



ABRÉVIATIONS

DMAS : diméthylamide stéarique (9-Octadecenamamide, N,N-dimethyl-).

C_{dc} : Capacité de la double couche.

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

ECS : Electrode au Calomel Saturé.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

E_a^{inh} : Energie d'activation d'inhibiteur.

I_{corr} : Densité de courant de corrosion.

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

K_{des} : Constante d'équilibre de désorption.

R_e : Résistance électrolytique.

R_p : Résistance de polarisation.

R_t : Résistance de transfert de charge.

Re(Z), Im(Z) : parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

W_{corr} : Vitesse de corrosion sans inhibiteur.

W_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

Z_D : Impédance de diffusion.

Z_F : Impédance Faradique.

ΔG_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption.

ΔH_{ads} : Enthalpie d'activation d'adsorption.

ΔS_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption.



Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

CHAPITRE I :

LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR UTILISATION D'INHIBITEURS

INTRODUCTION	3
I. LES INHIBITEURS DE CORROSION	3
I.1 Historique.....	3
I.2 Définition.....	3
I.3 Propriétés	4
I.4 Utilisation des inhibiteurs de corrosion	4
I.5 Les classes d'inhibiteurs	4
I.5.1 Nature des molécules de l'inhibiteur.....	5
I.5.2 Mécanismes d'action électrochimique	5
I.5.3 Mécanisme réactionnel.....	6
I.5.4 Domaine d'application	7
I.6 Mécanismes d'action interfaciale	8
I.6.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	8
I.6.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	8
I.7 Pouvoir protecteur.....	9
II. INHIBITEUR DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	9
II.1 Facteurs influencent l'adsorption de l'inhibiteur.....	9
II.1.1 Types d'adsorptions.....	9
II.1.2 Structure moléculaire des inhibiteurs.....	9
II.1.3 Influence de la densité électronique.....	10
II.1.4 Influence de la densité électronique.....	10
II.1.5 Influence de la densité électronique.....	13
III. LES INHIBITEURS SPÉCIFIQUES AUX MÉTAUX FERREUX.....	13
III.1 Le rôle des amines.....	14



III.1.1 Les amines filmantes.....	15
III.1.2 Les amines neutralisantes.....	15
III.2 Le rôle des acides carboxyliques.....	16
IV. PROTECTION CONTRE LA CORROSION.....	16
IV.1 Protection par revêtement.....	16
IV.1.1 Protection par revêtement métallique.....	16
IV.1.2 Revêtement inorganique non métallique.....	17
IV.1.3 Revêtement organique.....	18
IV.2 Protection par inhibiteur.....	18
V. FACTEURS INFLUENCENT LA CORROSION.....	18
V.1 Effet de la température.....	18
V.2 Effet de l'acidité	18
V.2 Effet de la structure du matériau	19
V.2 Effet de salinité	19
VI. CONCLUSION.....	19

CHAPITRE II

Méthodes d'études de la corrosion

I. INTRODUCTION.....	20
II. LES MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES.....	20
II.1 Efficacité inhibitrice	20
II.2 Avantages et inconvénients.....	21
III. LES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES.....	21
III.1 Méthode électrochimique stationnaire.....	21
III.1.1 Les courbes de polarisation (I-E).....	21
III.1.2 Types de cinétique de processus de corrosion.....	23
a Cinétique d'activation pure.....	23
b Cinétique de diffusion pure.....	25
c Cinétique mixte.....	25
III.2 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
III.2.1 Principe de la technique.....	26
III.2.2 Expression de l'impédance électrochimique Z.....	27
III.2.3 Forme de diagramme d'impédance.....	29



III.2.4	Application de la SIE aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	32
III.2.5	Influence de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.....	33
IV.	CONCLUSION	34

CHAPITRE III

Résultats et discussions

I.	INTRODUCTION	35
II.	SYNTHÈSE ORGANIQUE	35
II.1	structure moléculaire de l'inhibiteur.....	35
II.2	Mode opératoire.....	35
II.2.1	Chloration d'acide stéarique.....	36
II.2.2	Préparation des réactifs.....	36
II.2.3	formation de l'inhibiteur.....	36
III.	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE de l'inhibition de la corrosion	37
III.1	Matériau utilisé.....	37
III.2	Milieu électrolytique.....	37
III.3	Inhibiteur testé.....	38
III.4	l'étude gravimétrie	38
III.4.1	Influence de la concentration en inhibiteur	39
III.4.2	Effet de la température	40
III.4.3	Paramètres thermodynamiques d'activation	41
	✓ Énergie d'activation.....	41
	✓ Enthalpie et Entropie d'activation.....	42
	✓ Isotherme d'adsorption.....	43
	CONCLUSION GÉNÉRALE	48



INTRODUCTION GENERALE

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et les collectivités. Plus grave encore, la corrosion peut engendrer des dommages irréversibles à l'environnement voire même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et les structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient tout l'intérêt manifesté, actuellement dans presque tous les secteurs, pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Aujourd'hui, très au point, la protection contre la corrosion couvre une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout des inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections à la fois métallique et environnementale. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieux acides par des composés organiques reste, elle aussi, un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.



Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études expérimentales menées au niveau du laboratoire d'accueil (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement (LIMME de la FSDM-Fès), sur l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone ; le C38, par un composé organique nouvellement synthétisé, stearic de diméthyle amide, dans l'acide chlorhydrique molaire. Pour y parvenir, nous nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaire (polarisation potentiodynamique) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique) et la technique gravimétrique (perte de masse). Ces techniques nous ont permis de remonter à l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres lié à la dissolution du métal et d'autres relatifs à l'adsorption de l'inhibiteur étudié à la surface métallique.

La structure de ce mémoire traduit la démarche suivante :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés à des généralités sur l'inhibition de la corrosion et les différentes méthodes d'évaluation du pouvoir inhibiteur de la corrosion que nous avons utilisées dans le présent travail.
- Le troisième chapitre traite la synthèse organique de notre inhibiteur et les propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier au carbone C38 dans HCl 1M. L'étude a concerné : L'influence de la concentration de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion; L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur La Mise en évidence du processus d'adsorption pour apporter des éléments de réponse aux interactions métal-inhibiteur.
- Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude de l'inhibiteur stearic diméthyl amide contre la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1 M.



Chapitre I :

LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR UTILISATION D'INHIBITEURS

INTRODUCTION :

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

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

I. LES INHIBITEURS DE CORROSION :

I.1. Historique :

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires

« protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers....

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].



I.2. Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [3].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par the National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [4].

I.3. Propriétés :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.

D'une manière générale, un inhibiteur doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- x Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier;
- x Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation ;
- x Être efficace à faible concentration ;
- x Être compatible avec les normes de non-toxicité.

I.4. Utilisation des inhibiteurs de corrosion :

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [5]. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- x soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- x soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [6].

I.5. Les classes d'inhibiteurs :

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



- A. Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur,
- B. Mécanismes d'action électrochimique,
- C. Par mécanisme réactionnel,
- D. Par domaine d'application.

I.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur :

I.5.1.1. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [7]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

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

I.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.5.2. Mécanismes d'action électrochimique :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles [8] :

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

Inhibiteurs anodiques : (figure II.1.b)

Les inhibiteurs anodiques causent un déplacement de potentiel de corrosion dans le domaine cathodique (vers le sens positif) en réduisant la surface anodique.

Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion profonde « par piqûre ».

Inhibiteurs cathodique : (figure II.1.a)

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif., voire les deux (figure 1.1).

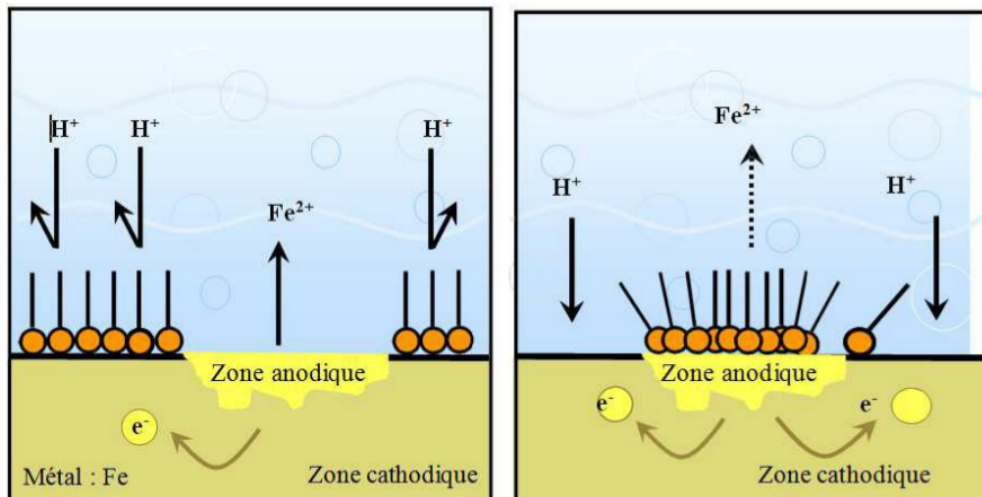


Figure I-1 :Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Inhibiteurs mixte :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion .Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [9].

I.5.3. Mécanisme réactionnel :

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans les quelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs [10] ;

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par:



- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale (adsorption).
- Par ajout des agents qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion (passivation).
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique (précipitation).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

I.5.4. Domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [11] :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannis.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide; intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

I.6. Mécanismes d'action interfaciale

I.6.1. 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 : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

La 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.

I.6.2. 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 d'inhibiteur [12,13,14]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi 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) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.7. Pouvoir protecteur des films formés :

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1.1) :

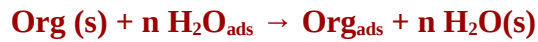
$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{corr} - i_{corr}(inh)}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.



II. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. D'après Bockris [47], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



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

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption.
- ✓ L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

II.1. Facteurs influencent l'adsorption d'inhibiteur :

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II.1.1. Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [48].

Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [49].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Chimisorption :

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

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

II.1.2. Structure moléculaire des inhibiteurs :

On peut trouver un très grand nombre de substances organique comme inhibiteur pour solution acide, c'est le cas des molécules aromatique et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [29]. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), etc....

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [50]. (Figure I.2).

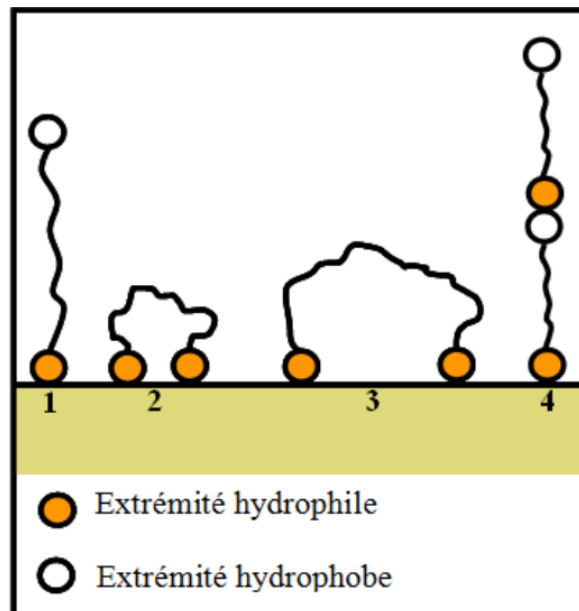


Figure. I-2 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche.



II.1.3. Influence de la densité électronique :

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [51].

II.1.4. Influence de la concentration :

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [52].

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont deux modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1-\theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $(\theta / 1-\theta)$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir [53] :

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$:

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des} \theta$$

A l'équilibre: $k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta$

Selon Langmuir le taux de recouvrement de la surface θ avec $(0 < \theta < 1)$, relié à la concentration de l'inhibiteur C par la relation :

$$\theta / (1-\theta) = K C_{inh}$$

Ce qui donne : $(C_{inh} / \theta) = 1/ K + C_{inh}$

Où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption $K = K_{ads} / K_{des}$.

*Remarque :

Le taux de recouvrement peut être déterminé par :

$$\theta = 1 - \frac{V_{corr}}{V_0} \quad \text{Ou} \quad \theta = 1 - \frac{I_{corr}}{I_0}$$



Isotherme de Temkin :

Cette isotherme suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement moyens de la surface ($0,2 < \theta < 0,8$). Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme, pour des interactions entre particules observées, cet effet peut se superposer à l'hétérogénéité de la surface. D'où, le taux de recouvrement est donné par :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} C_{inh}$$

Avec :

- f est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée
- C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans la solution
- K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads} par la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

- R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue.

II.1.5. Effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu acide. Ajoutons que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner et sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci.

III. LES INHIBITEURS SPÉCIFIQUES AUX MÉTAUX FERREUX

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [15]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.1 :



Tableau I.1 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
amine grasse, polyamines acier	(XC35)	[16]
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)	[17]
alkylamine fer	(99.99%)	[18]
<ul style="list-style-type: none">• acides phosphoniques / amine grasse• ou acides polyacryliques / amine grasse	Acier (4340)	[13]
alkylimidazole	acier (XC38)	[19]
Amines grasses / sels d'acide	acier (XC35)	[20]
carboxylates	acier	[21]
benzoates	fer	[22]
phosphonates	acier	[23]
benzimidazole	acier (XC38)	[24]
acides phosphoniques	acier (XC28)	[14]

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieu neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié pour la suite de ce travail ; intéressons-nous alors plus en détail à leur mode d'action respectif.

III.1. Le rôle des amines :

Les amines primaires, secondaires ou tertiaires sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel. Toutefois, il faut distinguer deux rôles bien distincts de protection effectués par l'amine : une action filmante et une action neutralisante.



III.1.1. Les amines filmantes :

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote N, également présent dans les amides, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe.

Suzuki [25] attribuent à l'amine un rôle d'agent chélatant (agent comportant plusieurs atomes donneurs arrangés) formant une couche épaisse et non adhérente à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous. Pour Tsuji [18], dans les solutions acides, les alkylamines comme les alkanethiols sont fortement chimisorbés à la surface métallique en partageant leurs électrons entre l'azote et les atomes de fer. Il en résulte alors une très bonne inhibition à la surface du métal en milieu acide.

Or, il n'en est pas de même dans les milieux neutres aérés. L'inhibition à la surface même du matériau est quasi inexistante, par contre, l'alkylamine (classé comme base forte) s'adsorbera préférentiellement aux oxydes et hydroxydes ferreux et ferriques (acides forts), résultant justement de la mauvaise protection du métal. Tsuji et al. supposent que la couche ainsi adsorbée est bien plus protectrice contre la corrosion du fer dans une solution aqueuse contenant des molécules d'oxygène.

III.1.2. Les amines neutralisantes

Les amines neutralisantes ou d'alcalinisation du milieu sont destinées à réagir chimiquement avec les espèces acides pour les neutraliser. Ces propriétés tendent à être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive : en milieu neutre, à température ordinaire, le déplacement du pH amène le métal dans une zone où la corrosion est ralentie. Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte.

D'un point de vue appliqué, les éthanolamines sont souvent utilisées soit pour neutraliser les composants acides dans les lubrifiants, soit pour fournir l'alcalinité requise pour protéger contre l'oxydation des métaux (des métaux ferreux ne doivent pas s'oxyder dans des conditions alcalines).

Les amines neutralisantes sont ainsi caractérisées par :

- leur basicité,
- leur capacité de neutralisation du milieu,
- leur coefficient de partage,
- leur stabilité thermique : ces produits de nature organique sont généralement fragiles et peuvent être dégradés par une température excessive ; cette stabilité thermique permet de déterminer la température maximale d'utilisation des amines.



De par leur multifonctionnalité combinant des propriétés de bases faibles à des propriétés d'adsorption, les amines sont considérées comme un groupement fonctionnel très efficace face à la corrosion des métaux ferreux. Dans certains cas, leurs rendements d'inhibition peuvent être améliorés lorsqu'elles sont combinées à d'autres types de molécules, et dans de nombreux cas aux acides carboxyliques.

III.2. Le rôle des acides carboxyliques : un effet complexant

Les travaux de Suzuki [25] ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique constituant l'inhibiteur. L'acide carboxylique réagit avec les ions fer III pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le groupement carboxylique intervient sur le processus anodique, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier.

Alexander et al. [26] ont également focalisé leur étude sur le rôle de l'acide carboxylique et de ses dérivés dans l'inhibiteur. Ils ont observé une concentration plus importante de l'acide aux endroits les moins recouverts par le film inhibiteur sur la surface métallique; l'acide se placerait préférentiellement dans les défauts du film.

IV. PROTECTION CONTRE LA CORROSION :

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [27].

IV.1. Protection par revêtements :

IV.1.1. Protection par revêtement métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques, On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques [28] :

Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).

Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

➤ Les revêtements cathodiques :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.



En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

➤ **Les revêtements anodiques :**

Le métal protecteur est moins noble que le métal protégé. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente.

Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

IV.1.2. Revêtement inorganiques non métallique :

Les revêtements inorganiques non métalliques sont deux types [18] :

- 1) Les couches de conversion : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- ◆ L'anodisation,
- ◆ La phosphatation,
- ◆ La sulfuration.

- 2) Les couches étrangères au substrat: Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

Ceux plus nobles que le substrat,

- ◆ Les émaux,
- ◆ Les ciments,
- ◆ Les céramiques réfractaires.

IV.1.3. Revêtement organique :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [30] :

- Les peintures et vernis.
- les bitumes.
- Les revêtements polymériques.

IV.2. Protection par inhibitions :

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



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

V. FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION :

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (Température, convection, irradiation, etc.),
- Sollicitation mécaniques (Contraintes, chocs, frottements, etc.).

V.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 les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [31].

V.2. 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, donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [32].

V.3. Effet de la structure du matériau :

La structure du matériau joue un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération la composition de l'alliage, la forme, les défauts de fabrication, l'état de la surface... [33].

V.4. Effet de salinité :

La présence des ions chlorures en solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée [34].

VI. CONCLUSION :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [35].



Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

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

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.



Chapitre II : **MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA CORROSION**

I. INTRODUCTION :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Le but de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales, utilisées pour étudier le phénomène de corrosion d'un acier doux :

- Méthodes directes.
- Méthodes indirectes ou bien électrochimiques.

II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE :

Parmi Les méthodes directes utilisées pour l'estimation de la corrosion, la méthodes plus anciennes utilisées pour déterminer le taux de corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur. Elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Δm : La perte de masse en mg.

S : La surface exposée en cm^2 .

t : Le temps d'exposition dans la solution en heure.

W_{corr} : exprimée en $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$.

II.1. Efficacité inhibitrice :

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} (100)$$



W : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

W_{inh} : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

II.2. Avantages et inconvénients

- ✓ **La gravimétrie est la méthode la plus utilisée car elle:**
 - contient matériels simples (balance de précision à 0.1mg)
 - est facile à mettre en œuvre.
 - ne nécessite pas plusieurs hypothèses.

- ✓ **Mais elle contient aussi des inconvénients :**
 - La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne.
 - L'adhérence des produits de corrosion nécessite un décapage qui peut provoquer une attaque du métal.

III. Méthodes électrochimiques :

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

- ★ **Méthodes stationnaires.**
- ★ **Méthodes transitoires.**

III.1. Méthode électrochimique stationnaire :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [29].

III.1.1. Courbes de polarisation (I-E) :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre. [36,37].

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure II.1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

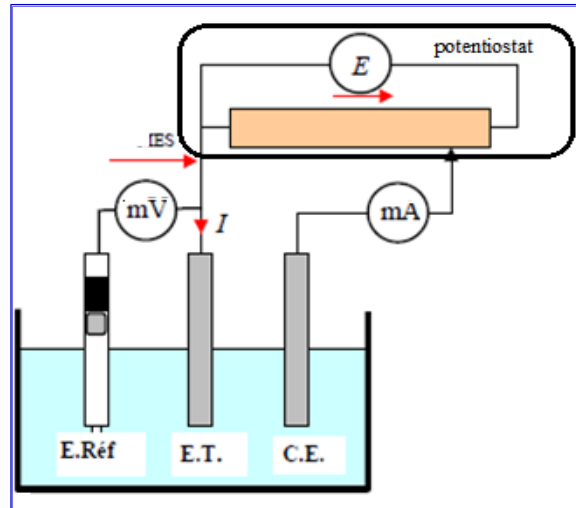


Figure. II-1. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

Avec :

- ET** : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.
- ER** : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.
- CE** : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

Remarque :

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, on atteint une valeur E_{eq} qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.

- Si $E > E_{eq}$: favorise une réaction d'oxydation.
- Si $E < E_{eq}$: favorise une réaction de réduction.

Cette méthode présente un certain nombre de limitations [38]:

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

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- a. Cinétique d'activation pure.
- b. Cinétique de diffusion pure.
- c. Cinétique mixte (activation + diffusion).

III.1.2. Types de cinétique du processus de corrosion:

a. Cinétique d'activation pure :

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{\text{corr}}$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer [39] :

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right)$$

où:

i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique;

i_{corr} : le courant de corrosion;

α et β : coefficient de transfert anodique et cathodique respectivement, avec $0 < \alpha < 1$ et $\alpha + \beta = 1$;

F: constant de Faraday;

R: constant des gaz parfaits;

T: température absolue;

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) ($|\eta| > 100$ mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable. Ceci est illustré par la figure II.3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

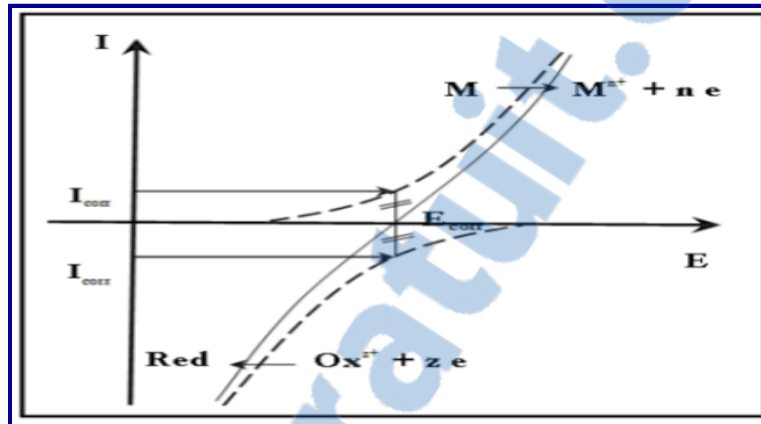


Figure. II-2 : Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés: courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\eta = a + b \log(i)$$

- dans le cas où la polarisation anodique les constantes de Tafel a et b s'écrivent comme suit :

$$a = \frac{-2,3 RT}{\alpha nF} \log(i) \quad \text{et} \quad b = \frac{2,3 RT}{\alpha nF}$$

- dans le cas où la polarisation cathodique les constantes de Tafel a et b s'écrivent comme suit :

$$a = \frac{2,3 RT}{\beta nF} \log(i) \quad \text{et} \quad b = \frac{-2,3 RT}{\beta nF}$$

L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure II.3).

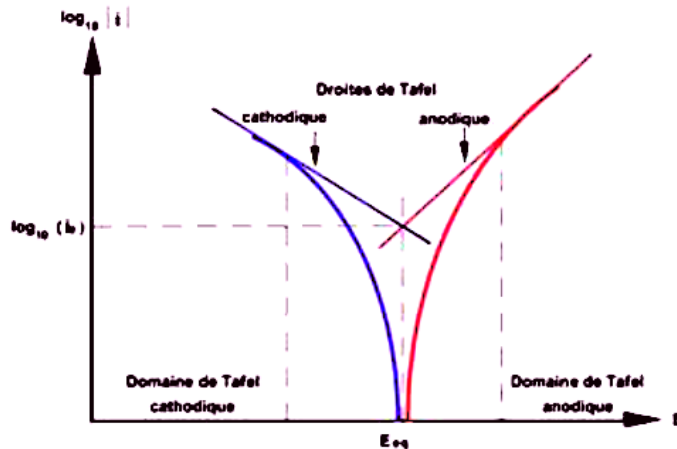


Figure. II-3 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre

b. cinétique de diffusion pure :

Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion.

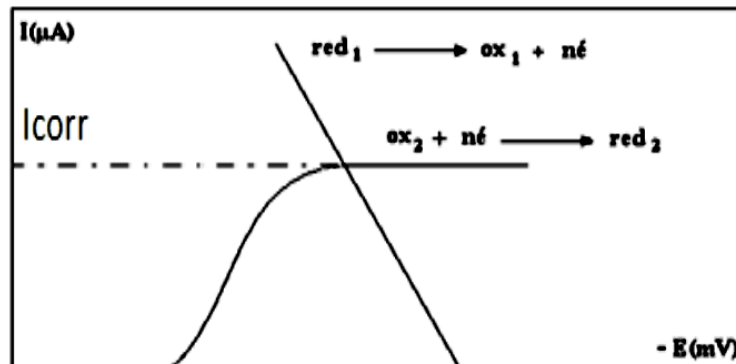


Figure. II-4 : La courbe $I=f(-E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure.

c. Cinétique mixte (activation + diffusion).

Vérfié quand la réaction qui se produit l'interface électrode/électrolyte est limitée par un transfert de charge et de matière.

Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I_L} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I}$$



où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I' le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

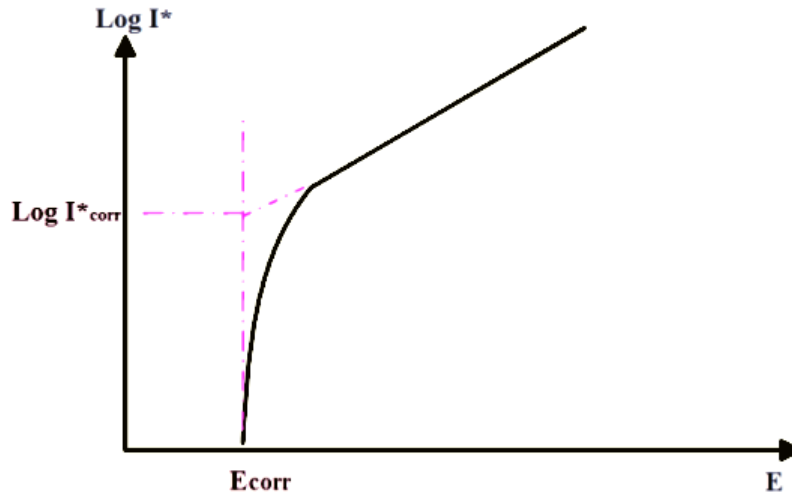


Figure. II-5 : La courbe $I=f(E)$ caractéristique d'une cinétique mixte.

Cependant le principe de la méthode électrochimique stationnaire repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Ces méthodes électrochimiques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.2.Méthode transitoire: La spectroscopie d'impédance électrochimique:

III.2.1. Principe de la technique :

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion. Actuellement, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est fréquemment évaluée au moyen de la technique d'impédance [40].

Cette méthode d'analyse consiste à imposer une perturbation sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale.

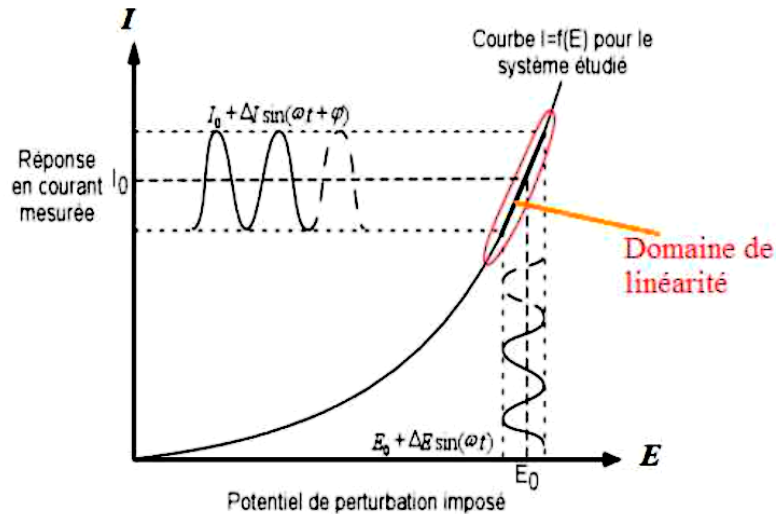


Figure. II-6 : Application d'une perturbation en tension $E(t)$ et obtention d'une réponse en $I(t)$.

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

$|\Delta E|$ désignant l'amplitude maximale de la perturbation.

ω (pulsation) = $2\pi f$ avec f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue et qui se trouve surimpose au courant continu de polarisation, avec un déphasage \varnothing entre ΔE et ΔI est donné par l'équation :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varnothing)$$

III.2.2. Expression analytique de l'impédance électrochimique :

L'impédance est: $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ qui peut se mettre sous la forme: $Z = R - jG$ tel que R est la partie réelle et G la partie imaginaire.

Considérons une réaction d'ordre p dans le sens d'oxydation: $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + ne^-$

L'expression de l'intensité du courant en un point peut s'exprimer de façon générale par [36] :

$$I = n.F.K.C^p \cdot \exp(bE)$$

Avec :

I : intensité du courant d'oxydation,



n : nombre d'électrons mis en jeu,
F : constante de Faraday (96500 C),
K : constante de vitesse de la réaction,
C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,
b : coefficient de Tafel,
E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Lors de l'utilisation de S.I.E, la perturbation E est de faible amplitude, dans ce cas la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Tylor limité au premier ordre, L'intensité dépend de la concentration de l'espèce active et du potentiel V : $I = f(C, V)$, en différenciant on obtient:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_V \Delta C + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_C \Delta V, \text{ donc : } Z = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I}\right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_V} - \frac{\Delta C}{\Delta I} \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_V$$

Soit encore :

$$Z = \frac{1}{nFKbC^p e^{bV}} - \frac{p}{bC} \frac{\Delta C}{\Delta I}$$

(I) (II)

Le terme (I) est indépendant de la fréquence, il est assimilable à une résistance R_t correspondant au transfert de charge qui est indépendant de la fréquence de perturbation et correspond au transfert de la charge à l'interface.

Le terme (II) représente la relaxation de la concentration à l'intérieur de la couche de diffusion (dépend de la fréquence) : c'est l'impédance de diffusion Z_D .

$R_t + Z_D =$ Impédance faradique Z_F , elle traduit le courant de conduction.

La double couche caractérisée par sa capacité C_{dc} traduit l'existence d'un courant de déplacement.

Le circuit est alors équivalent à : $(Z_F // C_{dc})$ en série avec la résistance R_e .

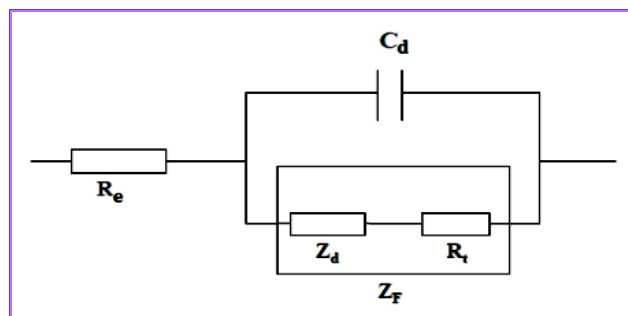


Figure. II-6 : Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique.

Les mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées dans la gamme de fréquence 100Khz à 10mHz, en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdal de 10mV. L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega)$$

La représentation graphique de cette équation est obtenue en traçant la partie imaginaire $Z_{Im}(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ et se comporte pour une réaction contrôlée par le type de processus qui régit :

- Transfert de charge ou cinétique d'activation pure.
- Transfert de charge et de matière ou mixte.

III.2.3. Formes de diagramme d'impédance :

✓ 1 er Cas : cinétique de transfert de charge pure :

Le circuit équivalent est constitué d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_{dc} et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

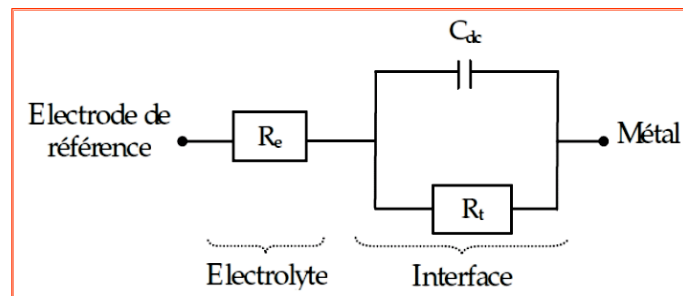


Figure. II-7 : Circuit électrique équivalent pour transfert de charge pure.

Dans ce cas Z_D tend vers 0 et l'impédance du circuit s'exprime de la façon suivante :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1 + jR_t C_{dc} \omega} \quad \text{dont la partie réelle est : } R = R_e + \frac{R_t}{1 + (R_t C_{dc} \omega)^2}$$

$$\text{et la partie imaginaire est: } G = \frac{R_t^2 C_{dc} \omega}{1 + (R_t C_{dc} \omega)^2}$$

En éliminant ω entre R et G on obtient L'équation d'un cercle : $\left(R - R_e - \frac{R_t}{2} \right)^2 + G^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2$

de rayon $\frac{R_t}{2}$ et de centre $(R_e + \frac{R_t}{2}, 0)$

En traçant: $-jG=f(R)$ on obtient un diagramme d'impédance dans la représentation de Nyquist tout en faisant varier ω de $0 \rightarrow \infty$ ($\omega=2\pi f$).

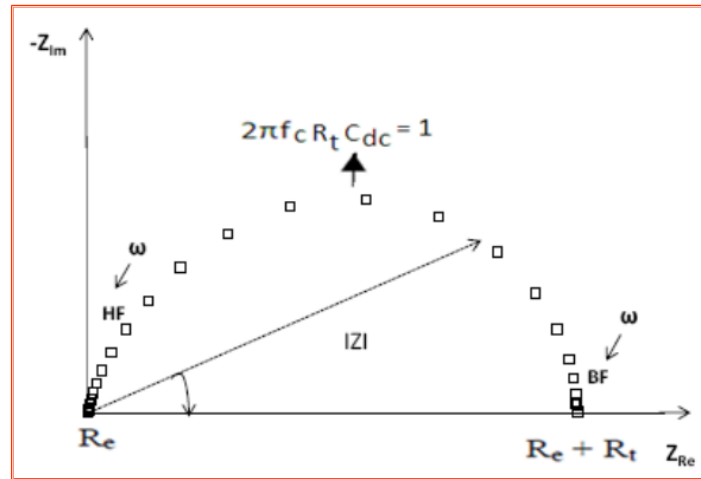


Figure. II-8 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une cinétique d'activation pure

✓ 2^{ème} Cas : cinétique de transfert de charge et de matière « mixte » :

Le circuit électrique équivalent dans ce cas contient une résistance électrolytique, capacité de double couche et une résistance faradique (diffusion/transfert de charge).

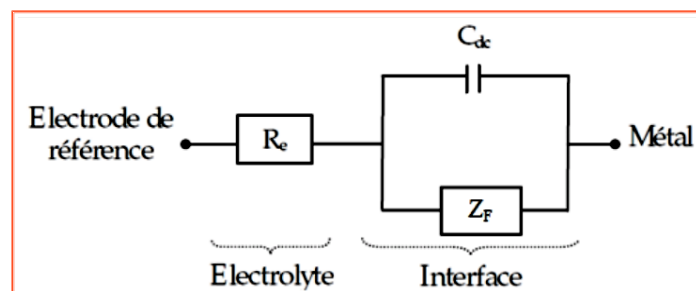


Figure. II-9 : Circuit électrique équivalent au cinétique mixte

L'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences [41.42].

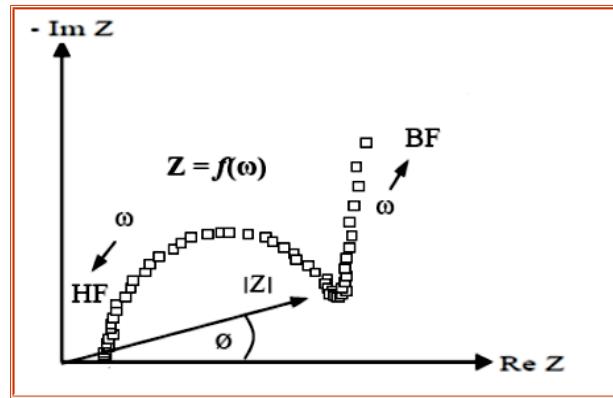


Figure. II-10 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une cinétique mixte

Pour les basses fréquences, Warbourg a établi l'expression suivante pour l'impédance de diffusion :

$$Z_D = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad \text{En éliminant la pulsation } \omega \text{ entre la partie réelle : } [R(\omega) = R_e + R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}]$$

et la partie imaginaire : $[G(\omega) = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_{dc}]$

de l'impédance équivalente du circuit qui modélise l'interface électrode-solution on obtient:

$$G(\omega) = R(\omega) + 2\sigma^2 C_{dc} - R_e - R_t$$

✓ 3^{ème} Cas : Diffusion pure :

Dans ce cas le circuit électrique équivalent ne contient pas l'impédance de transfert de charge puisqu'il est une cinétique de diffusion seulement et par conséquent le diagramme d'impédance est une demi-droite de la pente de 45° qui coupe l'axe des réels en R_e .

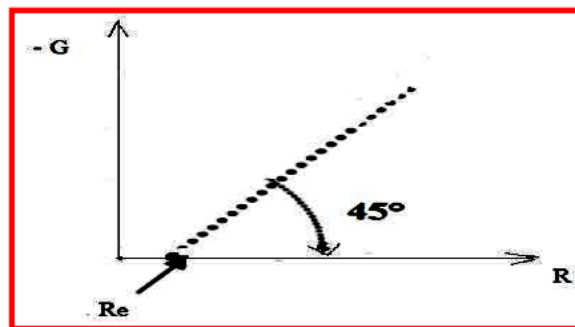


Figure. II-11 : Diagramme d'impédance dans le cas d'une diffusion pure.

III.2.4. Application de la SIE aux études sur les inhibiteurs de corrosion:

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit.

Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption.

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

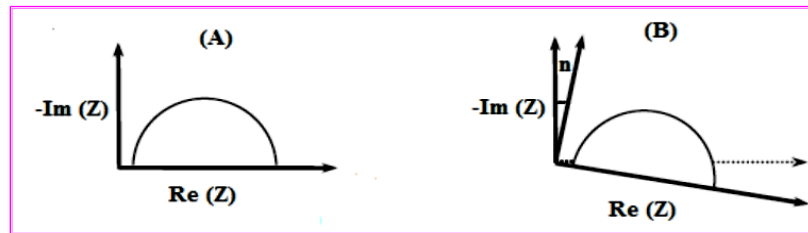


Figure. II-12 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (A) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (B) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage est attribué dans la majorité des travaux à une dispersion de la fréquence. Cette dispersion de la fréquence est due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [43.44] comme il est décrit la figure suivante :

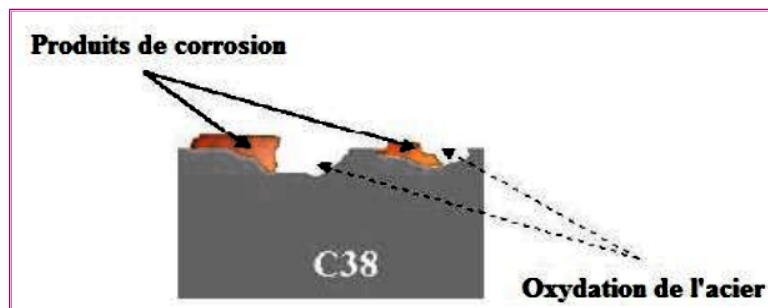


Figure. II-13: Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

C'est par un élément à phase constante CPE (A) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient (compris entre 0 et 1). L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha}$$

Où C est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), α le coefficient vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dc} = (C \cdot R_t^{1-\alpha})^{1/\alpha}$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} .

III.2.5. Influence de l'adsorption sur le diagramme d'impédance :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences. La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences. [45].

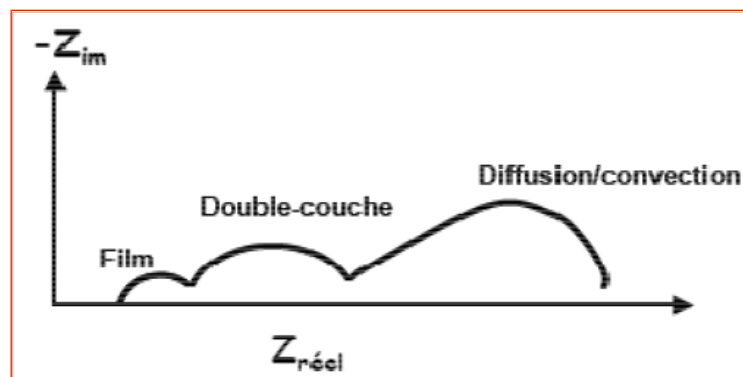


Figure. II-14: Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.



IV. CONCLUSION :

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

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution.

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables commère transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux mais L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [46].



Chapitre III :

RÉSULTATS ET DUSCUSSION

ce chapitre est réparti en deux grandes parties l'une de la synthèse organique du composé diméthylamide stéarique (9-Octadecenamide, N,N-dimethyl-) qui est préparé à l'aide d'une réaction d'amidation par diméthylamine et l'acide stéarique. L'autre partie s'intéresse généralement à l'étude gravimétrique du composé synthétisé.

I. INTRODUCTION :

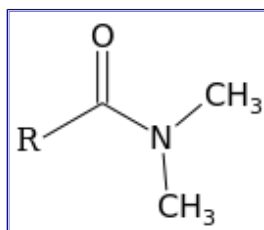
La corrosion cause de considérables dégâts pour les sociétés industrielles, ce qui constitue une charge financière par le remplacement des pièces corrodées et l'arrêt de la production. De ce fait, différentes méthodes de protection ont été utilisées pour lutter contre ce phénomène. Parmi ces méthodes, on cite l'adjonction des inhibiteurs minéraux ou organiques, qui ajoutés en faible quantité au milieu corrosif peuvent retarder efficacement la corrosion du métal considéré.

Les composés organiques ont connu une large application dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux. Ceci, nous a incité à synthétiser de nouvelles molécules à base de l'acide stéarique, susceptible de présenter des propriétés inhibitrices sur l'interface du Fer en milieu HCl (1M).

II. Synthèse organique :

II.1. Structure de la molécule :

Les composés contenant des atomes d'azotes, sont les plus utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du fer et des aciers.



avec : $R = \text{CH}_3(-\text{CH}_2-)_{16}$

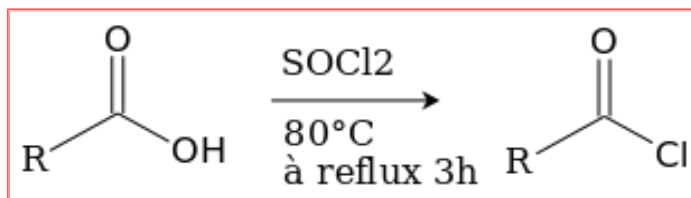
II.2. Mode opératoire :

Nous nous sommes intéressés dans ce présent travail, à l'action de diméthylamine sur l'acide stéarique dans dichlorométhane comme solvant et triméthylamine comme base, qui conduit selon nos conditions opératoires au diméthylamide stéarique.



II.2.1. Chloration d'acide stéarique :

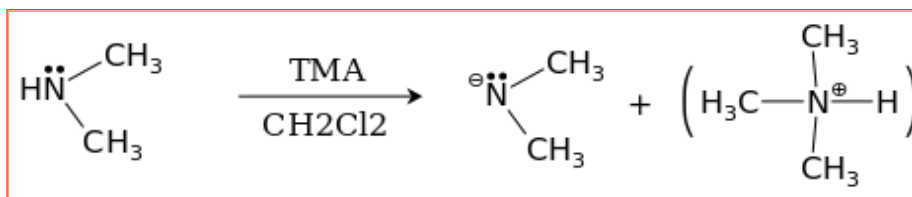
La condensation de 10 mmole (2,86 g) de l'acide stéarique avec 14,3 mmole (2 g) de chlorure de thionyle, sous chauffage à reflux pendant 3h à 80°C conduit au chlorure d'acide stéarique après évaporation du mélange réactionnel, selon le processus suivant :



II.2.2. Préparation des réactifs :

➤ solution 1

On fait dissoudre une solution de 9,47 mmol (0,43 g) de diméthylamine (DMA) et 18,78 mmol (1,11 g) de triméthylamine (TMA) dans dichlorométhane comme solvant ; le produit TMA considérée comme une base qui arrache le proton de DMA et conduit au nucléophile tel que la réaction suivante :

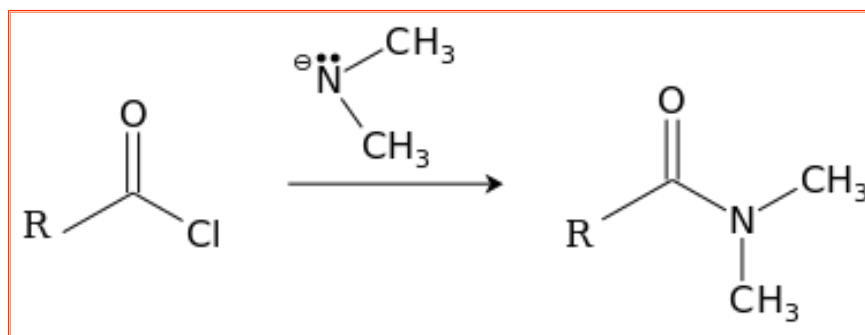


➤ solution 2

Cette solution est préparée à l'aide d'une dissolution de 9,82 mmol (3 g) de chlorure d'acide déjà synthétisé dans dichlorométhane.

II.2.3. Formation de l'inhibiteur:

Avant de mélanger les deux solutions on prend comme précaution de travailler sous la hotte et à 0°C puisque la réaction est bien exothermique, tous on suit la réaction à l'aide de chromatographie par couche mince. Après 2h sous l'agitation on solubilise notre produit par dichlorométhane à chaud et on observe la formation de quelques cristaux. Finalement on laisse recristalliser et il est pris d'une étude électrochimique.



III. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION AVEC L'INHIBITEUR SYNTHÉTISÉ :

III.1. Matériau utilisé :

Le matériau étudié est l'acier au Carbone C38 dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.1:

Tableau. III-1 : Composition chimique de l'acier C38

Eléments	Fe	Si	C	Mn	S	P	Al
Teneur (%)	99,12	0,38	0,21	0,05	0,05	0,09	0,01

Les teneurs en élément normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, Mo, Ni, Al, Cu et W sont relativement faibles (<5%).

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage avec un papier abrasif d'un granulométrie de plus en plus fines de 80 à 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée et dégraissés par l'acétone et séchés à l'air pulsé.

III.2. Milieu électrolytique :

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M) obtenue par dilution avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

III.3. Inhibiteurs testés :

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est un composé organique à base d'acide stéarique. Dans le cadre de cette étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentration comprise entre 10⁻⁶ M et 10⁻³ M en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M).

III.4. L'étude gravimétrique :

III.4.1. Influence de la concentration en inhibiteur :

Dispositif expérimental :

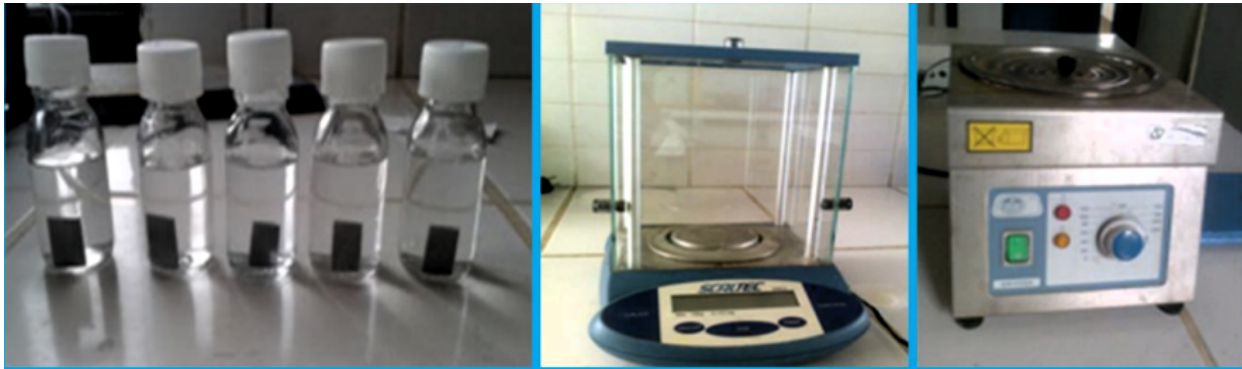
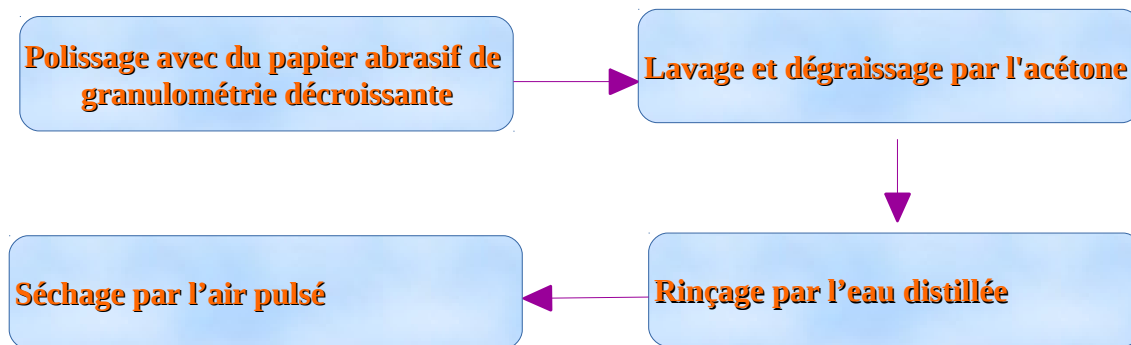


Figure. III-2 : Appareillage utilisé à l'étude gravimétrique

L'appareillage utilisé à l'étude gravimétrique est constitué de :

- Flacons en verre.
- Papiers abrasifs de granulométrie varie de 80 à 1200 sert pour le polissage des substrats.
- Une balance de précision.
- Un bain thermostat pour maintien l'électrolyte à la température désirée.

La procédure expérimentale suivie est décrit par le schéma suivant :



Étude gravimétrique :

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6 heures d'immersion, à température ambiante.



Tableau. III-2 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations de composé étudié en milieu acide chlorhydrique 1M.

Milieu	Concentration (mol/l)	W_{corr} ($\text{mg.cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Efficacité (%)
HCl 1M	00	0,6521	
DMAS+HCl	10^{-3}	0,9172	-46,6
	10^{-4}	0,5730	12,1
	10^{-5}	0,0570	90,9
	10^{-6}	0,3278	49,7

A partir des résultats obtenus dans le tableau III. 2 nous avons constaté :

- L'efficacité inhibitrice à une valeur remarquable seulement à la concentration 10^{-5} a une efficacité de 90,9 % ce qui montre que l'inhibiteur a une effet importante sur le substrat, et par conséquent l'adsorption de ce inhibiteur sur la surface métallique peut être attribuée à la fonction amide qui fournissent leurs paires électroniques au métal en présence des sites actifs à la surface métallique.
- Autre valeur anormale à la concentration 10^{-3} , cela montre que notre inhibiteur considéré comme accélérateur de corrosion à cette concentration.

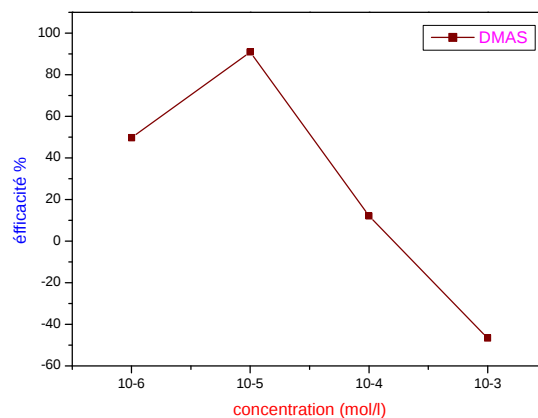


Figure .III-3 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en Inhibiteur



III.4.2. Effet de température :

La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [31]. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [54].

Afin d'étudier le mécanisme d'inhibition de l'inhibiteur testé, nous avons examiné l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice dans un intervalle de température de 30°C, 40°C et 50°C, Nous avons pris dans cette étude juste la concentration optimale 10^{-5} mol/l pour l'inhibiteur.

Tableau. III-3 : Valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}) et d'efficacité inhibitrice (E_{inh}), en fonction de la température à la concentration optimale (10^{-5} M) en inhibiteur.

Température (k)	Concentration (mol/l)	Inhibiteur	
		W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	E_{inh} %
303	Témoin	1,2181	85,7
	10^{-5}	0,1742	
313	Témoin	1,7963	77,5
	10^{-5}	0,4047	
323	Témoin	2,773	45,2
	10^{-5}	1,5196	

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- la vitesse de corrosion dans la solution HCl 1M seul présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température en présence de l'inhibiteur est largement plus faible que dans le cas du témoin.

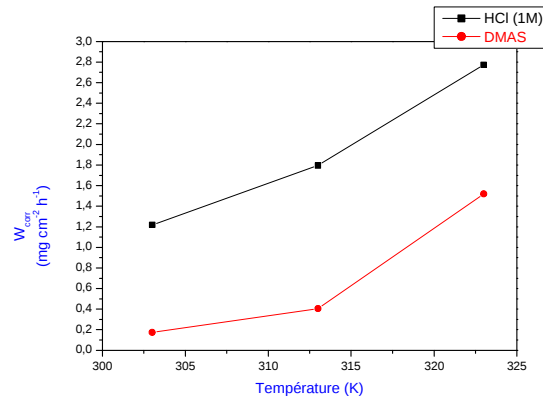


Figure.III-4 :Variation de W_{corr} avec la température en absence et en présence de l'inhibiteur à la concentration 10^{-5} M

III.4.3. Paramètres thermodynamiques d'activation :

✓ Energie d'activation :

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Rhadovici [49] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison, Il distingue :

Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{\text{inh}} > E_a$: qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles), Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{\text{inh}} < E_a$: Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température, Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes). les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces [50].

Les inhibiteurs pour lesquels $E = E_a^{\text{inh}}$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Les figures suivantes illustrent la variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Ces courbes $\ln(W_{\text{corr}}) = f(1000/T)$ suivent la loi d'Arrhénius :

$$W_{\text{corr}} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$



E_a : l'énergie d'activation
 A : constante (facteur pré-exponentiel)
 R : la constante des gaz Parfait
 T : la température absolue
 W_{corr} : la vitesse de corrosion

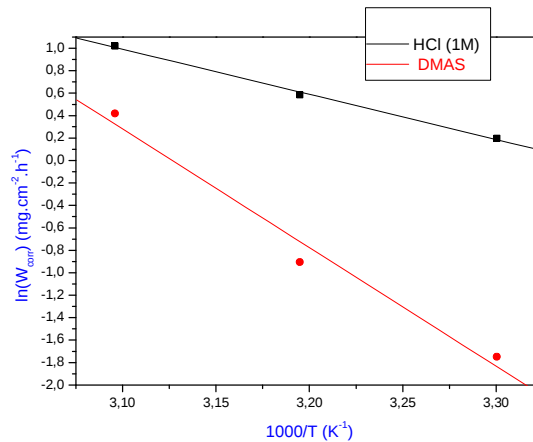


Figure.III-5 : Droites d'Arrhénus de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur DMSA.

Les valeurs des énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel sont regroupé dans le tableau III.4.

Tableau.III-4 : Les valeurs de facteur pré-exponentiel et d'énergies d'activations de dissolutions de l'acier dans HCl 1M seul et en présence des inhibiteur DMSA à la concentration 10^{-5} M

inhibiteur	Energie d'activation (KJ/mol)	Facteur pré-exponentielle (mg cm ⁻² h ⁻¹)
HCl (1M)	33,4614	7.10^6
DMSA	87,9474	$2,26.10^{14}$

Ce résultat montrent que :

L'énergie d'activation obtenue en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle obtenue dans le cas de l'acide seul, donc on peut suggérer que ces composés s'adsorbent à la surface du métal en formant des liaisons physiques, électrostatiques.



✓ Enthalpie et Entropie d'activation :

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [47].

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

Où

h : la constante de Plank

N : le nombre d'Avogadro

ΔH^* : l'enthalpie d'activation

ΔS^* : l'entropie d'activation

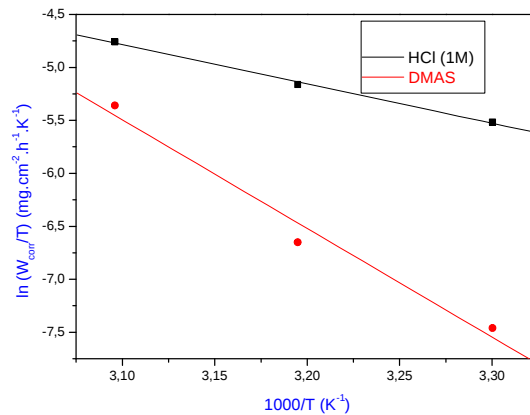


Figure.III-6 : Variation de $\ln(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ à la concentration 10^{-5} M en inhibiteur DMSA.

La variation de $\ln(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H^*/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S^*/R)$.

Tableau. III-5 : Les valeurs des enthalpies d'activation ΔH^* et des entropies d'activation ΔS^*

inhibiteur	ΔH^* (KJ/mol)	ΔS^* (KJ/mol K)
HCl (1M)	30,86	-153,63
DMSA	85,35	9,27



- Les signes positifs des enthalpies ΔH^* reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- La variation des valeurs de l'entropie ΔS^* de **-153,63 KJ/mol K** en absence d'inhibiteur à **9,27 KJ/mol K** indiquent la décroissance de désordre du système.

✓ Isotherme d'adsorption :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption, Cette dernière est décrite par deux principaux types : physisorption et la chimisorption.

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'inhibiteur en solution pour une température donnée peuvent être décrites par des isothermes d'adsorptions.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, le plus répandu, celle de Langmuir, Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorptions et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée ; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement, l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ . ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites.

Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh}$$

où K désigne la constante d'équilibre du processus d'adsorption-désorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution, cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

Avec θ est le taux de recouvrement de la surface, il est exprimé par le rapport :

$$\theta = \frac{E}{100}$$



Tableau. III-6: valeur obtenu de taux de recouvrement et facteur de l'inhibiteur à 25°C.

Concentration en Inhibiteur (mol/l)	Taux de recouvrement : θ	C_{inh}/θ
10^{-3}	-0,466	$-2,15.10^{-3}$
10^{-4}	0,121	$0,83.10^{-3}$
10^{-5}	0,908	$1,10.10^{-5}$
10^{-6}	0,497	$2,01.10^{-6}$

L'allure de la courbe : $C_{inh}/\theta=f(C_{inh})$ est obtenue en utilisant les valeurs du tableau III. 7. Le tracé de la variation C_{inh}/θ en fonction de la concentration pour l'inhibiteur DMAS à 25°C pendant 6h est donné par le figure suivante:

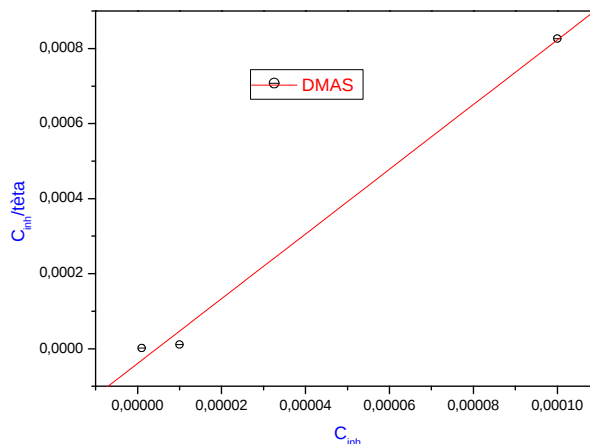


Figure.III-7 : Isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M à différentes températures en présence de l'inhibiteurs DMAS.

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire, cela montre que l'adsorption sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéisse à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



- le coefficient de corrélation linéaire (R^2) est proche de 1.
- La valeur de la constante d'équilibre (K) a été calculée, K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Ce qui permet de déterminer ΔG_{ads} : $\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln (55,5K)$
la valeur de l'enthalpie libre d'adsorption de l'inhibiteur pendant 6h est dans le tableau suivant :

Tableau III.7. La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption de l'inhibiteur pendant 6h.

Inhibiteur	Température(K)	R^2	K_{ads}	ΔG_{ads} (KJ/mol)
DMAS	298	0,995	$2,55 \cdot 10^4$	-35,12

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 (physisorption) alors que celles proches de -40 KJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [31].

Dans notre cas la valeurs de ΔG_{ads} obtenue est au voisinage de -40 KJ/mol ce qui permettent de dire que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone C38 par un composé organique contenant d'une fonction amide synthétisé par condensation d'acide stéarique et diméthylamine dans un milieu acide chlorhydrique molaire et conduit au 9-Octadecenamide, N,N-diméthyl-. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse « gravimétrie » en jouant sur la température et la concentration et seulement sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques. Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'addition de composé étudié provoque une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à 10^{-5} M . L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 90,9 % à la concentration 10^{-5} M .
- Ce inhibiteur agissent par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir.
- Les différents paramètres thermodynamiques calculés, indiquent que l'inhibiteur présent une double adsorption physisorption et chimisorption.



RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] WALDRIP H.E. Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 1948, vol. 4, pp. 611-618.
- [2] HAMNER NORMAN. E. Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 1973,p.28-41.
- [3] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [4] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp. 79-80.
- [5] E.W. Flick, Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide (2 nd Edition), Noyes NP (1993).
- [6] E. LUMINITA DIN – ŞTIRBU Thèse Comportement A La Corrosion Des Alliages D'aluminium Utilises Dans L'industrie Automobile Pour La Fabrication De Radiateur De Chauffage.
- [7] FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G.,MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266.
- [8] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [9] D. LANDOLT. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [10] A.JAYARMAN, Corrosion Inhibitions in hydrocarbon systems,corrosion96,paper 221 NACE international, Houston,TX,1996.
- [11] F. BENTISS Thèse Synthèses Et Etudes Physicochimiques Des Inhibiteurs Organiques De Corrosion En Milieu Acide.
- [12] LORBEER P., LORENZ W.J. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. Electrochimica Acta, 1980, vol. 25, pp. 375-381.
- [13] MANSFELD F., KENDIG M.W., LORENZ W. J. Inhibition in Neutral, Aerated Media. Journal of Electrochemical Society, 1985, vol 32, pp. 290-296.
- [14] KARMAN F. H., FELHOSI I., KALMAN E., CSERNY I., KOVER L. The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. Electrochimica Acta, 1998, vol. 43, pp. 69-75.
- [15] ASSOULI B. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, 164 p. N°:02ISAL0103.
- [16] DUPRAT M., DABOSI F., MORAN F., ROCHER S. Inhibition of corrosion of a carbon steel by the aliphatic fatty polyamines in association with organic phosphorous compounds in 3% sodium chloride solutions. Corrosion-Nace, 1981, vol. 37, pp. 262-266.



- [17] TO X.H., PEBERE N., PELAPRAT N., BOUTEVIN B., HERVAUD Y. A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, pp. 1925-1934.
- [18] TSUJI N., NOZAWA K. Ultrathin protective films prepared by modification of an N,N dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron. *Corrosion Science*, 2000, vol. 42, pp.1523-1538.
- [19] SHRIRI A., ETMAN. M., DABOSI F. Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% NaCl by alkylimidazoles. *Electrochimica Acta*, 1996, vol. 41, pp. 429-437.
- [20] OCHOA N., BARIL G., MORAN F., PEBERE N. Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, vol. 32, pp. 497-504.
- [21] MERCIER A.D. In : Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (ITALIE), 1980, p. 553.
- [22] TURGOOSE S. In : Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (ITALIE), 1985, p. 1041.
- [23] SHIM S. H., JOHNSON D.A., MORIARTY B.E. Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems. In : NACE Corrosion'88 Meeting, March 21-25, 1988, Saint-Louis, Missouri (USA).
- [24] LOPEZ D. A., SCHREINER W. H., DE SANCHEZ S. R., SIMISON S. N. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 207, pp. 69-85.
- [25] SUZUKI T., NISHIHARA H., ARAMAKI K. The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M Na₂SO₄ solution. *Corrosion Science*, 1996, vol. 38, pp. 1223-1234.
- [26] ALEXANDER M.R., BEAMSON G., BLOMFIELD C.J. Interaction of carboxylic acids with the oxyhydroxide surface of aluminium : poly(acrylic acid), acetic acid and propionic acid on pseudoboehmite. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001, vol.121, pp. 19-32.
- [27] A. Fiala Thèse Syntheses Et Caracterisations De Nouvelles Molecules Contenant Du S Et N, Etudes De Leur Effet Inhibiteur Sur La Corrosion Des Metaux De Transition.
- [28] Cours Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion V : Protection et Lutte contre la Corrosion.
- [29] H. EL BAKOURI Etude De L'inhibition De La Corrosion De L'acier Doux Au Carbone En Milieu Acide Orthophosphorique Par Un Antibiotique Organique.
- [30] D. Landolt. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne, 1993.
- [31] P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207 the meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [32] R.D. KANE, S. SRINIVASAN, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX,



- [33] C. FIAUD, C. LEMAITRE , N. PEBERE, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [34] H.GERISHER,H.RICKERT,Z.Metallkunde,46,681 (1955).
- [35] BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.
- [36] O. HOUARI BOUMEDIENE thèse Synthèse Des Composés Organiques Azotés Et Leur Utilisation En Tant Qu'inhibiteurs De La Corrosion D'un Acier Doux En Milieu Hcl.
- [37] Christian. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).
- [38] L. JAUBERT Thèse Etude De La Corrosion Uniforme D'aciers Non Alliés Et Inoxydables : Utilisation Conjointe De L'émission Acoustique Et Des Techniques Electrochimiques.
- [39] Cour d'électrochimie. M. TALEB ; 2014/2015.
- [40] M.FAUSTIN Thèse Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M.
- [41] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddami, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 761.
- [42] K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, Brit. Corros. J., 15 (1980) 20.
- [43] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta, 46(2001) 3619.
- [44] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Electrochim. Acta, 48 (2003) 845.
- [45] K. Hladky,L.M.Callow et J.L.Dawson,BrCorros.J., 15(1),20 (1980)
- [46] M. MEKKIDAOUADJI. Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion. Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie Et Environnement,IAP (2004)
- [47] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.
- [48] J.G.N. Thomas, Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [49] LI. Antropov, First International Congress on Metal/lie Corrosion, Butterworths London, 147 (1962).
- [50] D.C. locher, Materials Performance, 15, 33 (1976).
- [51] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [52] M. Benabdellah, R. Touzani et al, Materials Chemistry and Physics, 105(2007).
- [53] Y. Abboud, A. Abourriche et al, Materials Chemistry and Physics, 105 (2007).
- [54] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Corrosion Science, 47 (2005) 2915.
- [55] S. Ghareba, S. Omanovic, Corros. Sci., 52 (2010) 2104.
- [56] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, Langmuir, 12 (1996) 2083.