

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie Organique et Matériaux Organiques
Thème :

**Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique
contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl
et de H₂SO₄**

Présenté Par :

MEKHAZANIA Warda

Devant le jury

HANINI Karima	M.A.A	Université de Tébessa	Président
BOUKHEDENA Wafia	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
SOUDANI Kaouthar	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de Soutenance : 21 /05/2017

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie Organique et Matériaux Organiques
Thème :

**Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique
contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl
et de H₂SO₄**

Présenté Par :

MEKHAZANIA Warda

Devant le jury

HANINI Karima	M.A.A	Université de Tébessa	Président
BOUKHEDENA Wafia	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
SOUDANI Kaouthar	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de Soutenance : 21 /05/2017

Note...18,00..... Mention...Excellent

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Mekhaznia Warda*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Science de la matière*

N° de carte d'étudiant : *2016/4016526/12*

Année universitaire : *2016-2017*

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie Organique et Matériaux Organiques*

Intitulé du mémoire : *Adsorption et distribution de la corrosion
d'un composé Organique Contenant du Soufre sur Mn
oxydes dans des solutions de HCl et de H₂SO₄*

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.

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'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le *11/06/2017*

Signature de l'étudiant(e) :



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك الصلب الكربوني X2C30 في وسطين حمضيين حمض كلور الهيدروجين 1 مول, و حمض الكبريت 0,5 مول بواسطة مركبين عضويين مختلفين

(P1) Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate و (P2)

3, 6, 7, trimethyle 2[2'(P- amino, méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl]tétrathiafulvaléne عند درجة الحرارة 30 درجة مئوية وذلك باستعمال تقنيات فقد الوزن و الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية. حيث اثبتت النتائج ان المركب 1 له فعالية تثبيطية اكبر من المركب 2 في الوسط الحمضي حمض الكبريت, اما في الوسط الحمضي حمض كلور الهيدروجين فان فعالية تثبيط تآكل الصلب الكربوني للمركب 2 اكبر من المركب 1 . ان فعالية التثبيط تزداد بازدياد التركيز وصولا الى 10⁻³ مولاري . بينت منحنيات الاستقطاب أن المركبين لهما سلوك مثبط مختلط كما ان نتائج الطاقة الحرة القياسية للامتصاص أثبتت أن الامتزاز على سطح الصلب الكربوني يكون كيميائي و يتم وفق نموذج ايزوترم لونغمير تلقائيا.

الكلمات المفتاحية : الصلب الكربوني, حمض الكبريت , حمض كلور الهيدروجين, التآكل, المثبط , الامتزاز.

Abstract

The aim of this work is to study the behavior of mild steel X2C30 in two different medium where the one is 1 M hydrochloric acid and the other is 0.5 M sulfuric acid by using two organique compounds **(P1)** Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3- oxo butanoate **(P1)** and 3, 6, 7, trimethyle 2[2'(P- amino, méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl]tétrathiafulvaléne **(P2)**. In a temperature 30°C. Using weight loss measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques. The results obtained show that **(P1)** is more effective than **(P2)** in sulfuric acid but the contrary in the hydrochloric acid where **(P2)** is more effective than **(P1)** The inhibitor efficiency increase with the increase of concentration to a high inhibition 10^{-3} M. the polarization curves show that the two compounds are mixed inhibitors. The standard free energy of adsorption obtained show that the Adsorption of this compound on mild steel surface is chemical adsorption obeys Langmuir's isotherm and be spontaneous.

Key words: steel, hydrochloric acid, sulfuric acid, corrosion, inhibitor, adsorption.

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude du comportement de l'acier X2C30 dans deux milieux différents l'un acide chlorhydrique 1M et l'autre acide sulfurique 0.5M par deux produits organiques Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxobutanoate (**P1**) et 3, 6, 7, triméthyle 2[2'(P- amino, méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl]tétrathiafulvaléne (**P2**) à 30°C. En utilisant les techniques de perte en poids, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation. Les résultats obtenus montrent que le (**P1**) est plus efficace que (**P2**) dans le milieu acide sulfurique par contre le (**P2**) est plus efficace que (**P1**) dans l'acide chlorhydrique. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration jusqu'à une inhibition maximale 10^{-3} M. Les courbes de polarisation obtenues montrent que les deux composés sont de type mixte. L'étude de l'énergie libre standard obtenue montre que l'adsorption sur la surface de l'acier est chimisorption et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir spontanément.

Les mots clés : acier, acide chlorhydrique, acide sulfurique, corrosion, inhibiteur, adsorption.

Dédicace

A mon père que dieu l'accueil a son vaste paradis.

A ma chère et adorable mère en témoignage de ma grande affection.

*A mes sœurs: Siham et Nadia, Nawal, Takoua, pour leurs soutiens
morales.*

A mon petit frère : Houba.

A tous les membres de ma famille.

A tous mes amis, mes camarades de la promotion 2016-2017.

A tous les personnes que j'aime.

Je dédie ce travail.

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement madame BOUKHEDENA Wafia, Maître-assistant A à l'université de Tébessa, pour m'avoir proposé ce thème de recherche, qu'elle m'a consacré beaucoup de temps et d'énergie à l'encadrement de ce mémoire, et pour sa disponibilité, pour m'avoir témoigné sa confiance.

Je voudrai exprimer mes remerciements à madame HANINI Karima, Maître-assistant A à l'université de Tébessa, pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à madame SOUDANI Kaouther, Maître-assistant A à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté d'évaluer et d'être l'examinatrice de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de laboratoire FAWZI et RAFIK, dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ces mois de travail.

J'adresse un vif remerciement à l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation le long de toutes mes années d'études.

En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de la promotion 2016-2017, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

SOMMAIRE

Sommaire

Sommaire

Liste des symboles	I
Liste des abréviations	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1
Références bibliographique	3

Chapitre I Généralité et rappels bibliographique

I.1.Introduction	4
I. 2. Définitions de la corrosion	4
I.2.1.L'origine de la corrosion	4
I.2.2.Réaction de la corrosion	4
I.2.3. Types de corrosion	5
I.2.3.1. Corrosion bactérienne	6
I.2.3.2. Corrosion chimique	6
I.2.3.3.Corrosion électrochimique	6
I.2.4.Facteurs influençant la corrosion	6
I.2.5. paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	7
I.2.6.Effets de divers paramètres sur la corrosion	7
I.2.6.1.Effet de la température	7
I.2.6.2. La salinité	7
I.2.6.3. Régime hydrodynamique	8
I.2.6.4.Effet de l'acidité	8
I.2.7.Aspects de la corrosion	8
I.2.7.1.Corrosion uniforme (généralisée)	8
I.2.7.2.Corrosion localisée	8
I.2.8.Aspect économique de la corrosion	9
I. 3. Les inhibiteurs de la corrosion	10
I. 3.1. Définitions	10
I. 3.2. Propriétés et conditions d'utilisation	10
I. 3.3. Applications industrielles courantes	10
I. 3.4. Classes d'inhibiteurs	11

Sommaire

I. 3.4.1. Selon la nature des produits	11
I. 3.4.1.1. Inhibiteurs organiques	11
I.3.4.1.2. Inhibiteurs minéraux	12
I.3.4.2. Selon mécanisme d'action électrochimique	12
I.3.4.3. Selon le domaine d'application	14
I.3.4.4. Mécanismes d'action interfaciale	14
I.3.4.4.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	14
I.3.4.4.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	15
Références bibliographique	16

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction	19
Partie I : Les techniques d'étude	
II.1. Méthode gravimétrique	19
II.2. Méthodes électrochimiques	20
II.2.1. Méthodes stationnaires	20
II.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)	20
II.2.1.2. Courbe de polarisation de Tafel	21
II.2.2. Méthodes non stationnaires	22
II.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	22
II.2.2.1.1. Utilisation de schémas électriques équivalents	23
Partie II : les conditions expérimentales	
II.1. Matériaux et solutions étudiés	24
II.1.1. Matériau utilisé	24
II.1.2. Préparation des échantillons	24
II.1.3. Milieu d'étude	24
II.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	25
II.2.1. Essais électrochimiques	25
II.2.1.1. Montage expérimental	25
II.2.1.2. L'efficacité inhibitrice $EI_p(\%)$	27
II.2.2. Méthode gravimétrique	28
Références bibliographique	29

Sommaire

Chapitre III Etude de l'inhibition de l'acier en milieu acide sulfurique par deux composés organiques

III.1.Introduction	30
III.2.Eude gravimétrique	30
III.2.1.Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion.	30
III.3. Etude électrochimique	35
III.3.1.Potentiel en circuit ouvert	35
III.3.2. Les courbes de polarisation potentiodynamiques	36
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)	38
III.3.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	38
III.3.3.2.Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)	41
III.4.Isotherme d'adsorption de p1 et P2 dans H ₂ SO ₄ (0.5M)	43
III.5. Conclusion partielle	47
Références bibliographique	49

Chapitre IV Influence du milieu

IV.1.introduction	51
IV.2.Eude gravimétrique	51
IV.2.1. Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion sur l'efficacité inhibitrice.	51
IV.3. Etude électrochimique	54
IV.3.1.Potentiel en circuit ouvert	54
IV.3.2. Les courbes de polarisation potentiodynamiques	55
IV.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)	56
IV.4.Isotherme d'adsorption de p1 et P2 dans HCl (1M)	59
IV.5.Conclusion partielle	61
Références bibliographique	63
Conclusion Générale	64

Liste des symboles

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/L
EI	Efficacité inhibitrice	%
θ	Taux de recouvrement	-
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
I_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm ²
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	mV
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	mV
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_s	Résistance de la solution	Ω
C_{dc}	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
K_{ads}	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	KJ/mol
T	Température	K
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
S	Surface	cm ²
t	temps	h
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad.s ⁻¹
E	Potentiel	V
m	masse	mg

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
NACE	National Association of Corrosion Engineers
O, N, S, P	oxygène, azote, soufre, phosphore
P1	Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3- oxo butanoate
P2	3, 6, 7, trimethyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvaléne
HCl	Acide chlorhydrique
H ₂ SO ₄	Acide Sulfurique
1.0M	Une fois molaire
0.5M	0.5 molaire
°C	Dégré Celsius
K	Kelvin
EI _G	Efficacité inhibitrice obtenue par la gravimétrie
EI _p	Efficacité inhibitrice obtenue par les courbes de polarisation
EI _{imp}	Efficacité inhibitrice obtenue par l'impédance
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ECS	Electrode au Calomel Saturé
OCP	Potentiel Circuit Ouvert
R ²	Coefficient de la corrélation
E _R	Électrode de référence
E _T	Électrode de travail
C _E	Contre électrode
CEE	Circuit Électrique Équivalent

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	Corrosion du fer en milieu acide	5
I.2	Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs	13
I.3	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	13
II.1	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	21
II. 2	détermination du courant de corrosion par la méthode de droites de Tafel	22
II.3	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.	23
II.4.	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés	24
II.5	Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.	26
II.6	Dispositif de mesure électrochimique	27
II.7	Schéma du dispositif expérimental de la perte de poids	28
III.1	Variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) avec le temps d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec différentes concentrations du composé P1 et P2 à 30°C.	33
III.2	Variation de l'efficacité inhibitrice EI_G (%) en fonction de la concentration du composé P1 et P2 à 30°C.	34
III.3	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration de l'inhibiteur P1 et P2.	35
III.4	Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans l'acide sulfurique à différentes concentration en composé P1 à 30°	36
III.5	Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans l'acide sulfurique à différentes concentration en composé P2 à 30°	36
III.6	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations du composé P1.	39
III.7	Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé P2.	39
III.8	Variation, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la	41

Liste des figures

	double couche en fonction de la concentration de P1 et P2 dans le milieu H_2SO_4 0.5M à 30°C, obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique.	
III.9	Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	42
III.10	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier X2C30 en absence et en présence de P1 et P2 à 10^{-3}M .	42
III.11	Les Isotherme d'adsorption du P1 et P2 dans H_2SO_4 0.5M (Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin).	44
III.12	Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les mesures de la perte de poids, (b) par les courbes de polarisation, (c) par les diagrammes d'impédance.	48
IV.1	Variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) avec le temps d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec différentes concentrations du composé P1 et P2 à 30°C.	53
IV.2	Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice $EI_G(\%)$ de l'acier X2C30 dans HCl (1M).	53
IV.3	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans le milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différente concentration de l'inhibiteur P1 et P2.	53
IV.4	Courbe de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10^{-6} à 10^{-3} pour P1.	54
IV.5	Courbe de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10^{-6} à 10^{-3} pour P2.	54
IV.6	Diagrammes de Nyquist de l'acier X2C30 dans HCl 1.0M sans et avec l'addition des différentes concentrations de P1.	57
IV.7	Diagrammes de Nyquist de l'acier X2C30 dans HCl 1.0M sans et avec l'addition des différentes concentrations de P2.	57
IV.8	Variation, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction de la concentration de P1 et P2 dans le milieu HCl (1M) à 30°C, obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique	58

Liste des figures

IV.9	Les Isothermes d'adsorption du P1 et P2 dans HCl 1M (Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin).	59
IV.10	Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les mesures de la perte de poids, (b) par les courbes de polarisation, (c) par les diagrammes d'impédance.	62

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableaux N°	Titre	Page
I.1	Travaux relatifs à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques pour la protection des aciers.	12
II.1	Composition chimique de l'acier X2C30.	24
II.2	Formulation des inhibiteurs	25
III.1	Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de P1 dans un intervalle de temps de 1 à 3 h d'immersion à 30°C, obtenus par les mesures de perte de poids	31
III.2	Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de P2 dans un intervalle de temps de 1 à 3 h d'immersion à 30°C, obtenus par les mesures de perte de poids	32
III.3	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2.	37
III.4	Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2.	40
III.5	Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 30°C.	43
III.6	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour P1 et P2.	45
IV.1	Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de P1 et P2 à 30°C.	52
IV.2	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice $EI_P(\%)$ de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2 à 30°C.	56
IV.3	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1.0M sans et avec addition de différentes concentrations de P1 et P2 à 30°C.	58
IV.4	Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de	59

Liste des Tableaux

	Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 30°C.	
IV.5	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour P1 et P2.	60

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La corrosion est un phénomène très connue dans le monde. Elle peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé comme la pollution et la contamination. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est évalué entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans divers procédés industriels. Les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits du pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....) [2].

Pour protéger la matière contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [3].

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

D'une manière générale l'utilisation d'inhibiteurs organiques est devenue l'une des méthodes les plus pratiques et les plus rentables pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal par la formation d'une liaison covalente (adsorption chimique) ou par interaction électrostatique entre le métal et les molécules organiques (adsorption physique) [4]. Cette adsorption produit un film uniforme qui protège la surface métallique contre le milieu agressif et par conséquent réduit le degré de la corrosion [5]. En générale, l'adsorption dépend de la nature et de l'état de la surface métallique, le type du milieu corrosif, les propriétés physicochimiques de l'inhibiteur et d'autres conditions [6,7]. Les composés contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide, leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [8-10].

Introduction générale

Dans ce travail, nous avons étudié la corrosion d'un acier au carbone dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et sulfurique sans et avec ajout d'inhibiteurs. Ces composés utilisés comme inhibiteurs doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faible concentration, etc....

Les deux composés organique objet de cette étude à été complètement synthétisés aux laboratoires. Le premier composé que nous avons noté (**P1**) et qui a été complètement synthétisé au laboratoire CHEMS de l'université Mentouri de Constantine 1 est le : Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate, le second composé est le : 3, 6, 7, triméthyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] titrathiafulvaléne, ce dernier que nous avons noté (**P2**) a été synthétisé au laboratoire de chimie organique, hétéro chimie et matériaux organique à l'école nationale supérieur de chimie à Montpellier. Ces deux dernier composés est utilisé pour l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X2C30 en milieu acide sulfurique 0,5M et acide chlorhydrique une fois molaire en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le présent travail se divise en quatre chapitres

- ✎ Le premier a été consacré à une présentation et rappel bibliographique sur la corrosion et la lutte contre ce phénomène nuisible par l'utilisation des inhibiteurs.
- ✎ Le second chapitre concerne la présentation des différentes méthodes d'évaluation de la corrosion que nous avons utilisées.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les deux chapitres suivants :

- ✎ Le troisième chapitre a été réservé à l'étude de l'inhibition classique de ces composés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0,5M avec et sans addition de l'inhibiteur pour objectifs l'étude de l'effet de la concentration, influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion, sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.
- ✎ Le dernier chapitre a été destiné à l'influence de la nature de l'acide et l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide chlorhydrique.

A la fin de ce mémoire seront présentées la conclusion générale dont la quelle nous rapporterons l'ensemble des résultats.

Références Bibliographique

- [1] P. Grenand, C. Moretti, H. Jacquemin, M.-F. Prévost, *Pharmacopées traditionnelles en Guyane*, IRD (2004).
- [2] H.Hammani, thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, (2015), université de Farhat ABBAS – SETIF-1.
- [3] P. Bommersbach, Thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, (2005), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [4] C.M. Goulart, A. Esteves- Souza, C.A. Martinez- Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, *Corros.Sci.* 67 (2013) 281-291.
- [5] G. Avci, *Mater. Chem Phys.* 112 (2008) 234-238.
- [6] E.S. Meresht, T.S. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.* 54 (2012) 36-44.
- [7] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 104-111.
- [8] M. Lebrini , F. Bentiss, H. Vezin , M. Lagrene. *Corrosion Science.* 48 (2006) 1279.
- [9] K. C. Emergul, O. Atakol. *Materiels chemistry and physics.* 83 (2004) 373.
- [10] F. Xu , J. Duan , S. Zhang , B. Hou. *Materials Letters.* 62 (2008) 4072.

CHAPITRE I

*Généralités et rappels
bibliographique*

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. Définitions de la corrosion

Plusieurs définitions peuvent être adoptées, retenons les plus référenciées et normalisées :

❖ **La norme ISO 8044** définit la corrosion d'un métal comme «une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement 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» [1].

❖ **Selon NACE** (national association of corrosion engineers) définit la corrosion comme 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), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit 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) [2].

I.2.1.L'origine de la corrosion

La corrosion d'un matériau correspond à sa dégradation. Les différentes paramètres qui due à la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal ;
- Composition chimique de l'environnement ;
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation,...) ;
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...) [3].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [4].

I.2.2.Réaction de la corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement .L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivant :

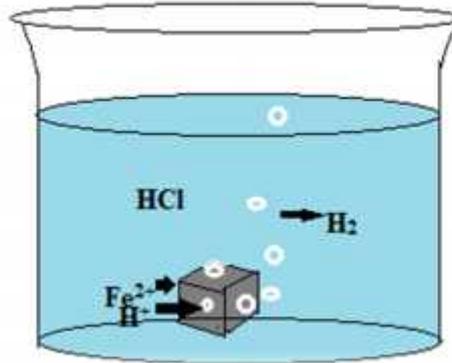
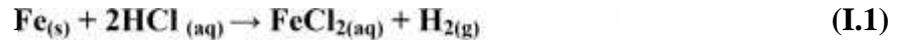
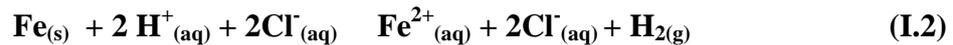


Figure I.1. Corrosion du fer en milieu acide.

En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et l'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$. Les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction :



On milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH).



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (I.4) fait également apparaître l'eau car, en absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température [5].

I.2.3. Types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal :

I.2.3.1. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne peut être définie comme un phénomène où les bactéries jouent un rôle primordial (essentiel) soit en accélérant un processus déjà établi soit en créant un terrain favorable à son établissement. En effet, on peut considérer que les bactéries jouent un rôle d'accélérateur de corrosion électrochimique, en empêchant la polarisation de se produire par :

- Fixation de l'H₂ cathodique (bactérie sulfato-reductrices) ;
- Transformation de sels ferreux en hydroxydes ferrique (Ferro-bactéries) [6].

I.2.3.2. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

I.2.3.3. Corrosion électrochimique

Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile. Un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées [7].

Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques :

- L'oxydation du métal qui se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique (i_a) positif circulant dans le sens métal-solution :



- La réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique (i_c) négatif circulant en sens inverse solution-métal :

**I.2.4. Facteurs influençant la corrosion**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [8] :

a. Facteurs du milieu corrosif

- 🌈 Concentration du milieu corrosif.
- 🌈 Teneur en oxygène.
- 🌈 PH du milieu.

✚ Température.

✚ Pression.

b. Facteurs métallurgiques

✚ Composition de l'alliage.

✚ Procédés d'élaboration.

✚ Impuretés.

✚ Traitement thermique.

✚ Traitement mécanique.

c. Facteurs définissant les conditions d'emploi

✚ Etat de surface.

✚ Forme des pièces.

✚ Emploi d'inhibiteur.

✚ Procédés d'assemblage.

d. Facteurs dépendant du temps

✚ Vieillessement.

✚ Tensions mécaniques.

✚ Modification des revêtements protecteurs.

I.2.5. paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres :

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle de l'O₂ [8].

I.2.6. Effets de divers paramètres sur la corrosion

I.2.6.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réactions et de transport de charges. L'importance de son influence varie cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [9].

I.2.6.2. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration

locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

I.2.6.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [10].

I.2.6.4. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est 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 [11].

I.2.7. Aspects de la corrosion

I.2.7.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme, lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique, en contact avec l'agent agressif [12].

I.2.7.2. Corrosion localisée

La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles: un état actif et un état passif. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Elle est subdivisée en huit catégories [13] :

Corrosion galvanique appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.

Corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

Corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.

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

Corrosion inter granulaire est une attaque sélective aux joints de grains.

Corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

Corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général trans granulaire.

I .2.8.Aspect économique de la corrosion

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion sont quelque peu trompeurs car le niveau 0 (zéro) de corrosion est inaccessible.

Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après [14]:

-) Arrêt de la production.
-) Coût de l'entretien et du contrôle.
-) Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
-) Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
-) Contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
-) Perte du produit.
-) Perte d'efficacité.
-) Augmentation des coefficients de sécurité.

I. 3. Les inhibiteurs de la corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

I. 3.1. Définitions

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

Définition1

La définition d'un inhibiteur de corrosion par (NACE) «National Association of Corrosion Engineers» est la suivante : un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu» [2].

Définition2

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. 3.2. Propriétés et conditions d'utilisation

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu. Un inhibiteur est reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, être compatible avec les normes de non toxicité et être peu onéreux [16]. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance d'un système...), ou plus couramment en vue d'une protection temporaire (stockage, décapage...) [17].

I. 3.3. Applications industrielles courantes

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [18]. Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application tels que :

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

A toutes les étapes de ces applications, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarder des installations.

I. 3.4. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de la nature électrochimique du processus, ou de leur mécanisme d'action interfaciale [5]. Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés propres à chaque groupe de classement. On distingue :

- ✓ Selon la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- ✓ Selon leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- ✓ Selon le domaine d'application ;
- ✓ Selon leur mécanisme d'action interfaciale (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

I. 3.4.1. Selon la nature des produits

I. 3.4.1.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels :

- Amine (-NH₂).
- Hydroxyle (-OH).
- Mercapto (-SH).
- Phosphonate (-PO₃H₂).
- Sulfonate (-SO₃H).
- Carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin [19].

Tableau I.1. Travaux relatifs à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques pour la protection des aciers.

Molécules inhibitrices	Type d'acier	Milieu corrosif	Référence
4-phenylthiazole	Acier 304L	HCl (3M)	[20]
Oxo-triazole	Acier doux	H ₂ SO ₄	[21]
Acide undécanoïque	Acier doux	HCl (2M)	[22]
Hydrazide	Acier doux	HCl (1M)	[23]
Indole	Acier 316 L	NaCl (0.3M)	[24]
Acide oxalique	Acier doux	H ₂ SO ₄	[25]
Fonction amine	Acier A24	NaCl (2g/L)	[26]
Acide phosphonocarboxylique	Acier XC35	NaCl (0.2g/L)	[27]

I.3.4.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont 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, les molybdates, les phosphates, les silicates. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). 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 [28]. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [29].

I.3.4.2. Selon mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [30]:

➤ Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.

- Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

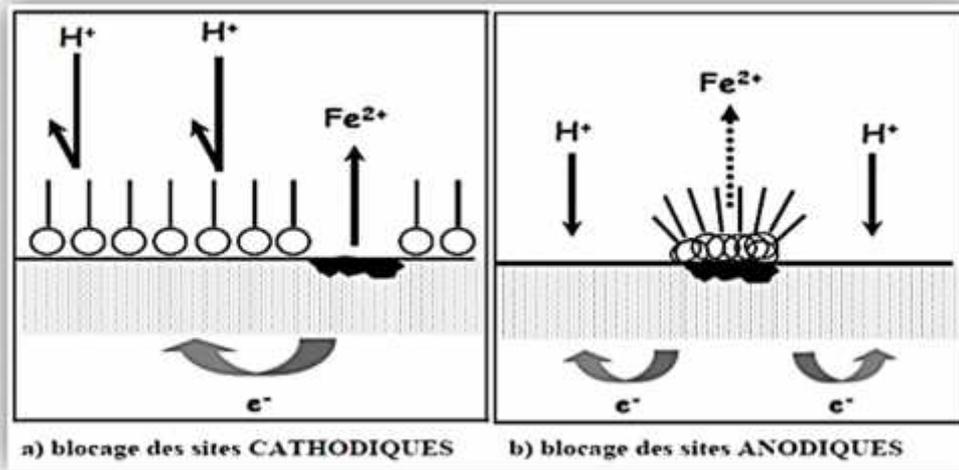


Figure I.2. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.

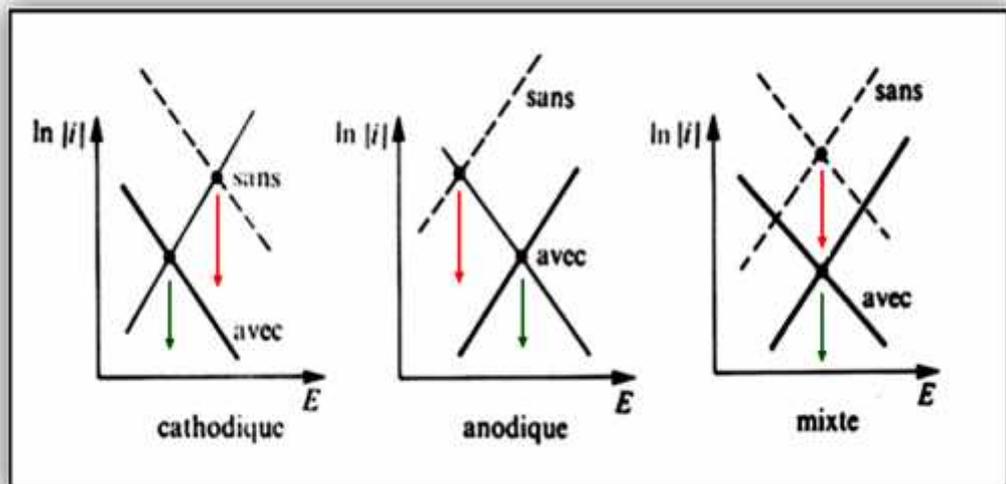


Figure I.3. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

I.3.4.3. Selon le domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [31] :

➤ **En milieu aqueux**, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ou de détartrage. Les inhibiteurs pour milieux neutres / alcalin servent surtout à protéger les conduites des circuits de refroidissement.

➤ **En milieu organique**, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence et dans les peintures tels que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

➤ Enfin, **les inhibiteurs pour les phases gazeuses** sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (Instrument de précision, composants électroniques, machines, etc...). Il s'agit le plus souvent des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I.3.4.4. Mécanismes d'action interfaciale

I.3.4.4.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

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

1. La physisorption (formation de liaisons faibles).
2. La chimisorption.

La première (physisorption), encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

La deuxième (chimisorption), au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la

répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [32].

I.3.4.4.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [33].

Références Bibliographique

- [1] Béranger, G and Mazille, H, *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*. Lavoisier ed. 2002, Paris: Hermès Science Publications. 412.
- [2] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 79, (1965).
- [3] H. El bakouri. Mémoire pour du DESA, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Université Mohammed 1 – oujde, (2000).
- [4] R. Mehibil, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, (2008).
- [5] Dieter Landolt, traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, édition Alden Press, Oxford(GB), (1993), 2-4. 489.
- [6] Y. Bellal, Mémoire de magister, Protection d'acier de construction vis-à-vis de la corrosion par des dérivés iminiques. Université de Ferhat Abbas Sétif, (2011).
- [7] S. Bensaada, M.T. Bouzaiane, F. Mohammed, B.Zergui , A.Bouras, *Larhyss Journal*, 14, (2013), 49-60
- [8] B. Mezhoude, Mémoire de magister, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université de Mentouri-Constantine, (2011).
- [9] P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 15-20 mai (2005).
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*. Lavoisier, Paris, (2002).
- [11] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweetwell production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX (1996)
- [12] S. Kherraf, mémoire de magister, comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs, Université de Skikda (2008).
- [13] M. Fontana, *Corrosion Engineering*. Mc Grawhill International Edition, New York, (1987).
- [14] N.P. Malou, thèse de doctorat, Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal: Cas du dépôt de Jetée Nord, Université Cheikh AntaDiop de Dakar, (2002-2003).

- [15] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45, 33, (2003).
- [16] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, Texas, USA (1973), pp. 7– 22
- [17] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ.Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975)
- [18] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors- An Industrial Guide* (2nd Edition), Noyes NP (1993).
- [19] M. Boulkroune , Thèse de doctorat, Inhibition de La Corrosion du Zinc en milieu Acide, Université de Constantine 1,(2014).
- [20] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, *Corr. Sci.* 51 (2009), 868-875
- [21] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, *Corr. Sci.* 51 (2009), 2588-2595
- [22] A. Yildirim, M. Cetin, *Eur. J. Lipid, Sci. Technol.* 110 (2008), 570-575
- [23] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, *Progress in OrganicCoatings* 54 (2005), 256-262
- [24] M. Dudukcu, B. Yazici, M. Erbil, *Mater. Chem. and Ph.* 87 (2004), 138-141
- [25] C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, J.A.A. Baptista, A. Spinelli *Anti-Corr. Methods Mater.* 51 (2004), 105-111
- [26] H.E. Jamil, A. Shri, R. Boulif, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 2753-2760
- [27] N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère, *Corr. Sci.* 50 (2008), 1245-1250
- [28] P. Bommersbach, thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, présentée devant L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [29] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, *Patent Wo* 10179 (2002).
- [30] A.Kouache. Mémoire de magister, ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, Université Saad Dahlab de Blida, (2011).
- [31] H.B.Ouici, thèse de doctorat, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, (2013).
- [32] A. Fiala, thèse de doctorat, 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 à la protection du cuivre en milieux acides ; Université Mentouri Constantine, (2007).

- [33] J.B.Cambon, thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie solgel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2012).

CHAPITRE II

*Techniques d'étude et
conditions expérimentales*

II.1.Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion, nous ont induit à la nécessité d'utiliser différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal.

Ce chapitre donne un exposé succinct sur l'ensemble des techniques électrochimiques et gravimétrique utilisées dans cette étude. Une description des matériaux constituant les électrodes de travail, des électrolytes, et des montages et appareillages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Partie I : Les techniques d'étude

II.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance électronique très sensible aux faibles mesures de la perte de poids. Son principe repose pour déterminer la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en présence de l'inhibiteur. Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de la masse (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 la corrosion est calculée par la relation suivante :

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

Avec :

$$\Delta m = m_0 - m_f \quad (\text{II.2})$$

Où :

m_0 : masse initiale de l'échantillon avant immersion dans la solution (mg).

m_f : masse finale de l'échantillon après immersion dans la solution (mg).

S : surface de l'échantillon en (cm²).

t : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

V_{corr} : vitesse de corrosion (mg cm⁻² h⁻¹).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI_G \% = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (II.3)$$

Où : V_{corr} et V_{corr}^{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

II.2.Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- ✚ Les méthodes stationnaires.
- ✚ Les méthodes non stationnaires.

II.2.1. Méthodes stationnaires

II.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)

Le potentiel en circuit ouvert désigné aussi par potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est référée par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation... [1].

Les courbes de la figure (II.1) illustrent les différents cas [2].

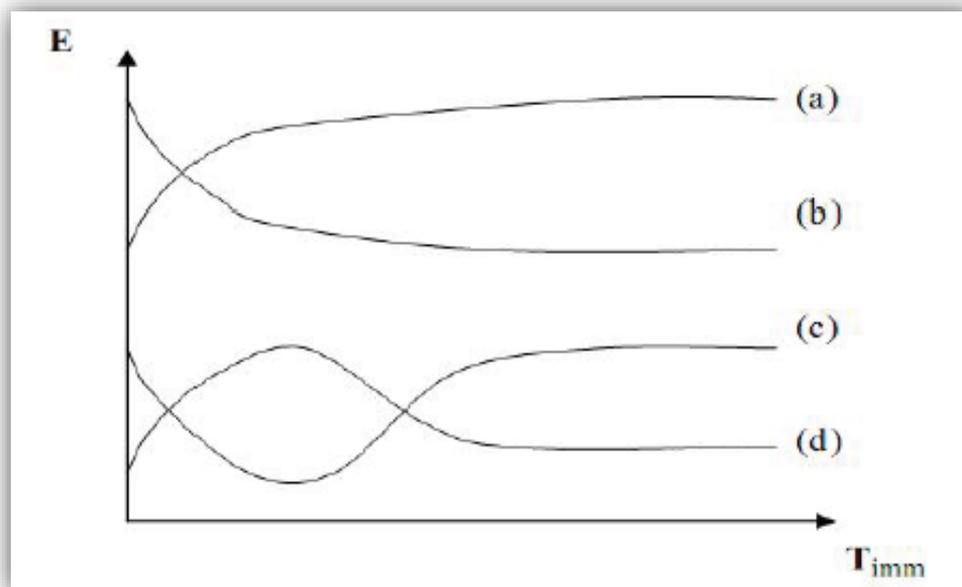


Figure II.1. Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;

(b) : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal ;

(c) : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation ;

(d) : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

II.2.1.2 courbes de polarisation de Tafel

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(I)=f(E)$. Cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif [3].

Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques laisse apparaître, loin de l'état d'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (figure II. 2). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel β_a et β_c ainsi que la densité de courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [4].

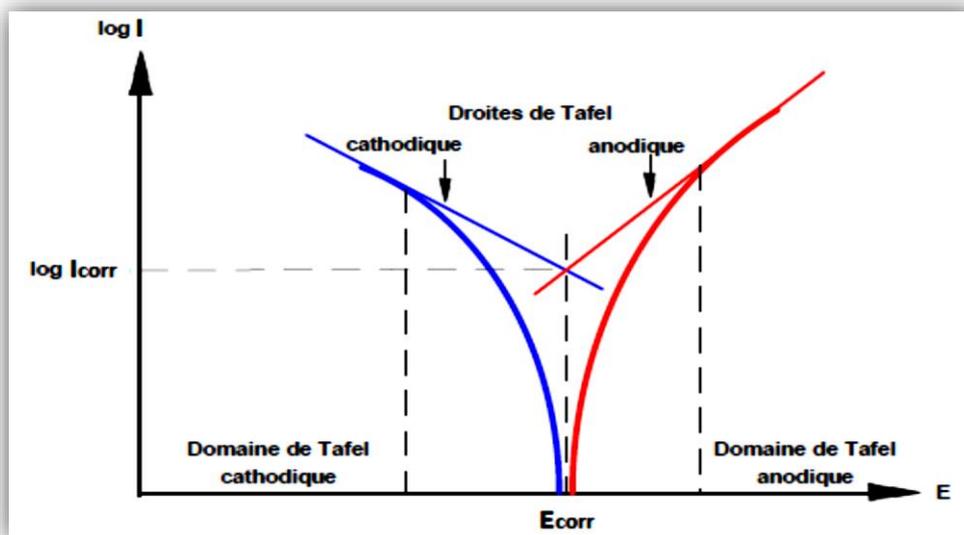


Figure II. 2. détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Cette méthode est nécessite le montage suivante :

- Une électrode de travail ;
- Une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturée : ECS) ;
- Une électrode auxiliaire.

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

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

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

II.2.2.Méthodes non stationnaires

II.2.2.1.Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliqué diminue, apparaîtra la

contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [5].

Les mesures dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs réelles de l'impédance en abscisse et la partie complexe (imaginaire) en ordonnée (figure II. 3). Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que :

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

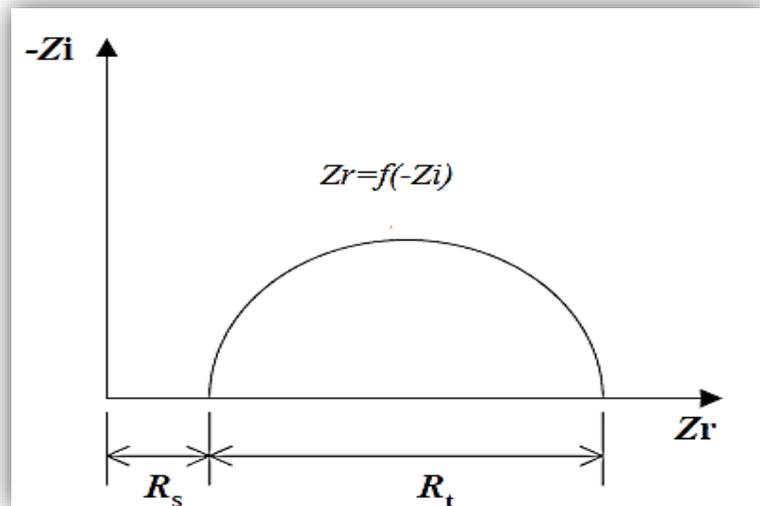


Figure II. 3. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.

II.2.2.1.1. Utilisation de 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) [7,8].

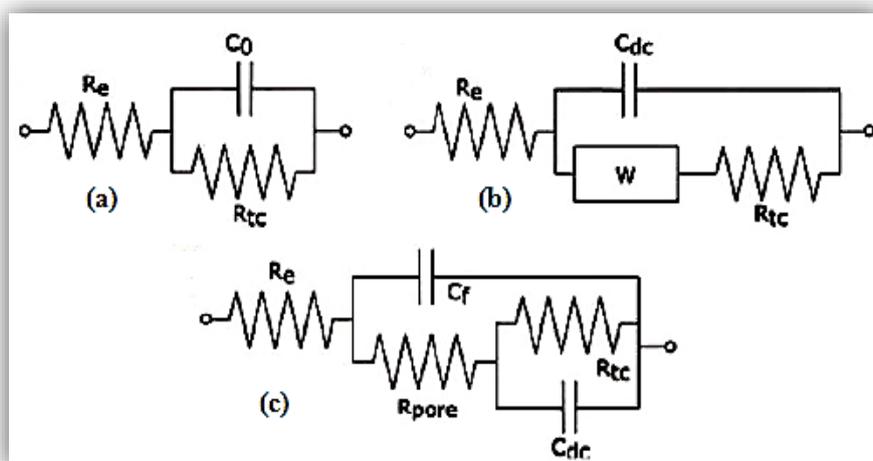


Figure II.4. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.

Partie II : les conditions expérimentales

II.1. Matériaux et solutions étudié

II.1.1. 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.

La composition chimique en éléments autres que le fer est donnée dans le tableau suivant:

Tableau II.1. Composition chimique de l'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.1.2. préparation des échantillons

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries décroissantes (400, 1000, 1200 et 2000), afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau bidistillée. Puis on sèche les plaques à l'aire libre.

II.1.3. Milieu d'étude

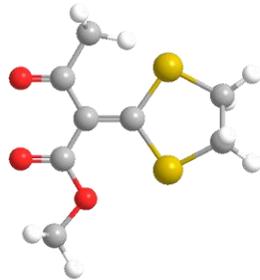
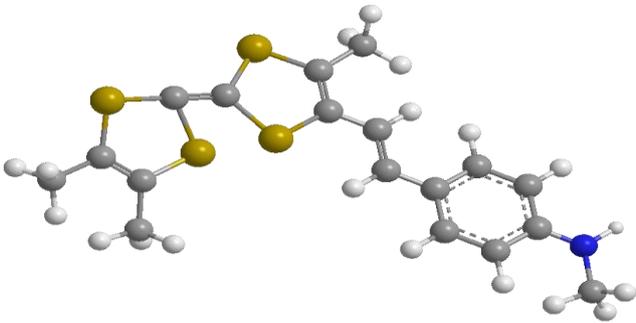
Dans ce travail nous avons utilisé l'acide chlorhydrique de concentration 1M et l'acide sulfurique de concentration 0.5M. Les deux solutions sont préparées à partir des solutions

commerciales (acide chlorhydrique 37% et acide sulfurique 96-98%) en utilisant de l'eau bidistillée. Les deux solutions utilisées dans les essais sont aérées, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations des deux molécules inhibitrices.

Les deux molécules inhibitrices testées pour cette étude sont : (**P1**) Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate. (**P2**) 3, 6, 7, triméthyl, 2[2' (P-amino Méthyl) Phényl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvalène dont la structure est représentée dans le tableau II.2.

La gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 10^{-6} M à 10^{-3} M.

Tableau II.2. Formulation des inhibiteurs

Noté	Nomenclature	Structure moléculaire
P1	Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate	
P2	3, 6, 7, triméthyl, 2[2' (P-amino Méthyl) Phényl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvalène	

II.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.2.1. Essais électrochimiques

II.2.1.1 Montage expérimental

Le montage expérimental employé est un montage classique à trois électrodes comprenant :

◆ Cellule électrochimique à trois électrodes

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule cylindrique à double paroi de capacité 100mL. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté, elle est surmontée d'un couvercle rodé, ce dernier est 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.

◆ L'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE)

Est une plaque de platine de forme carrée polie de dimension 0.5cm, et surface 0.25 cm² son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique (fermeture de circuit électrique)

◆ L'électrode de référence (ER)

Électrode la plus utilisée dans les laboratoires est une électrode au calomel saturée (ESC), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

◆ L'électrode de Travail (ET)

Électrode de travail est un acier au carbone, coupé à l'aide d'une tronçonneuse à froid, sous forme cylindrique, par la suite raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 0,785 cm² (figure. II.5).

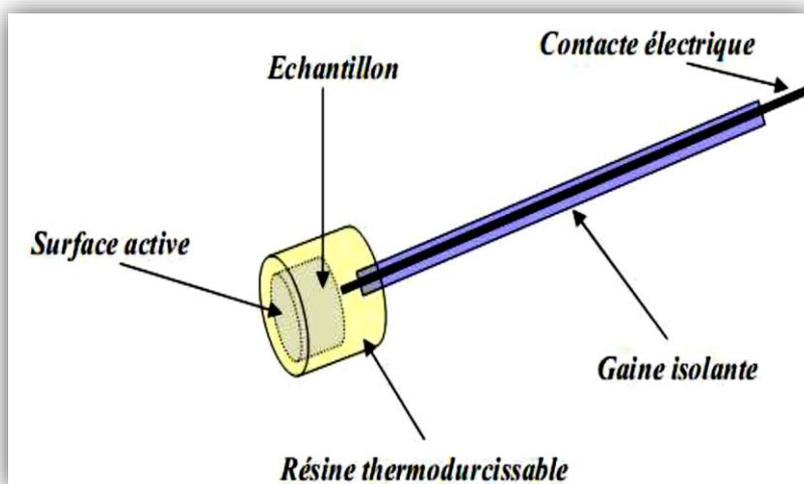


Figure. II.5. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

Les courbes intensités potentielles sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. Le domaine de balayage du potentiel varie de - 250mV à +250mV par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps varié entre 20 et 30min à température 30°C .

Le système de trois électrodes est relié avec un voltalabPGZ301 model potentiostat piloté par un logiciel Voltmaster4. La figure. II.6 présente le système utilisé pour les mesures électrochimique :

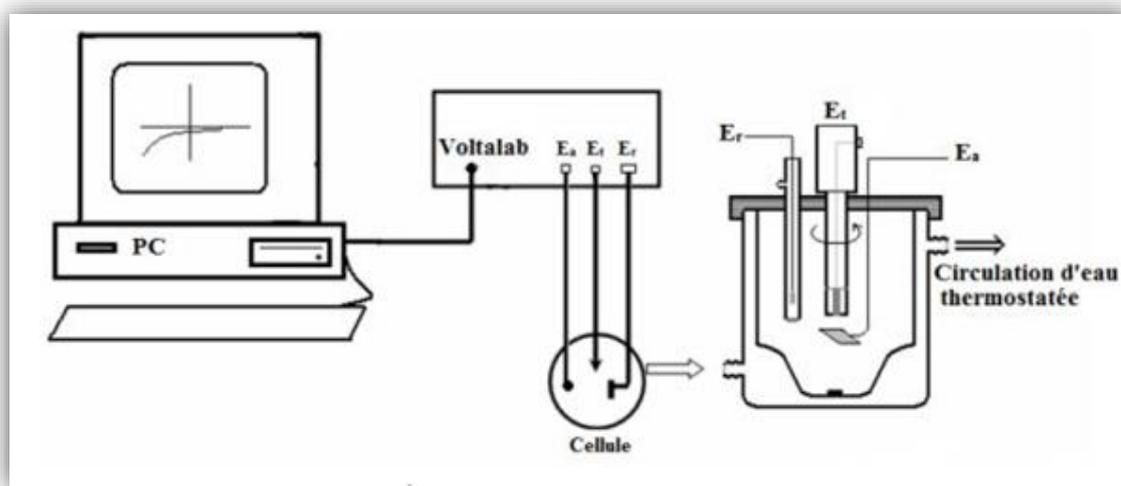


Figure.II.6. Dispositif de mesure électrochimique.

II.2.1.2.L'efficacité inhibitrices $EI_P(\%)$:

L'efficacité d'inhibitions $EI_P(\%)$ est calculée à partir des équations suivantes :

$$EI_P \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

$$EI_P \% = \frac{Rp_{\text{inh}} - Rp_{\text{corr}}}{Rp_{\text{inh}}} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Où :

I_{corr} : La densité de courant de corrosion sans inhibiteur.

I_{inh} : La densité de courant de corrosion avec inhibiteur.

Rp_{inh} : La résistance de polarisation avec inhibiteur.

Rp_{Corr} : La résistance de polarisation sans inhibiteur.

II.2.2. Méthode gravimétrique

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 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 0.4cm (hauteur) et 1.4cm (rayon). Ces échantillons sont immergés dans H_2SO_4 0.5M, sans et avec addition de différentes concentrations des deux inhibiteurs idem que dans le milieu chlorhydrique à 30°C.

Mode opératoire

Les échantillons d'acier doux utilisés sont immergés verticalement (figure.II.7) pendant une période de 1h à 3h dans la solution corrosive et avec addition de différentes concentrations des deux inhibiteurs en absence d'agitation et à température maintenue constante à 303 K.

Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau bidistillée. Les échantillons sont de nouveau pesés à l'aide d'une balance analytique de précision à 0.1 mg.

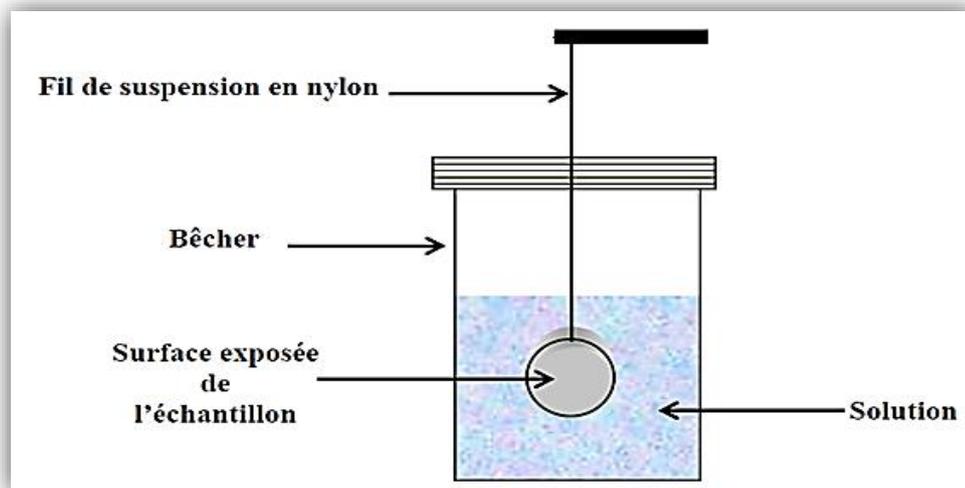


Figure.II.7 : Schéma du dispositif expérimental de la perte de poids.

Références Bibliographique

- [1] F. Constantin, Thèse de doctorat, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de Refroidissement, Université de Pitești-Roumanie, **(2011)**.
- [2] E. L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, **(1986)**, 85-122.
- [3] B.Idir, Mémoire de magister, Protection d'une fonte de synthèse (Fe-Ti-C) contre la corrosion dans divers milieux acides inorganiques, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), **(2011)**.
- [4] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou, **(1975)**.
- [5] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, **(1993)**.
- [6] M .Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, **(2013)**.
- [7] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of high levels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated 37 galvanized steel at different relative humidities, progress in Organic Coatings 44, **(2002)**, 279-285.
- [8] Lavaert, M. De Cock, M. Moors, E. Wettinck, Influence of pores on the quality of a silicon polyester coated 37 galvanized steel system, Progress in Organic Coatings 38, **(2000)**, 213-221.

CHAPITRE III

*Etude de l'inhibition de
l'acier en milieu acide
sulfurique par deux
composés organiques*

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique 0,5 molaire par deux composés organiques contenant du soufre comme hétéroatome, à différentes concentrations. Ces deux composés organiques ont été complètement synthétisés aux laboratoires (composé Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate) noté (**P1**) au laboratoire CHEMS université Mentouri 1 de Constantine, composé 2 (3, 6, 7, triméthyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvalène noté (**P2**) au laboratoire de chimie organique, hétérochimie et matériaux organique à l'école nationale supérieure de chimie à Montpellier. Pour y parvenir, nous avons effectué des mesures gravimétriques et électrochimiques (stationnaires et transitoires). Pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé l'enthalpie libre à partir de l'isotherme d'adsorption.

III.2.Etude gravimétrique

Dans cette 1^{ère} partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X2C30 en milieu H₂SO₄ (0.5M) en l'absence et en présence de différentes concentrations en **P1** et **P2**, à une température de 30°C.

III.2.1.Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion.

L'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion du P1 et P2 dans un intervalle de temps de 1h à 3 heures a été examiné par la méthode de perte de poids. L'efficacité inhibitrice EI_G (%), la vitesse de corrosion V_{corr} (mg cm⁻²h⁻¹) et le taux de recouvrement de la surface θ obtenus sont résumés dans le tableau III.1 et III.2.

Tableau III.1. Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de P1 dans un intervalle de temps de 1 à 3 h d'immersion à 30°C, obtenus par les mesures de perte de poids

temps (min)	C (M)	Δm (mg /cm²)	V_{corr} (mg/cm².min).10³	θ	EI_G (%)
60	Blanc	1.1887	19.8116	—	—
	10 ⁻⁶	0.2095	3.4916	0.82375	82.23
	10 ⁻⁵	0.1210	2.0166	0.89821	89.82
	10 ⁻⁴	0.0937	1.5616	0.92117	92.12
	10 ⁻³	0.0561	0.935	0.95280	95.28
120	Blanc	1.6089	13.4075	—	—
	10 ⁻⁶	0.2510	2.0918	0.8036	80.36
	10 ⁻⁵	0.1866	1.5550	0.8840	88.40
	10 ⁻⁴	0.1792	1.4933	0.8886	88.86
	10 ⁻³	0.0907	0.7558	0.9436	94.36
180	Blanc	1.9174	10.652	—	—
	10 ⁻⁶	0.3878	2.1544	0.7977	79.77
	10 ⁻⁵	0.2680	1.4888	0.8602	86.02
	10 ⁻⁴	0.2480	1.3777	0.8707	87.06
	10 ⁻³	0.1159	0.6444	0.9395	93.95

Tableau III.2. Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de P2 dans un intervalle de temps de 1 à 3 h d'immersion à 30°C, obtenus par les mesures de perte de poids

temps (min)	C (M)	Δm (mg/cm ²)	V_{corr} (mg/cm ² .min).10 ³	θ	EI _G (%)
60	Blanc	1.1887	19.8116	—	—
	10 ⁻⁶	0.3161	5.2683	0.7341	73.41
	10 ⁻⁵	0.2607	4.345	0.7807	78.07
	10 ⁻⁴	0.1746	2.910	0.8531	85.31
	10 ⁻³	0.0838	1.3963	0.9295	92.95
120	blanc	1.6089	13.4075	—	—
	10 ⁻⁶	0.4678	3.8983	0.7092	70.92
	10 ⁻⁵	0.3610	3.0083	0.7756	77.56
	10 ⁻⁴	0.2999	2.4991	0.8136	81.36
	10 ⁻³	0.1639	1.3658	0.8981	89.81
180	blanc	1.9174	10.652	—	—
	10 ⁻⁶	0.5863	3.2572	0.6942	69.42
	10 ⁻⁵	0.4863	2.7616	0.7407	74.07
	10 ⁻⁴	0.3911	2.1727	0.7902	79.60
	10 ⁻³	0.2415	1.3416	0.8741	87.41

D'après ces deux tableaux, on constate que l'efficacité inhibitrice EI_G (%) et le taux de recouvrement θ augmente tandis que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration (figure III.1). L'efficacité inhibitrice EI_G (%) atteint une valeur maximale de 95.28% pour le composé **P1** et 92.95% pour le composé **P2** à la concentration de 10⁻³M. On peut remarquer également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 60 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Le composé **P1** est plus efficace que le composé **P2**.

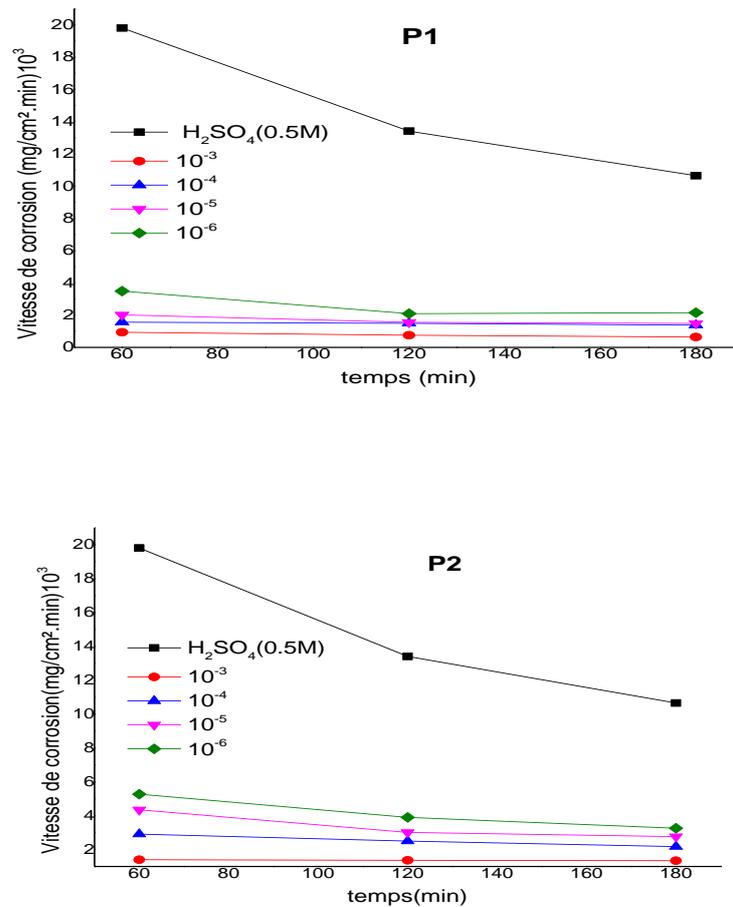


Figure III.1. : Variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) avec le temps d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec différentes concentrations du composé P1 et P2 à 30°C .

La figure III.2 illustre la variation du pouvoir inhibiteur des deux composés **P1** et **P2** en fonction du temps d'immersion et en fonction de la concentration dans la solution acide H_2SO_4 0,5M à une température égale à 30°C .

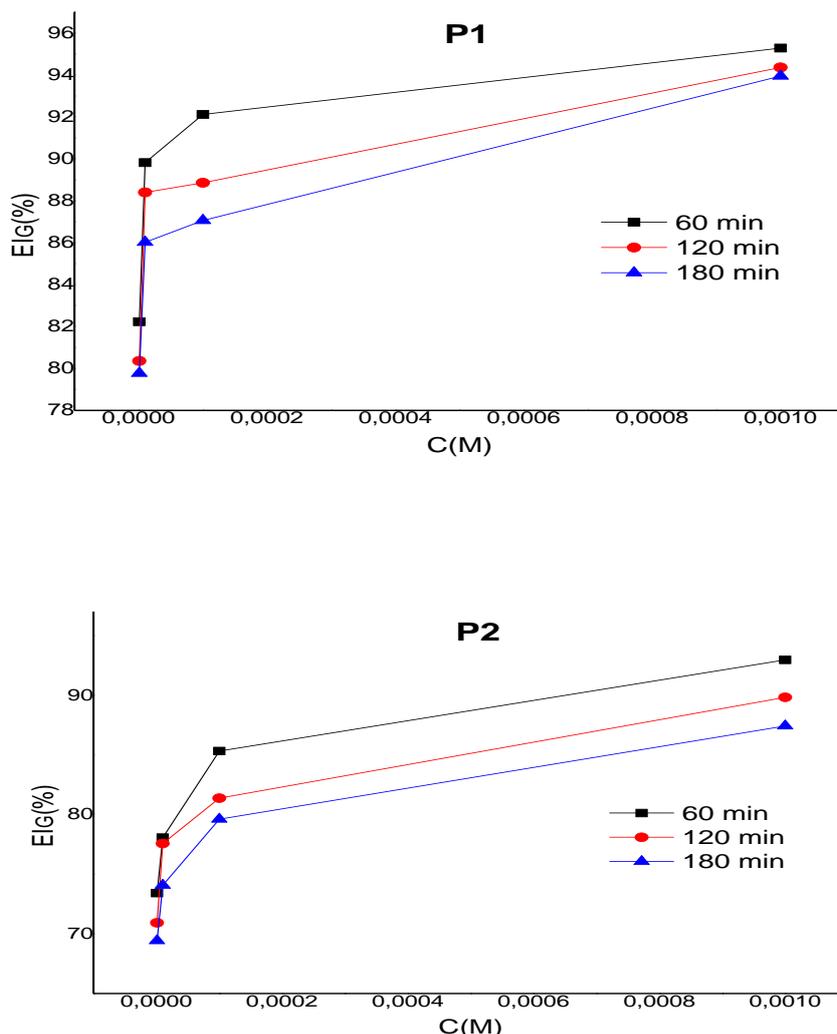


Figure III.2. Variation de l'efficacité inhibitrice EI_G (%) en fonction de la concentration du composé P1 et P2 à 30°C.

D'autres auteurs 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 [1, 2]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que les deux composés **P1** et **P2** présentent de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier X2C30 dans une solution acide sulfurique 0,5 M.

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 ci-dessous (figure III.3).

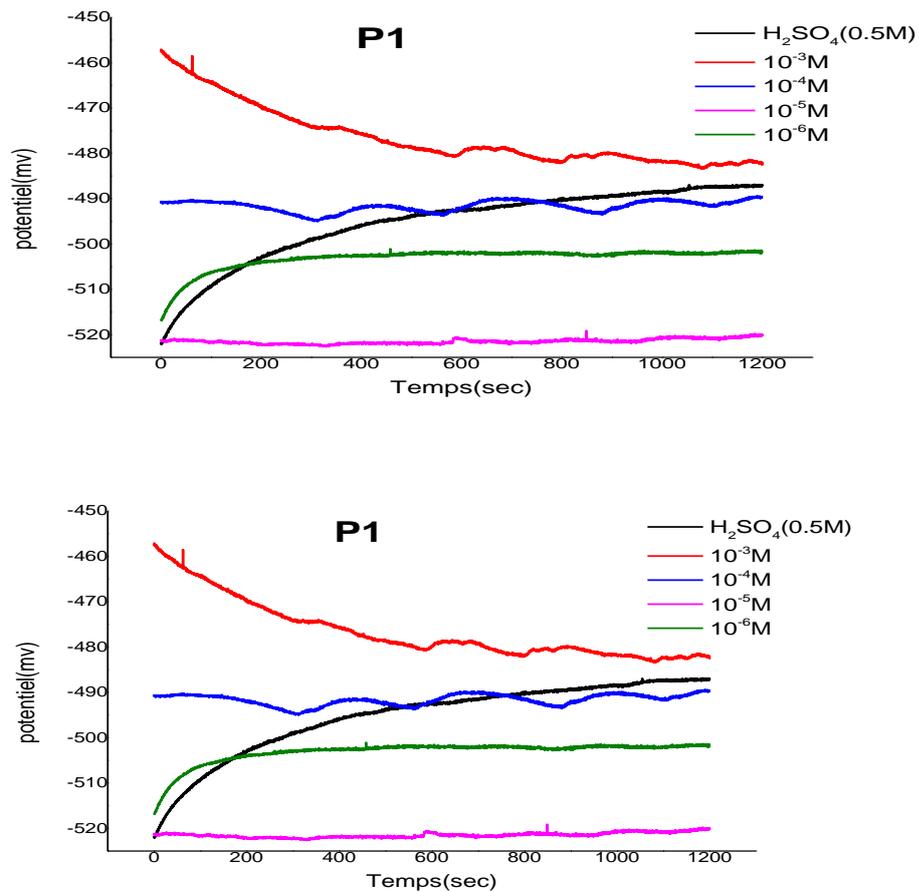


Figure III.3 Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur P1 et P2.

III.3.2. Les courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation en absence et en présence de composés **P1** et **P2**, à des concentrations variant de 10^{-6} à 10^{-3} M, en milieu H_2SO_4 0.5M, à 30°C , sont reportées sur les figures III.4 et III.5. Au vu de résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de composés Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3- oxo butanoate **P1** et 3, 6, 7, tri méthyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvaléne **P2** 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 (EL_p) pour les différentes concentrations du **P1** et **P2** sont regroupés dans le tableau III.3.

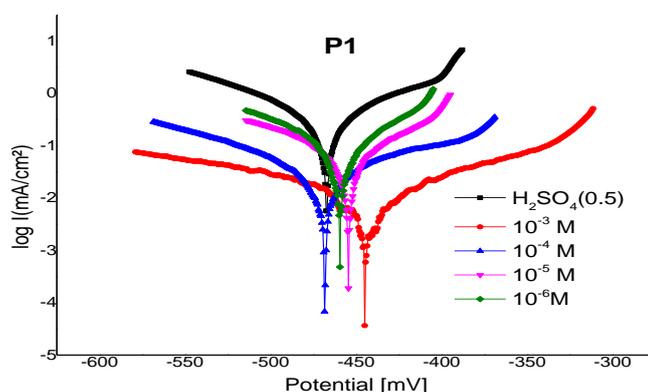


Figure III.4. Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans l'acide sulfurique à différentes concentration en composé P1 à 30°

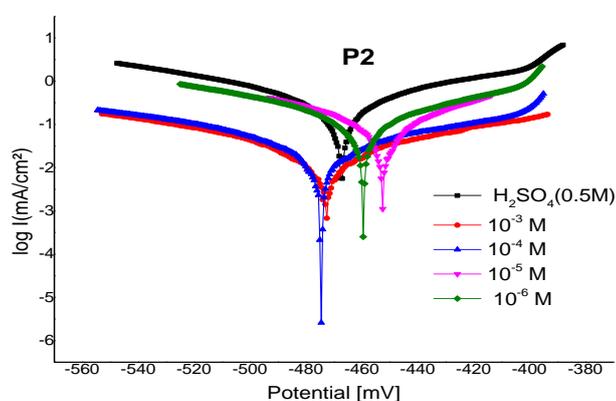


Figure III.5. Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans l'acide sulfurique à différentes concentration en composé P2 à 30°

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$EI_p(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr}^{inh} 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 **P1** et **P2**.

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2.

	C (M)	-E _{corr} (mv)	R _p (Ω.cm ²)	I _{Corr} (mA/cm ²)	β a (mv)	-βc (mv)	V _{corr} (mm/an)	θ / R _p	EI _p (%)/ R _p	θ / I	EI _p (%)/I
H₂SO₄	0.5	467.3	44.70	0.3436	180.3	189.5	4.018	-	-	-	-
P1	10⁻⁶	459.6	187.77	0.0597	47.6	63.5	0.6978	0.7619	76.19	0.8263	82.63
	10⁻⁵	454.4	228.83	0.0503	60.00	75.6	0.5882	0.8047	80.47	0.8263	85.36
	10⁻⁴	486.4	601.90	0.0341	130.9	106.8	0.3983	0.9257	92.57	0.8263	90.09
	10⁻³	444.8	4310	0.0115	115.8	154.2	0.1343	0.9896	98.96	0.8263	96.66
P2	10⁻⁶	459.6	98.33	0.1086	68.0	69.0	1.270	0.5454	54.54	0.6839	68.39
	10⁻⁵	452.4	126.71	0.0879	49.9	58.9	1.028	0.6447	64.47	0.7441	74.41
	10⁻⁴	474.6	582.87	0.0268	90.8	87.4	0.3139	0.9233	92.33	0.9220	92.20
	10⁻³	472.5	927.36	0.0247	86.1	91.6	0.2983	0.9518	95.18	0.9281	92.81

D'après les résultats obtenus nous pouvant déduire que :

- La densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur de **P1** et **P2** croit. Cette diminution peut être due à l'adsorption des deux l'inhibiteur sur l'interface métal / acide [3].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de **P1** et **P2** et atteintes des valeurs maximales de **96.66%** et **92.81%** respectivement pour une concentration 10⁻³M.
- Au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente la vitesse de corrosion diminue jusqu'à **0.1334 mm.an⁻¹** et **0.2983 mm.an⁻¹** pour les deux inhibiteurs **p1** et

P2 respectivement à 10^{-3} mol/l, au-delà de cette concentration on constate que la vitesse augmente de nouveau ce qui nous permet de conclure qu'à 10^{-3} M, la concentration devient optimale.

- Le changement irrégulier de β_a et β_c indique la nature d'inhibiteur est mixte [4].
- L'addition des deux inhibiteurs **P1** et **P2** modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .
- Si le changement dans le potentiel E_{corr} est supérieure que 85 mv le composé chimique peut être désigné comme un inhibiteur de type anodique ou cathodique mais si $E_{corr} < 85$ mv la nature d'inhibiteur est mixte. Dans notre cas le déplacement maximal est 19.1mv et 7.3mv pour **P1** et **P2** qui est inférieur à 85 mV, ce qui suggère que les deux inhibiteurs sont de type mixte [5].
- Le **P1** est plus efficace que **P2** dans le milieu agressif H_2SO_4 0.5M.
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques confirment l'effet positif de **P1** et **P2** sur l'acier qui est en bonne concordance avec les résultats obtenus précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

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 ont été effectuées en milieu acide sulfurique 0.5M. Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge (figure 6 et 7). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de polarisation R_{ic} et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent, à l'efficacité inhibitrice des composés dans les conditions opératoires utilisées.

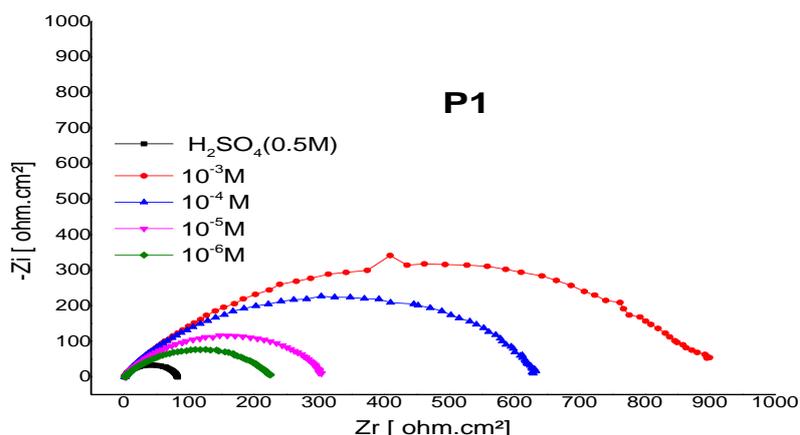


Figure III.6. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations du composé P1.

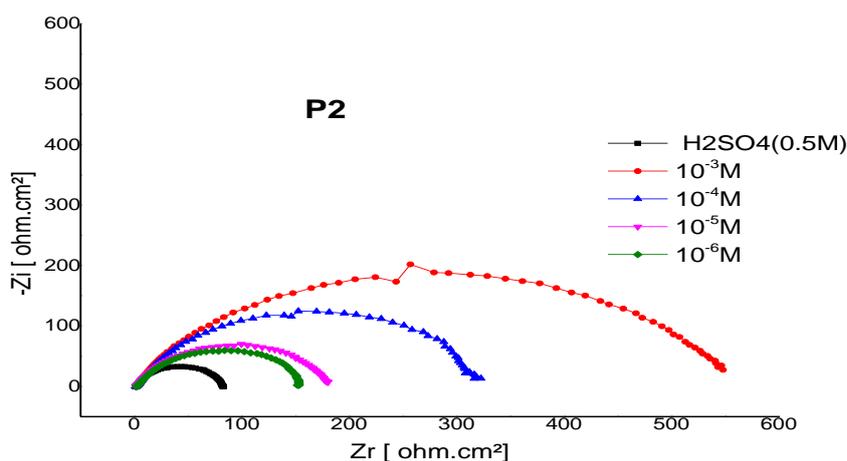


Figure III.7. Diagrammes de Nyquist de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5 M sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé P2.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [6-7].

L'ajout de **P1** et **P2** conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance qui a la forme d'un demi-cercle plus ou moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice [8].

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité inhibitrice, l'expression la plus courante est donnée par l'équation suivante :

$$EI_{\text{imp}} (\%) = \frac{R_{tc_{\text{inh}}} - R_{tc}}{R_{tc_{\text{inh}}}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

$R_{tc_{\text{inh}}}$ et R_{tc} sont des résistances de transfert de charge de l'acier après l'immersion en présence et en absence de l'inhibiteur respectivement.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M avec et sans inhibiteurs **P1** et **P2** sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.4)

Tableau III. 4 : Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2.

Inhibiteurs	C (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ	EI_{imp} (%)
H₂SO₄	0.5	2.191	80.32	249.6	-	-
P1	10^{-6}	2.528	223.2	193.5	0.3812	64.01
	10^{-5}	4.524	296.3	134	0.7279	72.79
	10^{-4}	2.680	636.5	85	0.8738	87.38
	10^{-3}	3.866	906.4	55.48	0.9113	91.13
P2	10^{-6}	3.280	152.8	131.1	0.4743	47.43
	10^{-5}	2.298	179.4	198.6	0.5523	55.23
	10^{-4}	2.964	320.2	157	0.7485	74.85
	10^{-3}	1.373	556.9	80.01	0.8558	85.58

À partir de ce tableau nous pouvons faire les remarques suivantes :

✚ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de **91.13%** pour le composé **P1** et **85.58%** pour le composé **P2** à la concentration de 10^{-3} M. ces comportements confirment en plus que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier X2C30 dans l'acide sulfurique et IE_{imp} suit l'ordre : $P1 > P2$.

✚ La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du **P1** et **P2** croît (figure.8). La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur organique à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode [9].

- ✚ En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression donnée par le modèle d'Helmoltz [10].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon}{e} \times S \quad (\text{III.3})$$

Avec :

e : l'épaisseur du dépôt,

S : la surface de l'électrode,

ϵ_0 : la permittivité du milieu,

ϵ : la constante diélectrique.

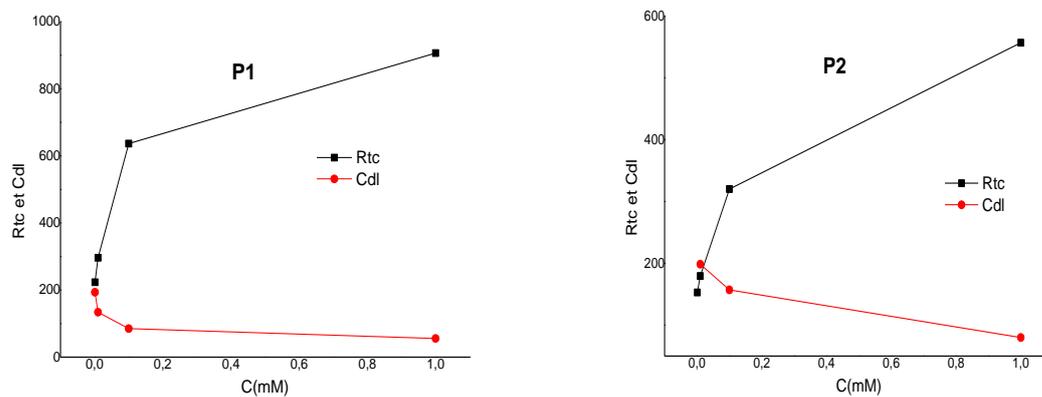


Figure III.8. Variation de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction de la concentration de P1 et P2 dans le milieu H_2SO_4 0.5M à $30^\circ C$, obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.3.3.2. Simulation du circuit électrique équivalent (CPE)

A partir des tests de simulations par le logiciel EC-Lab. V10.02, Nous avons opté pour le circuit équivalent de la figure III.9 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale (figure III.10), ce circuit est constitué de la résistance de la solution ($R_1=RS$), la résistance de transfert de charge ($R_2=Rtc$) 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.

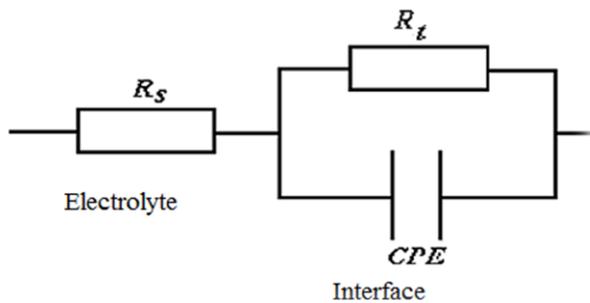
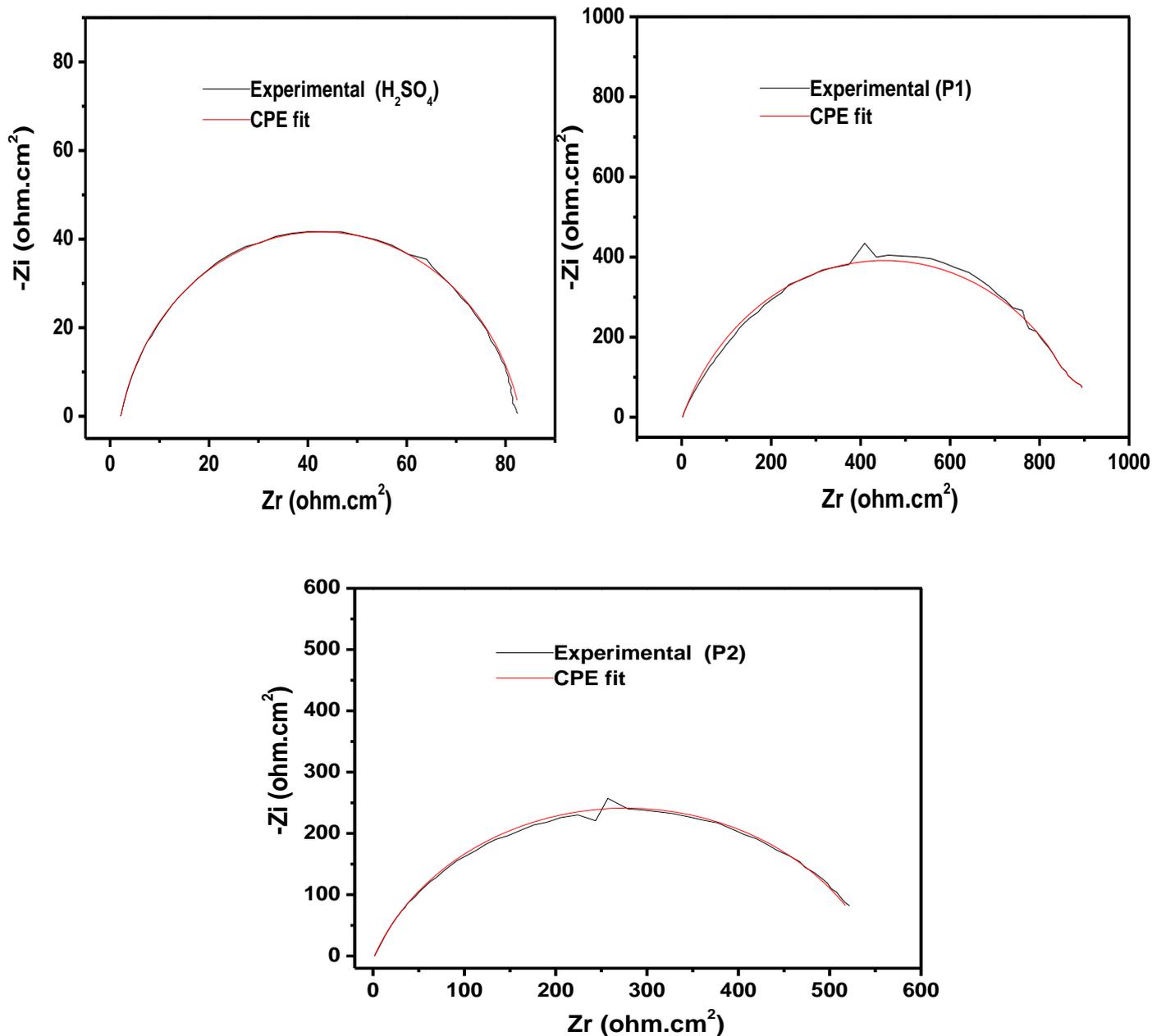


Figure III.9 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Figure III.10. Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier X2C30 en absence et en présence de P1 et P2 à $10^{-3}M$.III.4. Isotherme d'adsorption de p1 et P2 dans H_2SO_4 (0.5M) :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique où l'inhibiteur se fixe sur la surface du métal. La relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal / solution se produit selon différents isothermes d'adsorption [11].

Les valeurs de taux de recouvrement de la surface (θ) pour différentes concentrations des deux composés P1 et P2, obtenues à partir des mesures de Courbes de polarisation potentiodynamiques.

Tableau III.5 Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 30°C.

Isotherme d'adsorption [12,13]	Equations	R² (P1)	R² (P2)
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	0.99992	0.99999
Temkin	$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh}$	0.9513	0.84078
Frumkin	$\ln \left\{ \frac{\theta}{C_{inh}(1-\theta)} \right\} = \ln K_{ads} + \alpha \theta$	0.86324	0.68011
Freundlich	$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C_{inh}$	0.96188	0.84773

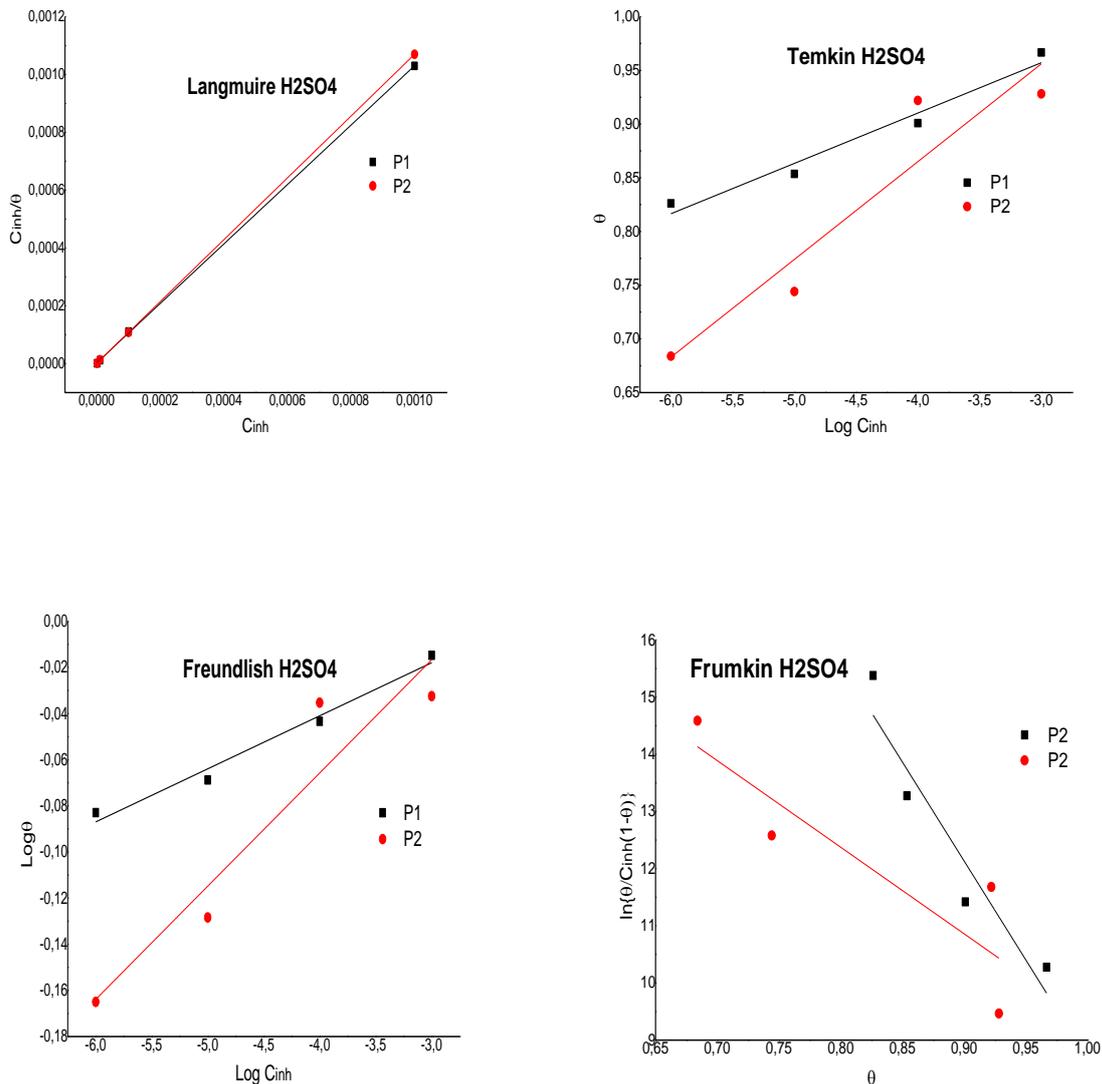
D'où

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

θ : est le taux de recouvrement.

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

α : est le paramètre d'interaction des molécules adsorbés.



Figures III.11. Les Isothermes d'adsorption P1, P2 dans H₂SO₄ 0.5M (Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin).

D'après l'analyse de ces figures III.11 et le tableau III.5. On constate que :

- Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire pour le **P1** et le **P2**. Les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de 1.
- le type d'adsorption du **P1** et **P2** sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M obéit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée [14].

La relation entre L'énergie libre standard d'adsorption et la constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads} est donnée par la relation suivante [15] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (III.4)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T est la température en Kelvin. 55.5 représente la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol/L). Les grandeurs thermodynamiques K_{ads} et ΔG_{ads}° , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans la figure III.11. La constante d'équilibre K_{ads} du composé P1 est nettement supérieure à celle de P2. Ceci suggère que P1 permet un meilleur recouvrement que P2, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion.

Tableau III.6. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour P1 et P2.

	k_{ads}	$\Delta G_{ads} \text{ KJ/mol}$
P1	7.6374×10^5	-44.24
P2	2.7056×10^5	-41.63

✓ La grande valeur de K_{ads} donne une meilleure efficacité d'inhibition en raison d'une forte interaction électrique entre la double couche et des molécules inhibitrices d'adsorption tandis qu'une petite valeur de K_{ads} compromettant que de telles interactions entre les molécules inhibitrices adsorbantes et la surface métallique sont plus faibles. Indiquant que les molécules inhibitrices sont facilement amovibles par les molécules de solvant de la surface [16].

✓ Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité des processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [17].

✓ Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 KJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), Si celles proches de -40 KJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). [18].

✓ Dans notre cas, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ sont voisines ou plus négatives de -40 KJ.mol^{-1} montrant que cet inhibiteur est chimisorbé sur la surface du métal c'est -à-dire il y a le partage des électrons libres des hétéroatomes existants dans **P1** et **P2** et le métal [19].

III.5. Conclusion partielle

Les résultats obtenus par les différentes techniques, mènent aux conclusions suivantes :

- ❖ Les deux composés organiques **P1** et **P2** sont avérés des bons inhibiteurs de corrosion de l'acier X2C30.
- ❖ L'étude gravimétrique montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 95.28% et 92.95 % pour P1 et P2 respectivement à 10-3M.
- ❖ L'étude potentiodynamique révèle que ces composés hétérocycliques sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 0.5M, même à de très faibles concentrations. Leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs. Cette efficacité suit l'ordre suivant : **P1 > P2**.
- ❖ La densité du courant de corrosion de l'acier doux en milieu H₂SO₄ 0.5 M est de 343.6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, cette valeur diminue par l'ajout de différents inhibiteurs organiques. Elle est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des deux inhibiteurs augmente.
- ❖ Dans l'étude spectroscopie d'impédance électrochimique la résistance de transfert de charge 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. Cette diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode, conduisant à une protection contre la corrosion.
- ❖ Dans le domaine des concentrations étudiées, l'évolution de θ en fonction de la concentration est linéaire, les coefficients de corrélation (R^2) sont proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi. Ce qui indique que les deux composés s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Langmuir. Les valeurs de ΔG°_{ads} . Calculées présente que l'adsorption de deux composés P1 et P2 est chimisorption.
- ❖ La comparaison des résultats obtenus à travers les méthodes pondérales et électrochimiques montre une concordance satisfaisante entre ces résultats. La figure III.12, illustre bien cette concordance.

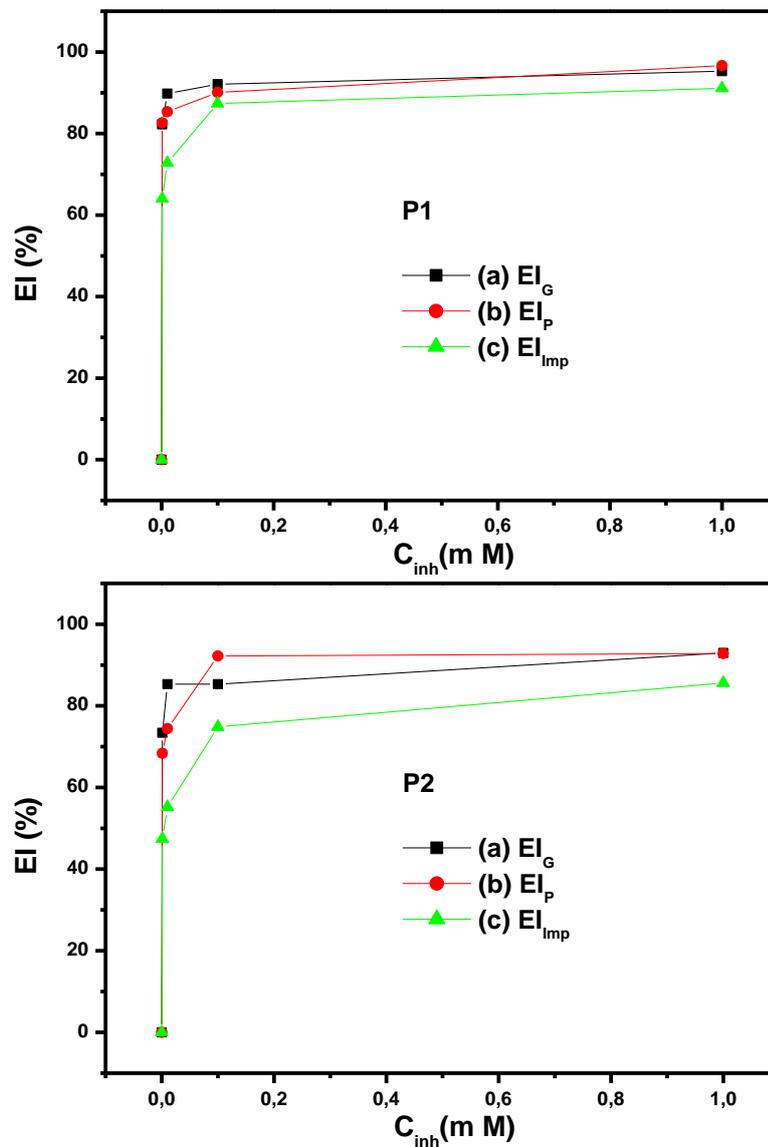


Figure III.12. Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les mesures de la perte de poids, (b) par les courbes de polarisation, (c) par les diagrammes d'impédance

Références Bibliographique

- [1] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [2] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] H. Hazwan , M. Jain Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin. *Arabian Journal of Chemistry*, 9-1, (2016), 616–624
- [4] K.P.Vinod Kumary, M. Sankara Narayana Pillai², G. Rexin Thusnavis, J. Mater. *Sci. Technol.*, 27-12, (2011) ,1143-1149.
- [5] Namrata Chaubeya ,Savita , VinodKumar Singh a , M.A. Quraishi *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 22, (2017), 38–44
- [6] M. Elayyachy, A.El idrissi, B. Hammouti, *Corros.Sci*, 48, (2006), 2470, 2479
- [7] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci*, 253, (2006), 919-925
- [8] K. Morakchi¹, A. Hamel², A. Zazoual¹ et R. Kherrat² *Revue des Energies Renouvelables* 11-3, (2008), 357 – 362.
- [9] M. Hadjadj, N. Meddoura, M. Dakmouche et M. Saidi. *Annales des Sciences et Technologie*, 3-1 (2011), 67.
- [10] M.A. Bedair S.A. Soliman M.S. Metwally, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , (2016) , 07.005.
- [11] L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj , A. Bezzar, O. Benali, *Lebanese Science Journal*, 14-1 ,(2013), 87-106
- [12] F.S. de Souza, A. Spinelli, *Corrosion Science*, 51 (2009) 642–649
- [13] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. UdohArabian , *Journal of Chemistry*, 9, (2016), 209–224
- [14] V. PANCHAL, A. PATEL, N. SHAH. *ZASTITA MATERIJALA* , 53, (2012), 15-28
- [15] Chandrabhan Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, I.B. Obot d, M.A. Quraishi, *Journal of Molecular Liquids*, 212, (2015) , 209–218.
- [16] M. Hazwan Hussin, M. Jain Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin *Arabian Journal of Chemistry*, 9, (2016), 616–624.
- [17] Hussin, M.H., Kassim, M.J. *Chem. Phys.* 125, (2011)., 461–468.
- [18] K. S. Shaju, K. Joby Thomas, Vinod P. Raphael, Aby Paul. *HindawiPublishing Corporation*. 820548, (2013), 1-8.
- [19] D. Ben Hmamou , R. Salghi , A. Zarrouk , H. Zarrok , R. Touzani , B. Hammouti ,

A. El Assyry, *Journal of Environmental Chemical Engineering* ,3, (2015), 2031-2041.

CHAPITRE IV

*Influence de la nature de
l'acide*

IV.1.Introduction

Plusieurs paramètres extérieurs au système électrochimique, mais propres à la conduite des mesures paraissent susceptibles d'influencer considérablement l'efficacité inhibitrice. Parmi ces paramètres, on trouve la nature de l'acide.

Nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique en utilisant les mêmes inhibiteurs, Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate (**P1**) et 3, 6, 7, triméthyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvalène (**P2**). L'évaluation du pouvoir inhibiteur a été réalisée à l'aide de la gravimétrie et des techniques électrochimiques. Une comparaison de l'activité inhibitrice de ces molécules dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M a été effectuée.

IV.2.Etude gravimétrique

La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 0.4cm (hauteur) et 1.4cm (rayon) de même composition chimique que celle utilisée en milieu sulfurique, est déterminée après 3h d'immersion, à une température de 30°C à l'air atmosphérique.

IV.2.1. Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

Le tableau IV.1 donne les efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de P1 et P2 dans HCl 1M, est déterminée dans un intervalle de temps de 1h à 3 heures, à une température de 30°C. Nous remarquons que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice $EI_G(\%)$ et le taux de recouvrement croît avec la concentration des deux inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de 88.59 %. Pour le composé P1 et 86.69% pour P2 en présence d'une concentration de 10^{-3} M à température égale 30°C. La variation de l'efficacité inhibitrice $EI_G(\%)$ des deux composés regroupés dans la figure IV.1. Cette figure montre que l'efficacité inhibitrice $EI_G(\%)$ augmente avec la croissance de la concentration des deux inhibiteurs. Le **P2** est plus efficace que le **P1** dans le milieu acide chlorhydrique.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier X2C30 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de P1 et P2 à 30°C.

temps (min)		C (M)	Δm (mg/cm ²)	V_{corr} (mg/cm ² .min).10 ³	θ	EI _G (%)
P1	60	Blanc	1.10449	18.4083	—	—
		10 ⁻⁶	0.6061	10.1024	0.4512	45.12
		10 ⁻⁵	0.4996	8.3279	0.5476	54.76
		10 ⁻⁴	0.4740	7.9012	0.5708	57.08
		10 ⁻³	0.3809	6.3490	0.6551	65.51
	120	Blanc	1.4654	12.2118	—	—
		10 ⁻⁶	0.7414	6.1786	0.4940	49.40
		10 ⁻⁵	0.5509	4.9510	0.5945	59.45
		10 ⁻⁴	0.4582	3.8185	0.6873	68.73
		10 ⁻³	0.4342	3.6180	0.7037	70.37
	180	Blanc	1.8912	10.5066	—	—
		10 ⁻⁶	0.7779	4.3299	0.5886	58.86
10 ⁻⁵		0.5722	3.1788	0.6974	69.74	
10 ⁻⁴		0.5349	2.7971	0.7337	73.37	
	10 ⁻³	0.2516	1.3982	0.8669	86.69	
P2	60	Blanc	1.10449	18.4083	—	—
		10 ⁻⁶	0.5119	8.5326	0.5365	53.65
		10 ⁻⁵	0.4207	7.0120	0.6191	61.91
		10 ⁻⁴	0.4015	6.6932	0.6364	63.64
		10 ⁻³	0.2107	3.5112	0.8092	80.92
	120	Blanc	1.4654	12.2118	—	—
		10 ⁻⁶	0.6028	5.0241	0.5885	58.85
		10 ⁻⁵	0.4658	3.8824	0.6820	68.20
		10 ⁻⁴	0.4381	3.6513	0.7010	70.10
		10 ⁻³	0.2584	2.1540	0.8236	82.36
	180	Blanc	1.8912	10.5066	—	—
		10 ⁻⁶	0.7159	3.9774	0.62143	62.14
10 ⁻⁵		0.5315	2.9531	0.7189	71.89	
10 ⁻⁴		0.4331	2.4062	0.7709	77.09	
	10 ⁻³	0.2156	1.1982	0.8859	88.59	

On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu sulfurique, on remarque que les performances de l'inhibiteur **P1** sont meilleures dans le milieu sulfurique que celles dans le milieu chlorhydrique. Au contraire, l'inhibiteur **P2** est plus performant en milieu chlorhydrique.

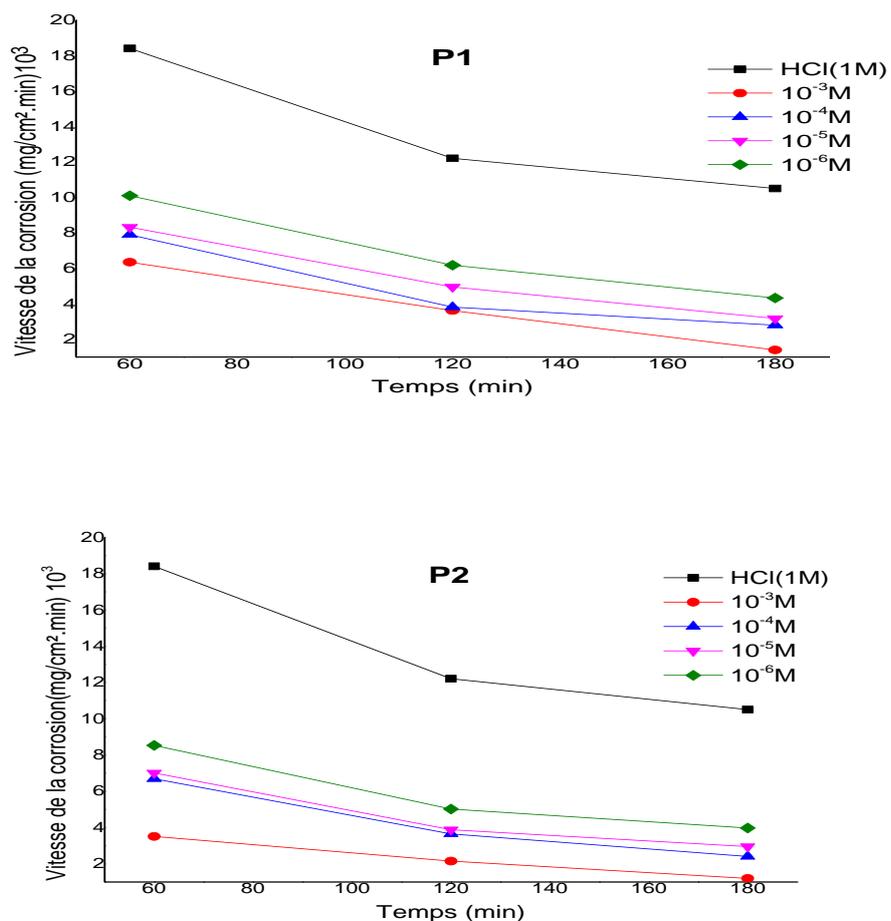


Figure IV.1. : Variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) avec le temps d'immersion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec différentes concentrations du composé P1 et P2 à 30°C.

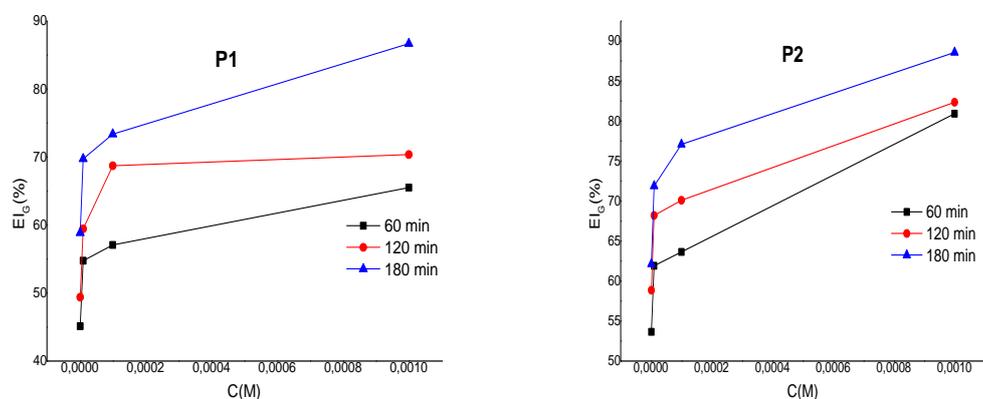


Figure IV.2. Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice $EI_G(\%)$ de l'acier X2C30 dans HCl (1M).

IV.3. Etude électrochimique

IV.3.1. Potentiel en circuit ouvert

L'évolution du potentiel en fonction du temps est présentée dans la figure ci-dessous (figure IV.2)

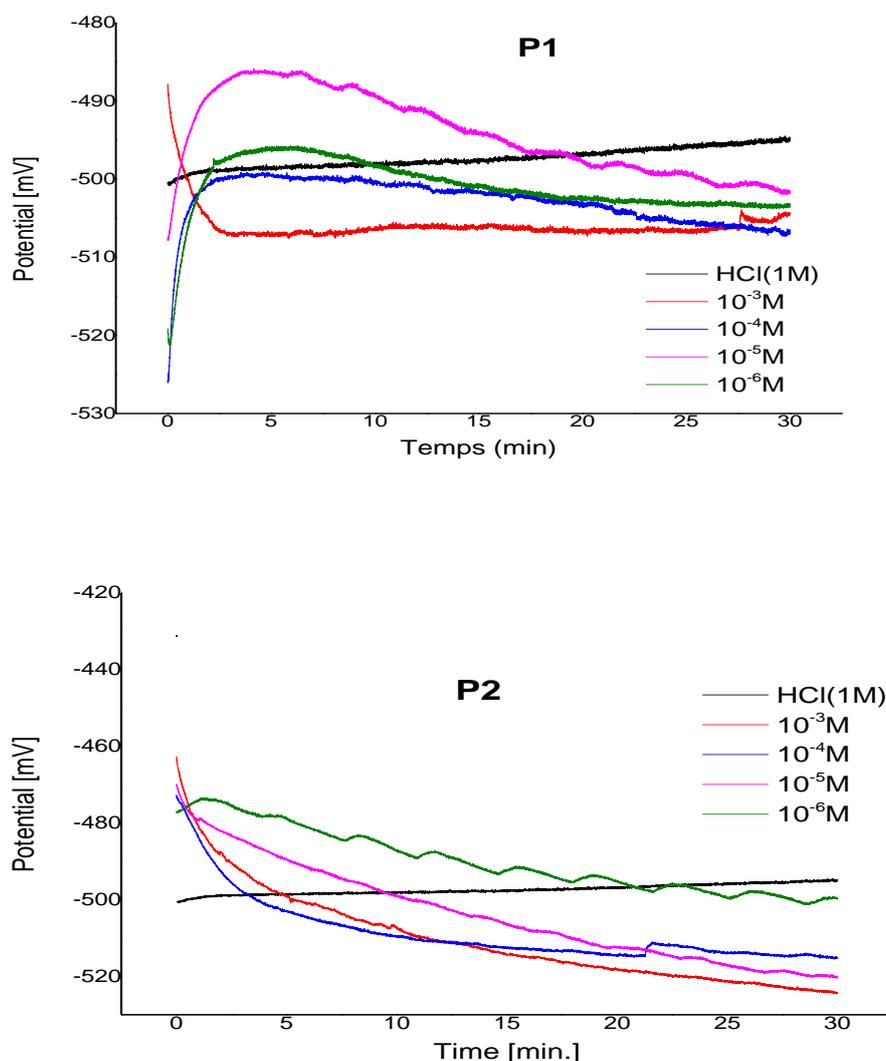


Figure IV.3. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X2C30 immergé dans le milieu acide chlorhydrique 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur P1 et P2.

IV.3.2. Les courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu chlorhydrique 1M contenant différentes concentrations de P1 et P2 sont illustrées par les figures IV.3 et IV.4. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques, déterminées à partir de ces courbes et les efficacités inhibitrices EI_P (%) sont regroupé dans le tableau IV.2.

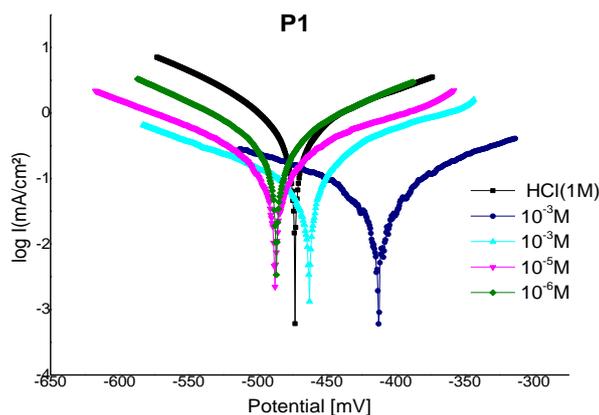


Figure IV.4. Courbe de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10^{-6} à 10^{-3} pour P1.

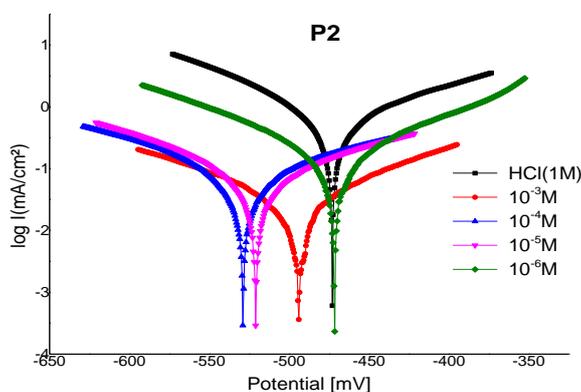


Figure IV.5. Courbe de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10^{-6} à 10^{-3} pour P2.

L'examen du tableau IV.2 permet de conclure que les valeurs de densité du courant I_{Corr} de l'acier en milieu acide avec l'inhibiteur du P1 et P2 au milieu HCl 1M conduit une baisse de densités du courant de corrosion. L'efficacité inhibitrice de P1 et P2 augmente avec la concentration. Le P2 est plus efficace que le P1 en milieu HCl 1M.

On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu sulfurique, nous pouvons conclure que les performances de l'inhibiteur P1 sont meilleures dans le milieu sulfurique que celles dans le milieu chlorhydrique. Au contraire, l'inhibiteur P2 est plus performant en milieu chlorhydrique.

Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice $EI_P(\%)$ de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs P1 et P2 à 30°C.

	C (M)	$-E_{corr}$ (mv)	R_p ($\Omega.cm^2$)	I_{Corr} (mA/cm ²)	β_a (mv)	$-\beta_c$ (mv)	V_{corr} (mm/an)	θ_{Rp}	EI_P (%)/ R_p	θ / I	EI_P (%)/I
HCl	1	473.1	29.96	0.5278	132.3	136.7	6.172	-	-	-	-
P1	10^{-6}	486.5	51.46	0.2875	92.4	91.7	3.363	0.4178	41.78	0.4552	45.52
	10^{-5}	487.5	134.55	0.1726	125.1	115.9	2.018	0.7773	77.73	0.6729	67.29
	10^{-4}	462.4	193.08	0.0752	126.2	127.8	0.8794	0.8448	84.48	0.8575	85.75
	10^{-3}	412.7	588.27	0.0435	91.5	114.0	0.509	0.9491	94.91	0.9175	91.75
P2	10^{-6}	471.9	126.79	0.1909	105.7	111.3	2.233	0.7637	76.37	0.6383	63.83
	10^{-5}	520.6	296.90	0.07224	123.4	109.6	0.839.6	0.8990	89.90	0.8631	86.31
	10^{-4}	529.0	307.20	0.06315	131.3	113.7	0.7340	0.9024	90.24	0.8804	88.04
	10^{-3}	494.0	970.02	0.02341	93.0	99.6	0.2738	0.6991	96.91	0.9556	95.56

IV.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu acide en présence de P1 et P2 a été effectuée également par E.I.S. les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de P1 et P2 sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (figure IV.5 et IV.6). Ces diagrammes sont caractérisés chacun par une boucle capacitive déformée, dont sa taille croit lorsque la concentration augmente.

Les paramètres impédancemétriques sont donnés dans le tableau IV.3. D'après ces résultats, nous pouvons constater que le P2 est plus efficace que le P1.

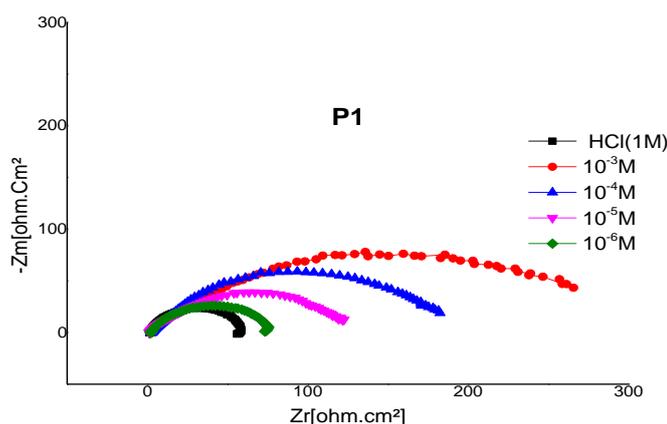


Figure IV.6. Diagrammes de Nyquist de l'acier X2C30 dans HCl 1.0M sans et avec l'addition des différentes concentrations de P1.

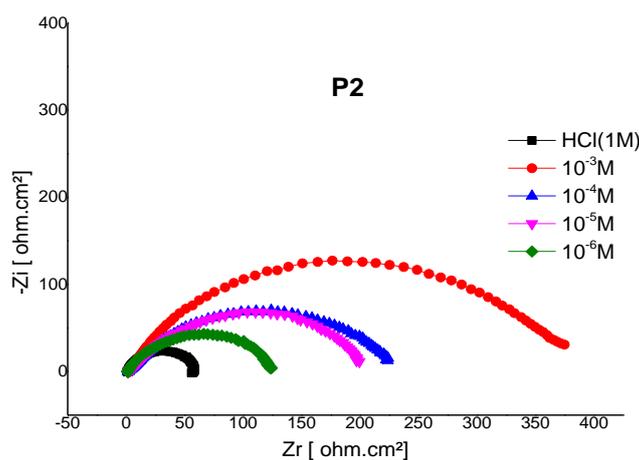


Figure IV. 7. Diagrammes de Nyquist de l'acier X2C30 dans HCl 1.0M sans et avec l'addition des différentes concentrations de P2.

Nous pouvons constater, aussi que la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du P1 et P2 croît. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption des deux inhibiteurs à la surface de l'acier.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1.0M sans et avec addition de différentes concentrations de P1 et P2 à 30°C.

Inhibiteurs	C (M)	Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	Rct ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdl ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ	E _{imp} (%)
HCl	1	1.805	56.55	300.3	-	-
P1	10^{-6}	2.434	74.29	269.9	0.2387	23.87
	10^{-5}	3.379	127.9	222.3	0.5578	55.78
	10^{-4}	6.711	188.2	79.67	0.7000	70.00
	10^{-3}	2.354	314.6	63.35	0.8200	82.00
P2	10^{-6}	1.707	124.2	167.6	0.5447	54.47
	10^{-5}	3.660	203.6	155.1	0.7224	72.24
	10^{-4}	2.610	229.7	146.9	0.7538	75.38
	10^{-3}	2.244	379.6	102.4	0.8510	85.10

D'après les résultats obtenus par la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous pouvons conclure que le P2 est plus efficace que le P1 dans le milieu acide chlorhydrique. Machu [1] recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

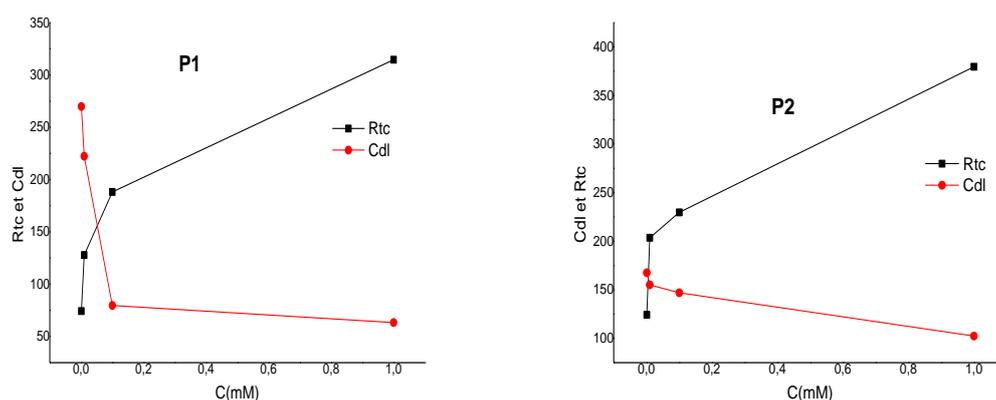


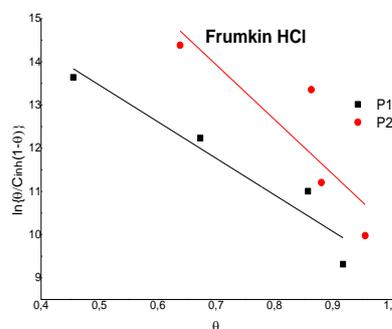
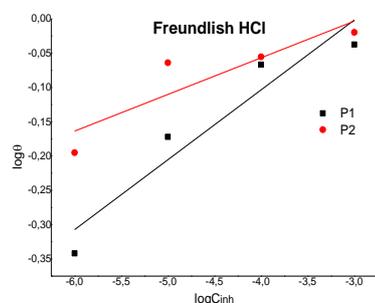
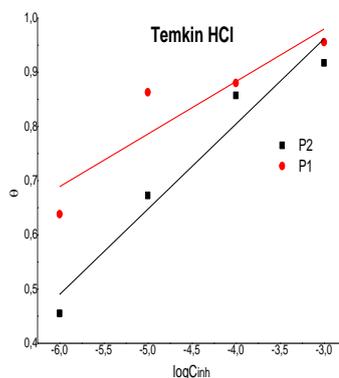
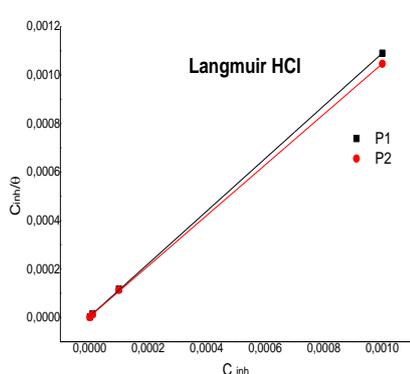
Figure IV.8. Variation, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction de la concentration de P1 et P2 dans le milieu HCl (1M) à 30°C, obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.4. Isotherme d'adsorption de p1 et P2 dans HCl (1M)

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) sont présentées graphiquement selon les isothermes d'adsorption. La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption du composé P1 et P2 sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau IV.4 Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à 30°C.

Isotherme d'adsorption	Equations	R^2 (P1)	R^2 (P2)
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	0.99996	0.99991
Temkin	$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh}$	0.9235	0.75616
Frumkin	$\ln \left\{ \frac{\theta}{C_{inh}(1-\theta)} \right\} = \ln K_{ads} + \alpha \theta$	0.88207	0.62177
Freundlich	$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C_{inh}$	0.86973	0.71198



Figures IV.9. Les Isothermes d'adsorption du P1 et P2 dans HCl 1M (Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin).

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour P1 et P2.

	K_{ads}	ΔG_{ads}Kj/mol
P1	2.3518*10 ⁵	-40.866
P2	2.8989*10 ⁵	-41.387

Les calculs de l'énergie libre et les valeurs de la constante d'équilibre (K) sont déjà expliqués en détails dans le chapitre III. Les données thermodynamiques obtenues pour les deux composés P1 et P2, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau IV. 5.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indique que les deux produits P1 et P2 sont spontanées et chimisorbé.

IV.5. Conclusion partielle

Les résultats obtenus par les différentes techniques, mènent aux conclusions suivantes :

- ❖ Les deux composés organiques **P1** et **P2** sont avérés des bons inhibiteurs de corrosion de l'acier X2C30.
- ❖ L'étude gravimétrique montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 86.68% et 88.59 % pour P1 et P2 respectivement à 10^{-3} M.
- ❖ Le composé P2 est plus efficace que P1 dans le milieu chlorhydrique.
- ❖ les composés P1 et P2 jouent le rôle d'un inhibiteur mixte dont le pouvoir d'inhibition augmente en fonction de la concentration.
- ❖ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit un modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- ❖ Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique) comme le montre la figure IV.6.
- ❖ Nous remarquons que dans les deux acides, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur.

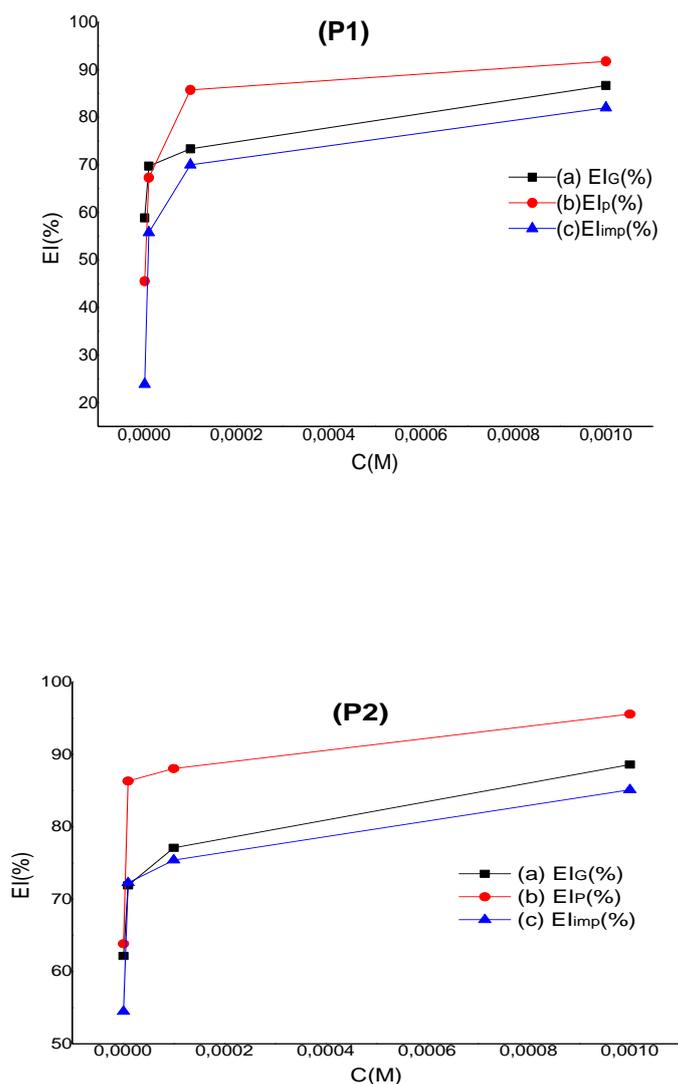


Figure IV.10. Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les mesures de la perte de poids, (b) par les courbes de polarisation, (c) par les diagrammes d'impédance.

Référence Bibliographique

- [1] W. Machu, *Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Ce travail a été axé sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X2C30 par deux composés organiques contenant du soufre comme hétéroatome dans deux milieux acides différents, l'acide chlorhydrique 1M, et l'acide sulfurique 0.5M.

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

Les résultats obtenus montrent que :

- ↪ L'efficacité inhibitrice augmente avec la croissance de la concentration jusqu'à la concentration optimale $10^{-3}M$.
- ↪ La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en inhibiteurs augmente.
- ↪ Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les deux composés organiques agissent comme des inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).
- ↪ Les valeurs négatives de l'énergie libre confirment la spontanéité de l'adsorption.
- ↪ L'action de ces composés organiques 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 valeurs calculées de l'énergie libre standard indiquent la nature chimique de l'adsorption.
- ↪ Le Méthyl 2-(1,3 dithiolan 2-ylidene)-3-oxo butanoate (P1) est plus efficace que le composé P2 dans le milieu sulfurique $H_2SO_4 0.5M$.
- ↪ Le 2 (3, 6, 7, triméthyl 2[2' (P-amino Méthyl) Phenyl, 1'-éthylényl] tétrathiafulvaléne (P2) est plus efficace que le composé P1 dans le milieu chlorhydrique HCl (1M).
- ↪ L'augmentation de la taille des boucles d'impédance avec la concentration correspond à l'augmentation de la résistance de transfert de charge (qui est inversement proportionnelle à la capacité de la double couche) lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- ↪ Les deux composés organiques possèdent un caractère inhibiteur contre la corrosion.
- ↪ La comparaison des résultats obtenus à travers les méthodes pondérales et électrochimiques montre une bonne concordance satisfaisante entre ces résultats.

Ce travail prévoit multiples perspectives à savoir:

Conclusion générale

- ↳ Les recherches peuvent être concentrées sur la formulation des mélanges d'inhibiteurs efficaces (l'effet de synergie) dans les conditions réelles du fonctionnement.
- ↳ L'application de ces composés dans d'autres milieux agressifs et sur d'autres matériaux peut être intéressante.