomel Saturé. | |
| ОСР | Potentiel a Circuit Ouvert. | |
| Hz | Hertz. | |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Électrochimiques. | |
| min | Minute. | |
| Cl- | Chlorure. | |
| CPE | constant phase élément | |

Introduction

Introduction générale

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. La plupart des inhibiteurs sont des composés organiques contenant les hétéroatomes comme l'azote, le soufre et l'oxygéné. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition [1,2].

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction à savoir : l'adsorption physique et la chimiosorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [3,4].

Les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait aussi l'objet de plusieurs travaux de recherche [5-9]. En particulier, le thiophénol qui présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [10].

Une étude récente et originale à été menée par Boukhedena et Fiala sur le pouvoir inhibiteur de la famille de dithioacétal de cétène sur la corrosion du cuivre et l'acier dans les milieux acides : nitriques, chlorhydriques et sulfuriques [11,12]. Ces dérivés sont caractérisés par la possession de plusieurs sites actifs, ce qui engendre un effet inhibiteur plus important de la dissolution du métal.

Le but de ce travail est d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier au Carbone de nuance (X2C30), sans et avec ajout d'un inhibiteur organique de type 3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione noté (PDY). Ce produit a été synthétisé au laboratoire CHEMS de l'université

Introduction générale

Mentouri 1 de Constantine. Ce dernier doit répondre à un certain nombre d'exigences: il doit limiter la dissolution du métal, être efficace à faible concentrations et être le moins toxique et onéreux possibles. Nous avons utilisé des techniques électrochimique stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) ou (non électrochimique, la mesure des pertes de masse). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certain paramètres propres à la corrosion.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Les deux premiers chapitres ont été consacrés à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion, sur les différentes méthodes de caractérisation physicochimique et de surface, sur les techniques électrochimiques de mises en œuvre ainsi que sur les condition expérimentales adopter pour la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre à été consacré à une étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M) à 25°C par un inhibiteur organique nommé 3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione avec pour objectifs l'étude de l'effet de la concentration, de l'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que de la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. Une discussion des résultats à été faite.

A la fin nous avons clôturé cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographique

- [1]: Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR 1005.
- [2]: D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3]: E. S. Meresht, T. S. Farahani, J. Neshat, Corros. Sci. 54,36-44, (2012).
- [4]: M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, Prog. Org. Coat. 73, 104-111, (2012).
- [5]: S. Rengamani, S. Muraiïdharan, M. Kulandainathan, S, Veuli.atakrishna, J. Appl. Electrochem., 4,355, (1994).
- [6]: G. Banerjee, S. N. Malhotra, Corrosion (Nace), 48,10, (1992).
- [7]: G. Schmitt, K. Bedbur, Werkst. Korrw., 36,273, (1985).
- [8]: G. Schmitt, Br. Corros. J., 19,165, (1984).
- [9]: M. S. Abdel Aal, A. A. Abdel Wahab et A. El Saied, Corrosion (Nace), 37,557, (1981).
- [10]: D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steinert, Corros. Sci. 28,33, (1988).
- [11]: A.Fiala, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acides, thèse doctorat d'état en Chimie, Université Mentouri constantine, (2007).
- [12]: W.Boukhedena, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacétals de Cétène, thèse doctorat en Sciences en chimie, Université Mentouri Constantine, (2018).

Chapitre I

Généralités et protection contre la corrosion

I.1. Introduction

L'objectif principal de ce premier chapitre est la présentation de quelques notions sur la corrosion à savoir, ces différents types, ces formes ainsi que les facteurs responsables de ce phénomène. Par la suite nous présentons les différents procédés de l'inhibition et la protection contre la corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation du métal par action du milieu environnement. Plusieurs définitions peuvent être adoptées, retenons les plus référenciées et normalisées:

- 1. Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers), la corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), ou un environnement liquide (eau de mer par exemple), ou bien un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles chimique ou pétrochimique ou d'extraction pétrolière) [1].
- 2. La norme ISO 8044 définit la corrosion d'un métal comme une l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

I.3. Types de corrosion

a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre liquide ou gazeuse, c'est une réaction spontanée, elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Par exemple oxydation d'un acier ordinaire a haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [3.4].

b. Corrosion biochimique (Corrosion bactérienne)

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, ou bien en créant les

conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

c. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation des piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Par exemple des alliages de fer dans les milieux acide (chlorhydrique ou sulfurique).

I.4. Formes de corrosion

Il excite une large classification des diverses formes de corrosion dans les quelles cinq types principaux ont été identifiés.

Tableau I.1. Différentes formes de la corrosion [5]

| Туре | Caractéristique | Exemple |
|------------------------------|---|---|
| | | |
| 1. Corrosion uniforme | La corrosion uniforme attaque toute la surface du métal, c'est la forme la plus courante. certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux | Oxydation :dissolution active dans l'acide Oxydation et passivité anodiques. Polissage chimique et électrochimique. Corrosion atmosphérique. Corrosion par crevasses. Corrosion bimétallique. |
| 2. Corrosion localisée | plus élèves que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble. Attaque fortement localisée aux | Corrosion inter granulaire. Corrosion par piqure des métaux |
| 3. Corrosion par piqures | secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation. | passifs tel que les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc., en présence d'ions spécifiques comme par exemple (ions Cl ⁻). |
| 4. Corrosion sélective | Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé de cet alliage. | Délignification des ions (Zn -Cu). |
| 5. corrosion sous contrainte | Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique. | Corrosion-érosion. Corrosion sous tension, corrosion par fatigue. |

I.5. Principaux facteurs de la corrosion

On peut classifier les facteurs qui influes ou favorisent la corrosion selon l'action du milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant:

Tableau I.2. Principaux facteurs de la corrosion [6].

| Facteurs du milieu | Facteurs | Facteurs définissant les | Facteurs dépendant |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Corrosif | métallurgiques | conditions d'emploi | du temps |
| - Concentration du | -Composition de | -Etat de surface | -Vieillissement |
| réactif | l'alliage | -Forme des pièces | -Tensions mécaniques |
| - Teneur en oxygène | -Procédés d'élaboration | -Emploi d'inhibiteur | -Modification des |
| - PH du milieu | -Impuretés | -Procédés d'assemblage | revêtements protecteurs |
| - Température | -Traitement thermique | | |
| - Pression | -Traitement mécanique | | |

I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des deux paramètres: la température et le pH qui influent directement sur la vitesse de corrosion, et ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). [6]

✓ Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions [7].

✓ Effet d'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [8].

✓ Etat de surface

La corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou gaz, il est logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important du métal vis-à-vis de la corrosion.

✓ Régime hydrodynamique

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

contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche de limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [9].

I.7. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux contre l'action destructive du milieu. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suit :

I.7.1. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle. On distingue deux méthodes de protection [10]:

- La protection cathodique.
- La protection anodique.

I.7.1.1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger en le mettant en contact électrique avec le pole négatif d'un générateur de courant, lui-même relié au milieu corrosif ou avec métal moins noble formant anode, plongé dans le milieu [11].

En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates- formes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduits enterrés. Il existe deux manières de réaliser la protection cathodique :

- a. protection cathodique par courant imposé.
- **b.** protection cathodique par anode sacrificielle [12].

Le principe des deux méthodes est expliqué dans les Figures (I.1) et (I.2).

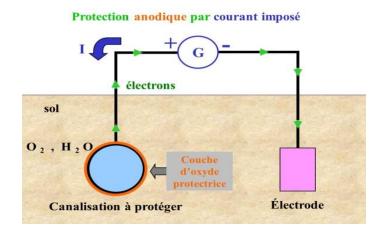


Figure I.1. Principe de la protection cathodique par courant imposé.

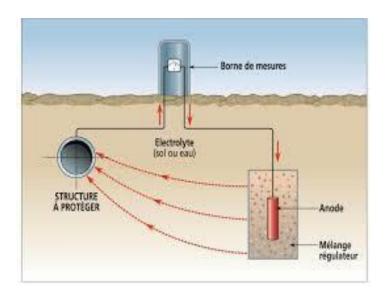


Figure I.2. Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.

I.7.1.2. Protection anodique

La protection anodique consiste à élever artificiellement le potentiel du métal pour l'amener dans la zone de passivation [11].

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif E_{corr} < E_p. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif, Figure (I.3).

La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité

de courant passif I_P , qui est normalement très faible [13].

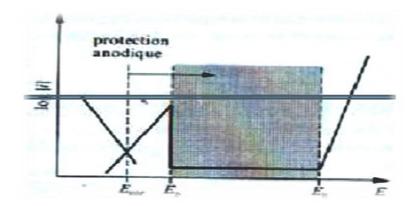


Figure I.3. Principe de la protection anodique d'un métal passivable.

I.7.2. Protection par revêtements [14,2]

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques

I.7.2.1. Protection par revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets.

I.7.2.2. Protection par Revêtements non métalliques

- Peinture.
- Résine.
- Matière plastique.

I.7.3. Protection par revêtements inorganique non métallique

Parmi les revêtements inorganiques, on distingue deux types :

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat.

I.7.4. Protection par revêtements organique

Parmi les méthodes de protection contre la corrosion, la protection par revêtements organique. Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [11].

- > Revêtements en bitume.
- > Revêtements polymériques.
- Peintures et vernis.

I.7.5. Protection par les inhibiteurs

L'utilisation des inhibiteurs parmi les meilleures méthodes qui assure la protection des matériaux lorsqu'ils sont exposés à des environnements très agressifs tels que les milieux acides. II.3.1.Définitions

Le mot « inhiber » est dérivé du latin« inhibere » qui signifie arrêter et retenir. Le mot inhibition est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [11]. Plusieurs définitions ont été adoptées :

• Définition 1

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par NACE (la National Association of Corrosion Engineers) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [1].

• Définition 2

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [15].

I.7.5.1. Propriétés.

D'une manière générale un inhibiteur doit :

✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico chimiques, 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 compatible avec les normes de non-toxicité [16].

I.7.5.2. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- ✓ L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- ✓ La protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc

I.7.5.3. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [17]:

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

I.7.5.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs

inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [15]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- \triangleright le radical amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

b. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.7.5.3.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide) [18].

♦ Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées (figure I.4).

♦ Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée (figure I.4).

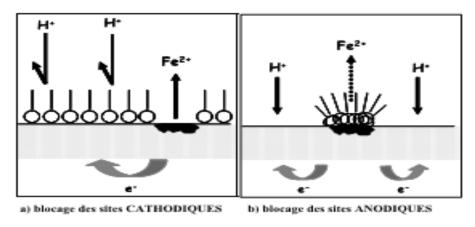


Figure I.4. Formation des couches barrières en milieu acide.

♦ Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [19].

I.7.5.3.3. Par mécanisme réactionnel

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

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons. Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice

qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mois son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitions provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [19, 20, 21].

I.7.5.3.4. Classement selon le domaine d'application

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

♦ Inhibiteurs en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Ils contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels –NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -COOH (carboxyle), -PO₃ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [22].

♦ Inhibiteurs en milieu neutre

La Corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

♦ Inhibiteurs en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohéxylamine est utilisé pour préserver l'acier [23].

♦ Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Les pigments les plus connus sont :

- l'oxyde de plomb Pb₃O₄;
- le chromate de zinc ZnCrO₄.

I.8. Types d'adsorption des inhibiteurs organiques

L'inhibition de la corrosion par les composés organiques dépend généralement de leur adsorption à la surface du métal, qui peut être décrit par deux principaux types d'interaction: la physisorption et la chimisorption. Le premier est dû aux forces de Van der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal chargée. Ce type est réversible, contrairement à l'adsorption chimique, qui est irréversible et implique un transfert électronique entre les orbitales du métal et les molécules inhibitrices. Ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes.

I.9. Les modèles d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisées. Les quartes modèles couramment utilisés sont : isotherme de Langmuir, de Temkin, de Frumkin et de Freundlich. Une description succincte de ces isothermes avec explicitions des conditions nécessaires à leur validité est présentée ci-dessous.

! Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption [11]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteurs C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta) C_{inh} \dots (I.1)$$

Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption,
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène),
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât,
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules quittent la surface (adsorption réversible). Tests de l'équation lors de l'adsorption chimique le taux de recouvrement (θ) varie en fonction du temps [24].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \tag{I.2}$$

 θ : est le taux de recouvrement de la surface.

C: est la concentration de l'extrait dans la solution en mg.L⁻¹

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

❖ Isotherme de Temkin

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ . Les constantes de vitesse chimique sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [20].

Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement (θ) varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K + \frac{1}{\alpha} \log C \dots (I.3)$$

❖ Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible déplus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique décomposée organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée [25]. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$\log \theta = \log K + \alpha \log C \qquad (I.4)$$

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

Ce type d'isotherme est donné par la relation suivante [26] :

❖ Isotherme de Frumki

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)exp(-2a\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \cdot \dots (I.5)$$

I.10. Conclusion

La corrosion est un processus essentiellement chimique ou électrochimique, de l'environnement sur les métaux et les alliages. Ses conséquences sont très importantes dans divers domaines, et en particulier dans l'industrie. Pour lutter contre ce processus plusieurs méthodes et une large gamme d'inhibiteurs ont vu le jour.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécule inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

Références bibliographiques:

- [1]: NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection., 4, 79.
- [2]: Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procèdes, page 3-4-5,(2010).
- [3]: E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C.Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of CorrosionEngineers, p.28-41,(1973).
- [4]: Daufin, G. and J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Premiere partie. Géneralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le Lait,. **51**(507): p.375-398, (1971).
- [5]: H.H.Uhlig; Corrosion and Corrosion Control; Wiley, New York, p.11,(1971).
- [6]: Pr. T. Lanez, Cours de corrosion, Université Kasdi Merbah Ouargla- Faculté des sciences, p.1,(2010).
- [7]: D.D.N. Singh, R.S. chadhary, B. Parkash, C.V. Agrawal, Br. Corros. J., 14,235 (1979).
- [8]: E.S. Ivanova, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallugry, Moscow (1986).
- [9]: A.Povopa, E. Sokolova, S.Raicheva, M. Christov, Corros.Sci., 45,33 (2003).
- [10]: Noureddine, M.T., thèse de magister. Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [11]: D. landolt, corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, édition Presses Polytechniques et universitaire Romandes,page 288, 472, 473, 488,(1993).
- [12]: R.BENSIMON, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [13]: B. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coating. J. Wiley, N.Y, USA,(1995).
- [14]: Noureddine, M.T., thèse de magister. Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [15]: C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, inhibiteurs de corrosion, In: G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermés Science Publications, pp 245-266,(2002).
- [16]: C.FIAUD, (Inhibiteur de corrosion), université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris techniques de l'ingénieur, traité corrosion-Vieillissement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14, (2006).
- [17]: E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).

- [18]: E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed.by C.C. Nahan, NACE, Houston, p.28,(1973).
- [19]: F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Corros. Sci, 47, 2915,(2005).
- [20]: W. J. Weber, P, Mc. Mc Ginlet, L, E, KTL, Sorption in subsurface systems concept, Water Research, Vd 25,1291.
- [21]: S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci, 199, 83, (2002).
- [22]: G. Trabanelli, Corrosion mechanism, F, Mansfield Editor, Marcel Dekker, N. Y, p.119, (1987).
- [23]: B.A. Miksic, Vapour phase inhibitors 5eme Syposium europeen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p 217, (1980).
- [24]: S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon, A. P. Udoh, Arabian journal of chemistry, (2011).
- [25]: F. Maather, Samalha, R. Jose, Peralta Videa, Jaime Romero, Gonzalez, Maria Dnarte, Gardea, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (Atriplexcanescens), J. chem, Thermodynamic, 39,(2007).
- [26]: M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corro. Sci. 47, 485-505, (2005).

Chapitre II

Les méthodes d'évaluation de la corrosion et conditions expérimentales

II.1. Introduction

Les méthodes d'évaluation de la corrosion ainsi que l'inhibition sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus cités dans la littérature sont :

La méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques (stationnaires et non-stationnaires L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes expérimentales, ainsi nous avons donné une description générale des matériaux constituant les électrodes de travail, les milieux d'études (solutions corrosives) et les différents montages et appareillages utilisés pour chaque type de test (électrochimiques ou gravimétriques).

II.2. Méthode gravimétrique

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. 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 l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{s \times t} = \frac{m_{1-m_2}}{s \times t}.$$
 (II.1)

Dans cette relation:

V_{corr G}: la vitesse de corrosion en mg/cm². min.

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots (II.2)$$

Δm :la perte de masse movenne des échantillons d'acier exprimé en mg.

S : la surface de l'échantillon exposé en cm².

t : le temps d'immersion en heures.

Le taux de recouvrement $\boldsymbol{\theta}$ et l'efficacité inhibitrice \boldsymbol{EI} (%) sont calculés par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{V_{\text{corr }G} - V_{\text{inh }G}}{V_{\text{corr }G}}....(\text{II.3})$$

$$IE_G$$
 (%) = $\theta \times 100 = \frac{V_{\text{Corr G}} - V_{\text{inh G}}}{V_{\text{corr G}}} \times 100$(II.4)

les méthodes d'évaluation de la corrosion et conditions expérimentales

 $V_{\text{Corr G}}$ et $V_{inh G}$ représente respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec addition de l'inhibiteur.

II.3. Méthodes électrochimiques

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques dérivent l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...)

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

- ✓ Méthodes stationnaires.
- ✓ Méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.3.1. Méthodes stationnaires

II.3.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la (Figure II.1) [1].

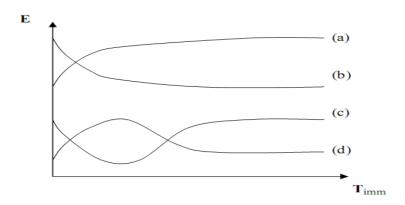


Figure II.1: Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b): Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

II.3.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques B_c et anodiques B_a , les résistances de polarisation (E_{corr}), les densités de courants (E_{corr}). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.2).

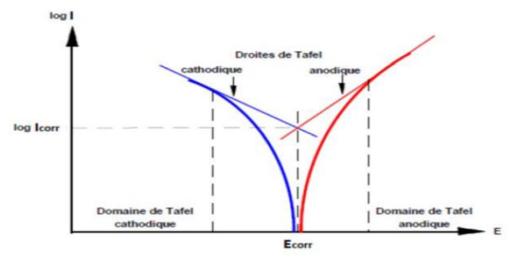


Figure II.2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice EI_p% est calculée en appliquant la relation suivante :

$$IE_p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100$$
(II.5)

 i_{corr}° et i_{corr}^{inh} représente respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoire devient alors indispensable.

II.3.2. Méthodes transitoire

II.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires I=f(E) et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas ou le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes:

- Le premier mode est une représentation graphique dans le plan de Nyquist.
- Le deuxième mode est une représentation de Bode.

Pour notre étude les diagrammes d'impédance sont présentés dans le plan de Nyquist, l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie imaginaire (Figure II.3).

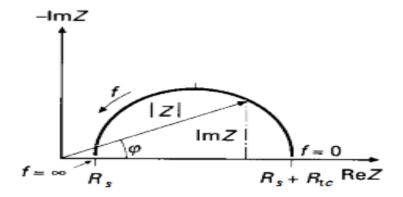


Figure II.3. Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système.

- \triangleright La résistance de la solution (R_s).
- \triangleright La résistance de transfert de charges (R_{tc}).
- \triangleright La capacité de double couche (C_{dc}).

L'efficacité inhibitrice IE_{imp} % est calculée en appliquant la relation suivante [2, 3]:

$$IE_{Imp}\% = \frac{R_{tc}^{inh}_{-}R_{tc}^{corr}}{R_{tc}^{inh}} \times 100....$$
 (II.6)

Où R_{tc}^{inh} et R_{tc}^{corr} représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur

II.3.2.2. schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Le circuit électrique équivalent le plus simple

(Figure II.4a) est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) (Figure II.4b), ce circuit est connu sous le nom de Randles Pour les électrodes recouvertes par une couche poreuse d'oxyde ou un film polymérique, le circuit électrique équivalent est en général représenté dans la (Figure II.4c)[4,5].

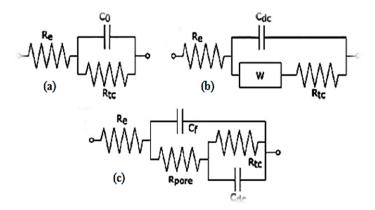


Figure II.4. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.

II.4. Les conditions expérimentales

II.4.1. Matériaux et solutions étudiés

II.4.1.1. Formulation inhibitrice

La formulation inhibitrice est constituée de 3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione noté (PDY) sous forme cristaux orange de masse molaire 230g/mol. La structure moléculaire illustrée à la (Figure II.5) ci-dessous.

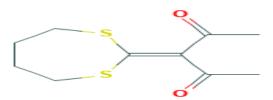


Figure II.5. La formule développée de PDY.

La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de : 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol/L.

II.4.1.2. Matériau utilisé

L'électrode de travail utilisée dans cette étude est un échantillon d'acier au carbone noté X2C30. Largement utilisé dans plusieurs secteurs de l'industrie spécialement dans la fabrication des rails, des pièces forgées et des armatures courantes de béton armé.

Tableau II.1.composition chimiques de d'acier X2C30

| Elément | C | Si | Mn | S | P | Fe |
|--------------|----------|---------|---------|-------|-------|----------|
| (%) massique | 0,3-0,35 | 0,1-0,4 | 0,5-0,8 | 0,035 | 0,035 | Le reste |

II.4.1.3. Milieu électrolytique

Dans ce travail nous avons utilisé l'acide chlorhydrique de concentration 1M. La solution est préparée à partir de la solution commerciale (acide chlorhydrique 37%) en utilisant de l'eau distillée.

II.4.2. Préparation des plaques

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage (décapage mécanique) de la surface de l'électrode permettant d'éliminer les oxydes métalliques, susceptibles d'être présents à la surface des échantillons. Les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif (grade400-800-1200), rincés à l'eau distillée, dégraissés dans l'acétone. Enfin on effectue un rinçage à l'eau distillée, puis un séchage. Les traitements sont nécessaires afin de rende la surface chimiquement actives.

II.5. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.5.1. Appareillage électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaine électrochimique qui comprend :

- Un potentiostat/galvanostat PGZ301 (Figure II.6).
- ➤ Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC piloté par un logiciel voltamaster permettant de calculer les paramètres électrochimiques



Figure II.6. photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II.5.2 Cellule électrochimique à trois électrodes

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule à double paroi en verre de forme cylindrique. La cellule est maintenue par l'intermédiaire d'un bain thermostaté et surmontée d'un couvercle rodé. Ce dernier été percé de cinq orifices rodés permettant le passage en position fixe et reproductible des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE (Figure. II.7).

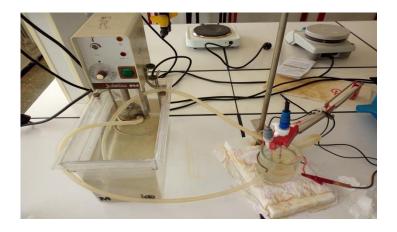


Figure II.7. Cellule électrochimique à trois électrodes.

- L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), schématisée par la séquence électrochimiques Hg/Hg₂Cl₂ / KClsat. Celle-ci présente un potentiel de +0.241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.
- L'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) est un fil en platine son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.
- L'électrode de travaille (ET) est un acier au carbone, la surface métallique est assurée par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre recouvert d'une gaine isolante à la face arrière de l'échantillon. Ensuite l'électrode à été enrobée dans une résine à froid de manière à ne

faire exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 1 cm² (Figure. II.8).

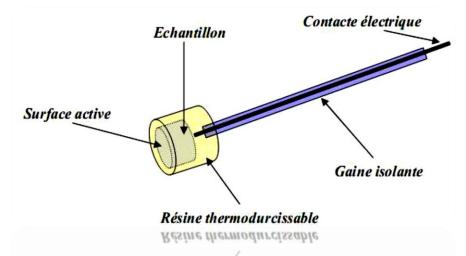


Figure II.8. schéma représentatif d'une électrode de travaille utilisée dans les essais électrochimiques.

II.5.3 Mesures de perte de masse (la gravimétrie)

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 100 mL. Un bain Marie Memmert à 110°C a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 50 mL. Les dimensions des échantillons d'acier sont entre (2 et 5 mm) Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur à 25°C.

II.5.3.1 Mode opératoire

Les échantillons d'acier doux utilisés sont immergés verticalement (Figure II.9) pendant une période de 1h à 4h dans la solution corrosive et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur en absence d'agitation et à température maintenue constante à 25°C. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau distillé. Les échantillons sont de nouveau pesés à l'aide d'une balance analytique de précision à 0.1 mg.





a/sans inhibiteur.

b/avec inhibiteur.

Figure II.9. Schéma du dispositif de la perte de masse.

II.6. Conclusion

les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une maniéré générale, qu'elles soient électrochimiques ou non électrochimiques pour étudier l'interface électrodes / électrolyte.

Les mesures de la perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal, mais elle ne permet pas l'évaluation des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et l'inhibition.

Les mesures électrochimiques sont des techniques plus complété puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion ainsi que le processus électrochimique.

Nous présentons dans ce chapitre une description du métal utilisé qui constitue l'électrode de travail, les milieux d'études (solution corrosives) et les différents montages et appareillage utilisés pour chaque type de test (électrochimiques ou gravimétriques).

Références bibliographiques:

- [1]: Liening, E.L., Electrochemical Corrosion Testing Techniques. National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice, p.85-122, (1986).
- [2]: Abdel-Gaber, A.M., et al., Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion science,48(9): p.2765-2779,(2006).
- [3]: Pereira, S.S.d.A.A., et *al.*, Inhibitory action of aqueous *garlic peel* extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. Corrosion science, **65**: p.360-366, (2012).
- [4]: M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of highlevels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated 37 alvanized steelat different relative humidities, progress in Organique Coatings 44,p. 279-285, (2002).
- [5]: Lavaert, M. De Cock, M. Moors, E. Wettinck, Influence of pores on the quality of a silicon polyester coated 37 alvanized steel system, Progress in Organic Coatings 38, p.213-221, (2000).



III.1.Introduction

Ce chapitre, qui met en œuvre l'utilisation des différentes techniques (gravimétrique et électrochimiques). L'étude expérimentale de la corrosion d'un acier au carbone est réalisée dans un milieu acide chlorhydrique 1M en absence et en présence d'une molécule inhibitrice (1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione noté (PDY), à différentes concentrations. Pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur organique, nous avons calculé l'enthalpie libre (ΔG_{ads}°) à partir de l'isotherme d'adsorption.

III.2.Etude gravimétrique

• Effet de la concentration

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur (PDY). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3h d'immersion, à une température de 25°C à l'aire atmosphérique, à l'aide d'un bain thermostaté.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion VcorrG (mg/cm^2 .min), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice IE_G (%) calculés par gravimétrie pour différentes concentrations d'inhibiteur PDY en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C.

Tableau III.1. Influence de la concentration de PDY sur la vitesse de corrosion de l'acier X2C30 et sur l'efficacité inhibitrice à 25°C.

| Inhibiteur | C (M) | Perte de poids (mg/cm²) | V_{corrG} .10 3 (mg/c m^2 .min) | θ | EI _G (%) |
|------------|------------------|-------------------------------|--|--------|------------------------|
| Blanc | 0 | 0.6579 | 3.655 | / | 1 |
| | 10 ⁻⁶ | 0.2603 | 1.446 | 0.6044 | 60.44 |
| PDY | 10 ⁻⁵ | 0.2115 | 1.175 | 0.6785 | 67.85 |
| | 10 ⁻⁴ | 0.1552 | 0.862 | 0.7641 | 76.41 |
| | 10 ⁻³ | 0.0616 | 0.342 | 0.9064 | 90.64 |

Une analyse simple des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice $IE_G(\%)$ et le taux de recouvrement θ augmentent tandis que la vitesse de corrosion V_{corr} G diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 90.64 % à la concentration 10^{-3} M. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de PDY sur la surface de l'acier doux [1,2]. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$IE_G$$
 (%) = $\frac{V_{Corr} G - V_{inh} G}{V_{corr} G} \times 100$(III.1)

Dans cette relation $V_{Corr\ G}$ et V_{inhG} représentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'acier après 3 heures d'immersion en l'absence et en présence de l'inhibiteur en milieu HCl $1\ M$.

Les Figures III.1,III.2 et III.3 représentent l'évolution de la perte de masse, de la vitesse de corrosion V_{CorrG} et de l'efficacité inhibitrice IE_G de l'acier X2C30 immergé dans HCl 1M pendant 3 heures à 25 °C en fonction de la concentration de l'inhibiteur PDY. Les trois courbes montrent clairement que la perte de masse et la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de $0.342.10^{-3}$ mg.cm⁻²·min⁻¹ tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

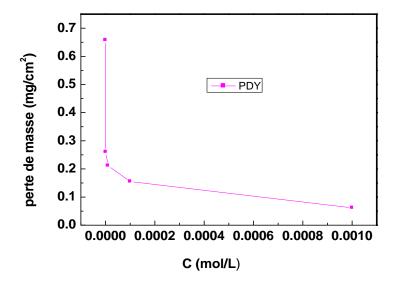


Figure III.1. Variation de la perte de masse moyenne en fonction de la concentration du PDY en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C.

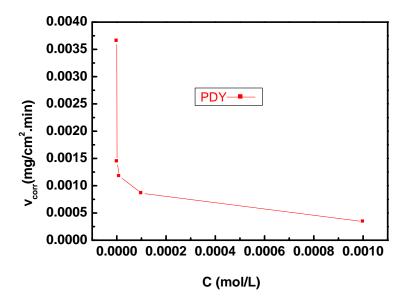


Figure III. 2. Evolution de la vitesse de corrosion $V_{corr\,G}$ en fonction de la concentration du PDY en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C.

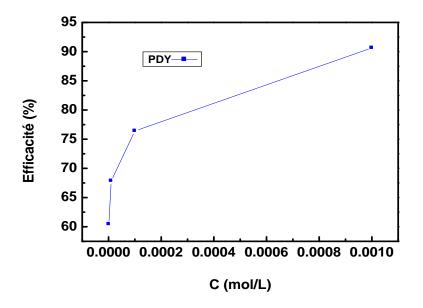


Figure III.3. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du PDY en milieu acide chlorhydrique 1M à 25°C.

• Influence du temps d'immersion sur la vitesse moyenne de corrosion

L'effet du temps d'immersion dans un intervalle de 1 à 4 heures a été examiné par la méthode de la perte de masse. Les résultats présentés dans le tableau III.2 montre que l'efficacité de l'inhibition varie de 64.22% à 81.94% pour une concentration optimale de (10⁻³M). On peut

remarquer également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 240 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [3,4]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que le composé organique PDY présent de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier X2C30 dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

Tableau III.2. Vitesse de corrosion de l'acier (X2C30) et efficacités inhibitrices en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M en présence du PDY à 10⁻³M.

| Temps (min) | C | $V_{corr G} . 10^3$ | θ | IE _G |
|-------------|------------------|--|------|-----------------|
| | (M) | (mg.cm ⁻² . min ⁻¹) | | (%) |
| | blanc | 6.166 | - | - |
| 60 | 10 ⁻³ | 2.206 | 0.64 | 64.22 |
| | blanc | 5.482 | - | - |
| 120 | 10 ⁻³ | 1.568 | 0.71 | 71.40 |
| | blanc | 3.655 | - | - |
| 180 | 10 ⁻³ | 0.342 | 0.91 | 90.64 |
| | blanc | 4.507 | - | - |
| 240 | 10 ⁻³ | 0.814 | 0.82 | 81.94 |

La figure III.4. illustre la variation du pouvoir inhibiteur du composé PDY (10⁻³M) en fonction du temps d'immersion dans la solution acide HCl 1M à une température 25 °C.

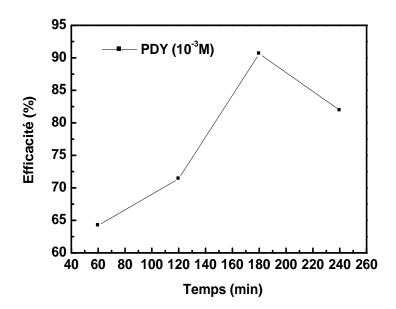


Figure III.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la concentration et du temps d'immersion à 25°C.

III.2.1 Modèles d'isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique (la physisorption) et la l'adsorption chimique (chimisorption) [5]. L'adsorption physique se produit entre les centres actifs de la surface du métal et les liaisons π du cycle aromatique, par contre l'adsorption chimique est due à la formation des liaison de coordination entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" des atomes du fer sur la surface de l'acier à travers le doublet libre d'électrons des atomes d'azote N, d'oxygène O et du soufre (S) [6]. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{V_{\text{Corr}\,G} - V_{inhG}}{V_{corrG}}.....(III.2)$$

Dans cette étude, différents isotherme comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figure III.5, III.6, III.7 et III.8).

Isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\frac{c_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots (III.3)$$

• Isotherme d'adsorption de Temkin

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh}$$
.....(III.4)

• Isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh}$$
....(III.5)

• Isotherme d'adsorption de Freundlich

$$\log \theta = \log K_{ads} + a \log C_{inh} \dots (III.6)$$

Ou a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.Les coefficients de corrélation R^2 ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative les Figures (III.5,III.6,III.7,III.8).

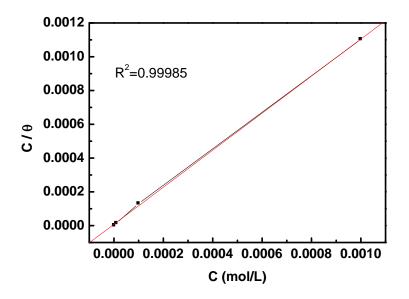


Figure III.5. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence du composé (PDY) à 25°C.

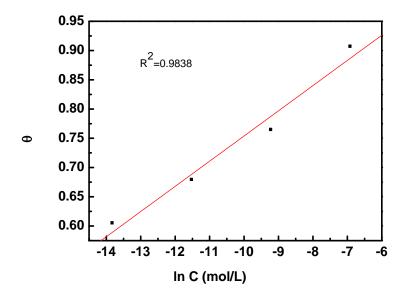


Figure III.6. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence ducomposé (PDY) à 25 °C.

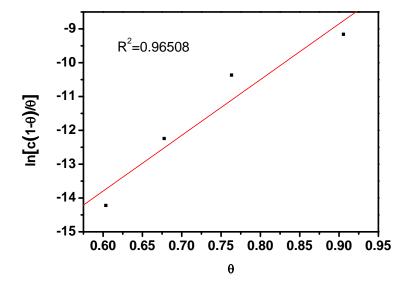


Figure III.7. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence ducomposé (PDY) à 25 °C.

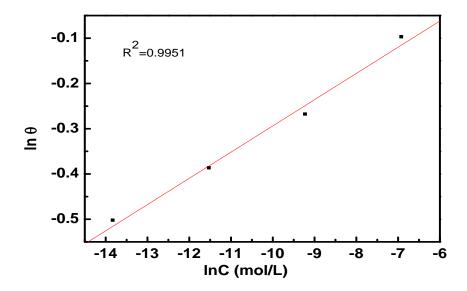


Figure III.8. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier (X2C30) dans HCl 1M en présence du composé (PDY) à 25 °C.

Tableau III.3. Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 25°C.

| Inhibiteur | Isotherme de langmuir | Isotherme de temkin | Isotherme de frumkin | Isotherme de freundlich | | |
|------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|--|--|
| | Coefficients de corrélation (R ²) | | | | | |
| PDY | 0.99985 | 0.9838 | 0.96508 | 0.9951 | | |

La courbe $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$, fonction de la concentration présente le meilleur coefficient de corrélation linéaire qui est proche de 1 (figure III.5). Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteurs PDY sur la surface de l'acier dans HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [7].

III.2.2 Mécanisme d'adsorption de PDY

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads}C_{inh}....(III.7)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}.$$
 (III.8)

Où θ est le taux de recouvrement, C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur, $\frac{1}{K_{ads}}$ est l'intérsepte de la courbe.

D'autre part, la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^o) des molécules inhibitrices par l'équation suivante [8]:

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}.$$
 (III.9)

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T est la température en

Kelvin. 55.5 représente la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol/L).

Les grandeurs thermodynamiques de K_{ads} et ΔG°_{ads} sont résumées dans le Tableau.III.4.

Tableau III.4. Paramètre thermodynamique d'adsorption de l'inhibiteur dans HCl 1M à 25°C

| Inhibieur | K _{ads} | ΔG_{ads}^{0} |
|-----------|----------------------|---------------------------|
| | | (k.J. mol ⁻¹) |
| PDY | 1.23×10 ⁵ | -39 |

En général, les valeurs élevées de K_{ads} indiquent que l'inhibiteur est adsorbé facilement et fortement sur la surface métallique ce qui conduit à une meilleure performance de l'inhibition. Dans notre cas, la forte interaction entre le l'inhibiteur PDY et l'acier doux peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes, tels que le soufre S et l'oxygène O dans la molécule de l'inhibiteur étudié [9].Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption $-\Delta G_{ads}^0$ indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier. Habituellement les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines ou moins négatives que -20 kJ/mol sont compatibles à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface de métal (chimisorption) [10-12].Dans notre étude, la valeur de ΔG_{ads}^0 calculée est proche de -40 kJ/mol indiquant que le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier dans

HCl 1M peut se faire en deux étapes (adsorption physique et chimique). En première étape, l'adsorption physique permet de rapprocher les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface métallique pour remplacer les molécules d'eau et en deuxième étape, l'adsorption chimique permet de former une liaison dative entre l'orbitale "d" de l'acier et le doublet libre d'électrons des atomes de soufre S et l'oxygène O de l'inhibiteur (formation d'un complexe).

III.3 Etude électrochimique

III.3.1 Potentiel en circuit ouvert

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu. L'évolution du potentiel en fonction du temps est présentée dans la figure III.9. Cette mesure permet d'obtenir également un potentiel relativement stable pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

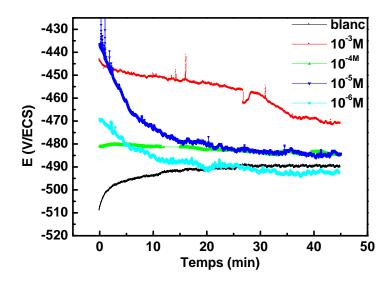


Figure III.9. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration d'inhibiteurs

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -495 mV.s⁻¹ est atteinte après 45 minutes d'immersion. D'après ces courbes, nous remarquons qu'on présence de l'inhibiteur le potentiel varie vers les potentiel les plus nobles par rapport au potentiel du blanc. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 20 à 25 min, les mesures peuvent alors être effectuées.

III.3.2 Les courbes de polarisation

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Ces courbes E = f(I) consiste à balayer un potentiel dans un domaine varie de \pm 250mV par rapport au potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}) avec une vitesse de balayage du potentiel de 1mV/s. Figure III.10 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux (X2C30) dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de (PDY) après 20 min d'immersion à température ambiante (25°C). Au vue des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition du composé (PDY) se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion i_{corr} , les potentiels de corrosion E_{corr} , les pentes cathodiques et anodiques β a et β c et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur $IE_P(\%)$ pour les différentes concentrations du produit PDY sont regroupés dans le **Tableau III.5.** L'efficacité inhibitrice de PDYa été déterminée à partir de la relation :

$$IE_{p}(\%) = \frac{i_{corr}^{0} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{0}} \times 100....(III.10)$$

Dans cette relation, i⁰_{corr} et i^{inh}_{corr} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodique de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

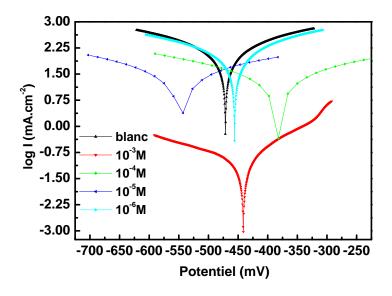


Figure III.10. Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X2C30 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'inhibiteur (PDY).

Tableau III.5. Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier X2C30 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs.

| Composé | (M) | -E _{corr} (mv/SCE) | i _{corr} (mA.cm ⁻²) | R_p $(\Omega \text{ cm}^2)$ | β _a (mV/dec) | -β _c (mV/dec) | IE _p (%) |
|---------|---|----------------------------------|--|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| blanc | 0 | 471.3 | 0,1787 | 255.6 | 250.4 | 251 | - |
| PDY | 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴ 10 ⁻³ | 460.3 528.9 386.4 441.1 | 0. 1332 0.1032 0.0216 0.0105 | 262.9 355.9 1720 1820 | 219.7 114.7 268.3 108.7 | 228.1 237.3 292.8 206.1 | 25.46 42.25 87.91 94.12 |

D'après la figure III.10 et le tableau III.5. Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur :

- ✓ La densité de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration en PDY. Cette diminution est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées du composé PDY [13].
- ✓ Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiée, d'où, le composé PDY peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide [14,15].
- ✓ L'efficacité inhibitrice $IE_p(\%)$ augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint approximativement 94,12% à $10^{-3}M$.
- ✓ L'addition de ces inhibiteurs au milieu acide chlorhydrique HCl 1M s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles
- ✓ L'étude par courbes de polarisation confirme le caractère inhibiteur de l'inhibiteur de la corrosion de l'acier X2C30 obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.
- ✓ Cette technique électrochimique stationnaire reste cependant insuffisante pour caractériser
 des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des
 cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la
 corrosion). Du coup l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)

III.3.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédances sont réalisées en milieu HCl 1M aéré à 25°C en présence et en absence d'inhibiteur, une fois que l'immersion atteint sa stabilité après une attente de 20 mn en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de PDY sont présentés sur La figure III.11.

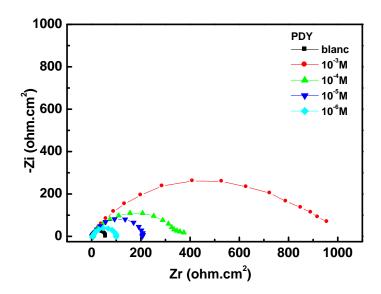


Figure III.11. Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur PDY à différentes concentrations à 25°C

Nous remarquons que pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert et généralement liée au comportement de la double couche [16]. Les diagrammes de Nyquist obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution [17] à cause de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur comme elle peut être aussi due à la formation de couches poreuses et de la composition chimique hétérogène de l'acier doux [17-19]. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge $R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$, R_S (Ω cm²) et de la capacité de la double couche C_{dl} (μ .F.cm²) et par conséquent à l'efficacité

inhibitrice des composés dans les conditions opératoires utilisées IE_{imp} (%). Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) à partir de l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi \int_{max}} \cdot \frac{1}{R_{ct}} \dots (III.11)$$

Où $f_{\rm max}$ est la fréquence à la valeur maximale de la partie imaginaire du diagramme d'impédance. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation:

$$IE_{Imp}\% = \frac{R_{tc}^{inh} _{-}R_{tc}^{corr}}{R_{tc}^{inh}} \times 100.....(III.12)$$

Où R^{inh}_{tc} et R^{corr}_{tc} représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur. Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.6).

Tableau III.6: Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

| T | C | $\mathbf{R}_{\mathbf{s}}$ | $\mathbf{R_{tc}}$ | C_{dl} | $\mathbf{EI}_{\mathbf{Imp}}$ |
|------|------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------|
| (°C) | (M) | $(\Omega.cm^2)$ | $(\Omega.cm^2)$ | (μ F.cm ⁻²) | (%) |
| | 0 | 1.8 | 56.42 | 225.6 | - |
| | 10 ⁻⁶ | 4.886 | 95.67 | 93.15 | 41.03 |
| 25 | 10 ⁻⁵ | 6.714 | 203.6 | 78.14 | 72.29 |
| | 10 ⁻⁴ | 1.510 | 364.9 | 43.61 | 84.54 |
| | 10 ⁻³ | 0.86 | 985.1 | 28.75 | 94.27 |

D'après les résultats portés sur le tableau III. 6 on constate que :

• L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de 94,27%. Ce composé présente une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier doux (X2C30) dans l'acide chlorhydrique.

- L'addition de PDY à la solution comme inhibiteur de corrosion conduit à l'augmentation de la taille de la courbe ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dl} qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît (figures III.11). L'augmentation des valeurs de R_{tc} peut être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode, ce qui indique que la zone exposée a diminué. D'autre part la diminution de C_{dl} peut s'expliquer par une diminution de la constante diélectrique et/ou par une augmentation de l'épaisseur du film protecteur. La capacité de la double couche est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film selon le modèle de Helmholtz donné par la relation suivante[20]:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon}{e} \times S$$
....(III.13)

Dans cette relation e est l'épaisseur du dépôt, S la surface de l'électrode, ϵ_0 la permittivité du milieu et ϵ la constante diélectrique.

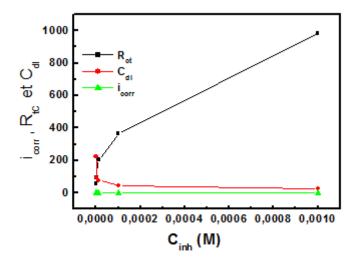


Figure III.12. Evolutions des paramètres cinétique en absence et en présence de PDY.

La figure.III.12 illustre bien cette proportionnalité. La capacité de la double couche diminue de la même façon que la densité de courant de corrosion en ajoutant l'inhibiteur organique à la solution.

III.3.3.2 Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)

A partir des tests de simulations à l'aide du logiciel EC-Lab. V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent de la figure III.13. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant ce modèle électrique. La courbe du circuit simulée est proche de la courbe expérimentale (figure.III. 14). Ce circuit est constitué de la résistance de la solution (R1=RS), la résistance de transfert de charge (R2=Rtc) et l'élément à Phase Constante (CPE : constant phase element). Ce circuit s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques.

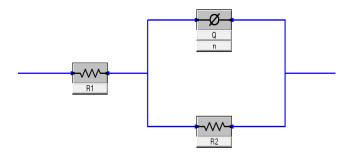
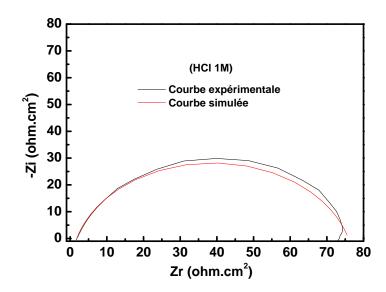


Figure III.13. Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance



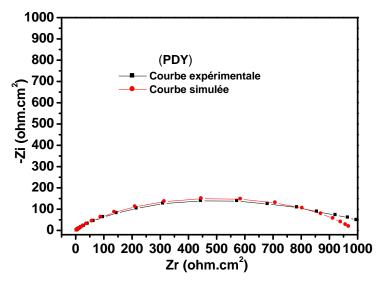


Figure III.14. Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier X2C30 avec 10⁻³ de (PDY)

III.4 Etude comparative entre les trois méthodes

La variation de l'efficacité inhibitrice de l' inhibiteurs PDY en fonction de la concentration en milieu HCl 1M pour les différentes méthodes utilisées est illustrée sur la figure III.15. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie, par les courbes de polarisation et celles obtenues par les mesures d'impédance.

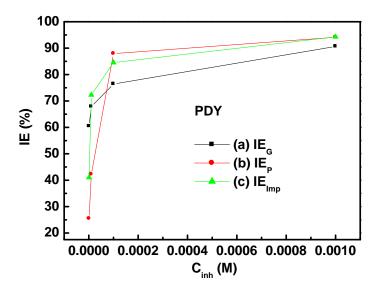


Figure III.15. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance

Références bibliographiques

- [1]: I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Curr. Appl. Phys. 11, 382-392, (2011).
- [2]: M.Abdallah, Corros. Sci. 44, 717-728, (2002).
- [3]: E. B. Choi, I. K. Youn, C. S. Pak, Synthesis 792, (1988).
- [4]: D. Laduree, D. Paquer, P. Rioult, Rec. J. Royal Netherlands Chem. Soc. 96/10, 254, 132(1977).
- [5]: S. Deng, X.Li, H. Fu, Corros. Sci. 53, 822-828, (2011).
- [6]: Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Corros. Sci. 50,3033-3041, (2010).
- [7]: S. M. A. Hosseini, A. Azimi, Corros. Sci. 51,728(2009).
- [8]: S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta 56, 3890-3898,(2011).
- [9]: D. Özkir, K. Kayakirilmaz, E. Bayol, A.A. Gürten, F. Kandemirli, Corros. Sci. 56, 143-152, (2012).
- [10]: M.A. Hegazy, M.F. Zaky, Corros. Sci. 52,1333-1341, (2010).
- [11]: M. Bobina, A. Kellenberger, J.P. Millet, C. Muntean, N. Vaszilcsim, Corros. Sci. 69 389-395, (2013).
- [12]: D.K. Yadav, D.S Chauhan, I. Ahamad, M.A Quraishi, RSC Adv. 3, 632-646, (2013).
- [13]: Lj.M. Vracar, D.M. Drazic, Corrosion Science 44, 1669–1680, (2002).
- [14]: R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, Corrosion Science 50, 3356–3362, (2008).
- [15]: M.Sahin, S.Bilgiç, Appl.Surf. Sci., 147,27 (1999).
- [16]: Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Electrochim. Acta 54, 1881-1887, (2009).
- [17]: M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Appl. Surf. Sci. 253, 9267-9276, (2007).
- [18]: J. Benali, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole, Corros. Sci. 51, 1836-1843, (2009).
- [19]: O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, Appl. Surf. Sci. 253, 6130-6139, (2007).
- [20]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Mater. Chem. Phys, 131, 621-633, (2012).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action inhibitrice du composé organique 3-(1,3-dithiepan-2-ylidene) pentane 2,4 dione sur la corrosion de l'acier au carbone X2C30 dans le milieu acide chlorhydrique 1M.

L'estimation des propriétés inhibitrice a été effectuée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique EIS).

Les résultats obtenues, permet d'aboutir aux conclusions suivants :

- Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont montré que ce composé possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier doux X2C30 dans le milieu acide chlorhydrique 1M.
- La perte de masse et la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de 0.342.10⁻³ mg.cm⁻²·min⁻¹ tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- L'effet inhibiteur de ce composé organique (PDY) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint la valeur maximale de 90.64 % à 10⁻³ M. D'autres paramètres peuvent influencer l'activité inhibitrice comme le temps d'immersion de l'acier.
- L'action de ce composé organique est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface de l'acier X2C30, bloquant ainsi les sites actifs et, diminuant par conséquent la vitesse de corrosion. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film monocouche et adhérent. Cette adsorption se fait selon l'isotherme de Langmuir.
- Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous forme d'une boucle capacitive individuelle. L'addition de cet inhibiteur dans le milieu HCl 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche. Ce résultat est attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique dû à l'adsorption de cet inhibiteur.
- Les valeurs négatives de l'énergie libre confirment la spontanéité de l'adsorption.
- Les valeurs calculées de l'énergie libre standard indiquent la nature chimique de l'adsorption.
- Les résultats fournis par les trois méthodes présentent une bonne concordance ce qui confirme la complémentarité de ces méthodes.

Ce travail prévoit multiples perspectives à savoir:

Conclusion générale

- L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion qui peut contribuer à la compréhension du mode d'action de l'inhibiteur ainsi que les mécanismes mis en jeu lors du phénomène de corrosion.
- L'application de ce composé dans d'autres milieux agressifs et sur d'autres matériaux peut être intéressante.