ABRÉVIATIONS

Cdc: Capacité de la double couche

CEE : Circuit électrique équivalent.

Cinh: concentration de l'inhibiteur

ECS : Electrode au Calomel Saturé.

Ecorr: Potentiel de corrosion.

Icorr: Densité de courant de corrosion.

Rt : résistance de transfert de charge

Re : résistance électrolytique

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

η: surtension d'électrode

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Z : Impédance

Zw : Impédance de Warburg.

Dédicace

J’ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à : Mes très chers parents pour leur soutien, affection et amour, leur confiance et patience et pour leurs sacrifices infinis.

Je le dédie aussi à toute ma famille pour laquelle j’exprime mon amour et mon respect le plus dévoué.

Tous mes amis et collègues et particulièrement les plus intimes en témoignage des moments inoubliables, des sentiments purs, et des liens solides qui nous unissent.

Toutes les personnes qui me reconnaissent et qui m’ont aidé et contribué à la réalisation de ce travail.

References Bibliographiques

[01]: P.BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism" 207th meeting of electrochemical society, Quebec City (Canada), 15-20 mai **(2005)**.

[02]: W.F.WAYNE, G.H.SONALD, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", Corrosion, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX **(2004)**.

[03]: A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Prog. Org.Coat. 45, 373 **(2002)**.

[04]: O.Radovico, Proc. 7th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 **(1990).**

[05]: Khoukhi Faiza, 2007/2008. Mémoire de Magister. Université de M'Hamed BouguaraBoumerdès.. Pages (22-50)

[06] : T [Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, Chimie industrielle, 2ème édition, (**1999**) 240-241.]

[07] : [B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (**1998**).]

[08] : N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale **2000**.

[09] : Livre : Matériaux utilités en circuits eau de mer « page 204 ».

[10]: S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO_2 corrosion inhibitors », British corrosion journal, Vol.32 (**1997**) 269.

[11]: F.Zucchi.,G.Trabanelli and C Monticelli " the inhibition of copper corrosion in 0.1 Nacl under heat exchange conditions" Elektrochim metal 3 (**1968**) 407

[12]: Effet of various substituents in thiophene on the inhibitor efficiency corros.Sci

[13]: Loutfy H. Madkour, Amera M. Hassanein, Mohamed M. Ghoneim, chemical Monthly 132, 245-258 (**2001**)

[14]:*H.Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, 1970.*

[15]: NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection,**1965**, vol. 4, n°1, pp. 79-80.

[16] : [C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, **chapitre 13**. Lavoisier, Paris, (**2002**).

[17]: ZERGA B. SFAIRA M. TALEB M. RAIS Z. J. ApplElectrochem 40 (**2010**) 1575

[18]: A.B. da Silva, E. D'Elia et al, *Corrosion Science*, 52 (**2010**) 788.

[19]: M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, *Corrosion Science*, 47 (**2005**) 485.

[20]: R.G.Kelly, J.R.Scully, D.Shoesmith, R.G.Buchheit, "*Electrochemical Techniques In Corrosion Science and Engineering*", Marcel Dekker Inc, New York,(**2003**).

[21]: P.BOMMERSBASH "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimique. *INSA Lyon December **2005**pp 15-24* .

[22]: M. Itoh, H. Nishihara H. et K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (**1994**) 2018.

[23]: NajouaLabjar, MounimLebrini, FouadBentiss, Materials Chemistry and Physics 119 (**2010**) 330–336

[24]: E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (**1979**) 279.

[25]:G.Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (**1987**) 119.

[26]: B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J. 5(**1970**) 270.

[27]: G .Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*,**20** (**1968**)407.

[28]: F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *EletrochimicaMetallorm.*, **3** (**1968**) 407.

[29]:G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, Electrochim. Acta 41(**1996**) 1971

[30]: W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci., 36: 837, **1994**.

[31]: D. LANDOLT, CORROSION ET CHIMIE DE SURFACE DES METAUX, 1ST EDITION, ALDEN PRESS, OXFORD, 489, (**1993**).

[32]: G. Schmitt, *Corros. J.,* **19** (**1984**) 165.

[33]: F. MANSFELD. M.W. KENDING. S. TSAI. Corrosion. 37, 301 (1981).

[34]: S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci*., 52 (**2010**) 2104.

[35]: P.BOMMERSBASH,», INSA Lyon, pp 15 – 24 Décembre (**2005**).

[36]: G.K. Jennings, P.E. Laibinis, *Colloids Surf. A,* 116 (**1996**) 105

[37]: Z. Zhang, S. Chen, Y. Li et al.,*Corros. Sci*., 51 (**2009**) 291.

[38]: Ismaily Alaoui Khadija, F. Ouazzani, Y. kandrirodi, A.M. Azaroual, Z. Rais , M. Filali Baba, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti*J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 244-258*

[39]: F. MANSFELD. M.W. KENDING. S. TSAI. Corrosion. 37, 301 (1981).

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Modélisation et d'Environnement (LIMME), de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM – Fès). Sous la direction de Monsieur le Professeur M.Taleb. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son équipe et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses cotés.

Je remercie particulièrement Mme Kh.Moughamir, pour l'aide et les conseils concernant les missions évoquées dans ce rapport, et qu'elle m'a apportés lors des différents suivis

Je tiens à remercier également mes Professeurs El. Lamcharfi et Ch.Ameziane de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en acceptant de participer au jury de ce mémoire de fin d'études.

Ce travail n'aurait pu avancer sans l'aide précieuse de Melle F.El-Hajjaji. Qu'il trouve ici les témoignages de ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire ainsi qu'à Melle H.Chahbi, K.Ismaily Alaoui et Melle R.Salim, pour leur aide et générosité en quantité d'informations qui m'ont fournis.

Je tiens enfin, à exprimer ma profonde gratitude pour tous mes amis qui m'ont encouragé.

Rapport-Gratuit.com

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs à savoir la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, et les contraintes qui lui sont imposées.

Les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des agents protecteurs est indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques **[01]**.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide. Tandis que l'inhibition vient de la réduction des réactions sur à la surface du métal**[02]**.

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu acide par des composés organiques (inhibiteurs) 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 dans le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Modélisation de d'Environnement (LIMME), sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques.

C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique, par deux composés organiques, en utilisant la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimique à fin de déterminer leur efficacité inhibitrice, leur mode d'action ainsi que certains paramètres propres à l'inhibition de corrosion.

Les deux composés utilisés sont deux dérivés pyrazodique en effet ils possèdent la même molécule mère et ils se différent par un seul substituant présenté en chlore, ce qui nous permet d'évaluer le rôle de l'ajout du substituant en inhibition de corrosion

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et à la protection de l'acier en milieu acide.
- ✓ Le second chapitre traite des méthodes électrochimiques et gravimétriques.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion et la protection des matériaux

I- Généralités sur la corrosion

I.1-Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec 1'environnement **[03]**. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxydes par une attaque plus au moins rapide du milieu corrosif **[04]**.

La corrosion est peut être vue sous sa forme globale comme une réaction naturel spontanée d'échange d'électrons à l'interface Métal/Environnement **[05].**

I.2-Types de corrosion:

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

➢ Corrosion chimique :

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse (forme un dépôt solide plus ou moins protecteur) ou une phase liquide (extrêmement rares : exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium…) **[06]**.

➢ Corrosion électrochimique :

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) **[07].**

➢ Corrosion biologique :

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion **[06]**.

I.3- Formes de corrosion:

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles**[08]**:

I.3.1-Corrosion généralisée ou uniforme :

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau. Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie **[09]**.

I.3.2-Corrosion localisée :

C'est la forme la plus dangereuse, la corrosion localisée intervient lorsqu'il existe dans le système considéré, une hétérogénéité du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques existant à la surface **[10] :**

- **Corrosion galvanique** : est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. La dégradation du métal le moins résistant 'moins noble' s'intensifie.
- **Corrosion caverneuse** : est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fentes et autres endroits peu accessible à l'oxygène.
- **Corrosion par piqûre** : est produite par certains anions, notamment les chlorures, c'est une forme de corrosion la plus destructive consiste à la formation d'un trou de faible dimension mais de profondeur importante.
- **Corrosion érosion** : appelée aussi cavitation-érosion est dûe à circulation rapide d'un fluide qui accélère la dissolution du métal, ce type de corrosion affecte les métaux de faible dureté (cuivre, plomb…)
- **Corrosion intergranulaire** : est une attaque préférentielle aux des joints de grains du métal. Souvent, il y une précipitation au niveau du joints de grains.
- **Corrosion sélective :** est une attaque préférentielle d'un ou plusieurs constituants d'un alliage métallique.
- **Corrosion sous contrainte :** est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contraintes mécaniques (traction, cisaillement…) ou résiduelles (traitement thermique, soudure…).

I.4- Facteurs influençant la corrosion

1.4.1- 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 **[11]**.

1.4.2- 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 **[12]**.

1.4.3- 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…

1.4.4- 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 **[10]**.

I.5- Aspect économique de la corrosion :

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après:

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

II- Aspect électrochimique de la corrosion

II.1- Réactions de corrosion :

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant.

En milieu aqueux, toute corrosion qui provoque l'oxydation du métal est une réaction électrochimique avec transfert d'électrons cèdes par le métal (réaction anodique) et captes par l'agent oxydant (réaction cathodique).

L'oxydation du métal implique une réduction de l'agent oxydant selon la réaction :

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

La corrosion du fer dans un milieu acide est due aux réactions :

Anodique : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Cathodique : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

La réaction globale : $Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$

En milieu neutre ou alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène en présence de l'humidité :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

Les ions hydroxyde OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concertations en ions ferreux et hydroxyde le permettent :

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

II.2-Thermodynamique électrochimique

II.2.1- Diagramme de Pourbaix du fer :

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. Alors que la première prévoit la possibilité d'avoir ou non une réaction de corrosion, la seconde quant à elle, permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires (oxydation-réduction) et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Pourbaix[13] a montré à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu a l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH (cas du fer), (figureI.1)

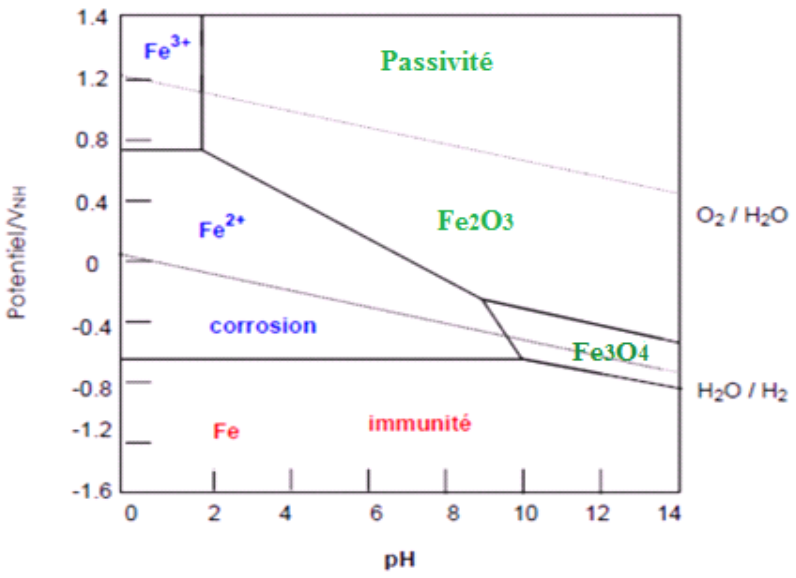


Figure I.1 : Diagramme potentiel-pH du fer dans H2O (T = 25°C)

Le diagramme E-pH fait apparaître trois domaines **[figure I.1] :**

- ✓ Domaine d'immunité : c'est la zone où le métal ne réagit pas c'est le domaine de stabilité thermodynamique du fer.
- ✓ Corrosion du métal : la région où le métal se trouve sous forme ionique c'est l'oxydation du métal (corrosion) pour donner une espèce soluble.
- ✓ Domaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, on voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

II.2.2- Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode :

Pour qu'un métal puisse se corroder il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution un oxydant qui possède un potentiel d'équilibre de réduction cathodique(Eeq.c) plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique du métal (Eeq.a), dans le cas contraire, il n'y aura pas de corrosion.

La condition de corrodabilité est donc : $E_{eq.c} > E_{eq.}$

Chacun des deux potentiels d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y} \quad \text{(I.1)}$$

Dans laquelle:

E_0 : le potentiel standard soit du métal ou de l'oxydant en solution (en V)
R : la constante universelle des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T : la température (en K)
F = 96500C : charge électrique d'une mole
n : nombre des électrons échangés
a_{ox} : activité de l'espèce oxydante
a_{red} : activité de l'espèce réductrice

III-Protection et lutte contre la corrosion

III.1-protection par revêtement

III.1.1- Revêtements métallique :

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent

On distingue deux types de revêtements métalliques **[14]** :

Revêtement anodique:

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. 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.(Figure I.2)

Figure I.2 : Revêtement anodique

Revêtement cathodique:

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. (Figure I.3)

Rapport-Gratuit.com

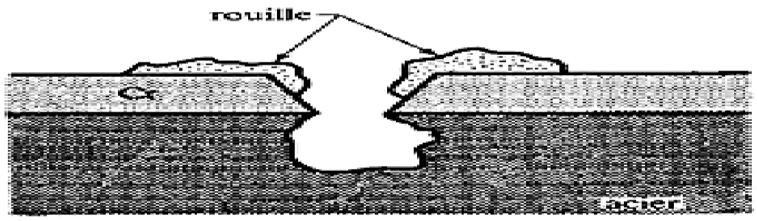


Figure I.3 : Revêtement cathodique

III.1.2- Revêtement organique:

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu (ex : peintures et vernis) qui sont un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments s'assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative.

III.2- Protection par inhibition

III.2.1- Définition d'un inhibiteur :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par "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».[15]**

« Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif »[16].

III.2.2- Propriétés des inhibiteurs :

- 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.

III.2.3-Classification d'inhibiteurs :

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

- Nature des molécules de l'inhibiteur: organiques ou minéraux
- Mécanismes d'action électrochimique : cathodiques, anodiques ou mixtes
- Mécanismes réactionnel : adsorption, passivation, précipitation

III.2.2.1-Nature des molécules de l'inhibiteur

III.2.2.1.1- Les inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.
Les groupes fonctionnels usuels « radicaux », permettant leur fixation sur le métal, sont : les amines (-NH2), les hydroxyles (-OH) et les sulfoxydes (*RR* 'SO)…

Exemple d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide chlorhydrique :
Composés bipyrazoletripodes**[17]**, Composés mixtes tels que les Bases de Schiff**[18],**Thiadiazole et ses dérivés**[19]** …

III.2.2.1.2-Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales se dissocient en solution sous forme des ions et assurent donc les phénomènes d'inhibition.

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type $XO4^{n-}$ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,… ce pendant Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde 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 **[20].**
Ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces.
On distingue 2 types des inhibiteurs minéraux
Inhibiteurs non passivant : (sels d'acide faible et de base forte), Ils agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface.
Inhibiteurs passivant : (nitrites et oxo-anions de type MeO^{4x-}),Il agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante.

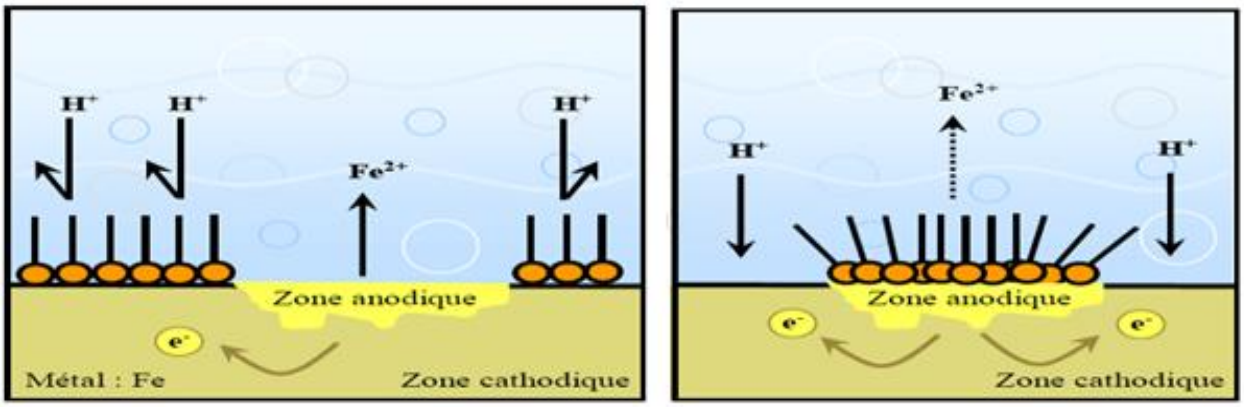
Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

III.2.2.2-Mécanisme d'action électrochimique :

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique qui à pour rôle de modifie les réactions électrochimiques mis en jeu en bloquant soit :

- les sites anodiques :(Siège de l'oxydation du métal)
- les sites cathodiques :(Siège de réduction de l'oxygène ou du proton H^+

La figure I.4représente les mécanismes correspondants en milieu acide **[21]**:



a) <u>Blocage des sites cathodiques</u> **b) <u>Blocage des sites anodiques</u>**

<u>Figure I.4</u> : <u>Formation des couches barrière en milieu acide</u>

❖ Inhibiteurs anodiques : (figure I.4.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 ».

❖ Inhibiteur cathodique : (figure I.4.a)

Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est basé à une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde **[22]**.

Ils diminuent la densité de courant de la réaction de réduction et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Ce type d'inhibiteurs est considérés comme plus sûr que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

❖ 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.

III.2.2.3-Mécanismes réactionnel:

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : (Tableau I.1)

Adsorption (inhibiteurs organiques)	✦ Les inhibiteurs se fixent à la surface du métal et leur fixation se fait principalement par la fonction active de la molécule. ✦ Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur.
Passivation (inhibiteurs minéraux)	❖ Les inhibiteurs provoquent une passivation spontanée du métal. ❖ Ils se déposent dans les pores, et qui ont pour effet de renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement sur la surface du métal.
Précipitation (sels d'acide faible)	❖ Les inhibiteurs provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Tableau I.1 : les différents types d'inhibiteurs

III.2.3- Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides:

Les inhibiteurs les plus utilisés en milieu acide sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, formant ainsi une barrière protectrice entre l'agent agressif et la surface métallique avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse **[23]**.

L'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur celle-ci par physisorption en formant des liaisons électrostatiques ou chimisorption, mettant en jeu des liaisons covalentes.

III.2.3.1- Types d'adsorption :

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

On distingue deux types d'adsorption :

✓ Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est due aux forces de Van-Der-Waals ou aux forces électrostatiques qui dépendent de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule.

La charge de la surface est liée au potentiel de charge nulle du métal E_{zc}, et elle est définie par la - position du potentiel de corrosion (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal.

E_{corr}-E_{zc}> 0=> le métal est chargé positivement =>Adsorption des anions

E_{corr}-E_{zc}< 0 => le métal est chargé négativement => Adsorption des cations

✓ Adsorption chimique :

Ce type d'adsorption consiste à la mise en commun d'électrons entre la molécule et la surface métallique en formant des liaisons covalentes (plus stable).

Les molécules inhibitrices doivent contenir un centre actif ou des hétéro atomes comme l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice qui se comportent comme donneurs d'électrons au cours du processus d'adsorption sur l'acier, et la surface métallique à pour rôle d'accepter les électrons libres grâce à ses orbitales vacantes 'd'.

Une forte adsorption augmente quand les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels **[24,25], Ex : (**O < N < S < Se < P).

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination covalente
Absence d'un contact direct inhibiteur-métal à cause d'une couche intermédiaire	Contact direct inhibiteur-surface métallique
Energie d'activation du processus d'inhibition faible	Energie d'activation du processus d'inhibition élevée
Dépend de la charge du métal et non pas de leur nature	Dépend de la nature du métal puisqu'elle est favorisée par un métal ayant des orbitales atomiques vacantes

Tableau I.2 : Les points de différence entre les deux types d'adsorption physique et chimique

III.2.3.2- Isothermes d'adsorption :

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 plusieurs types d'isothermes d'adsorption dans lesquels la quantité adsorbée d'une espèce « i » est souvent exprimée par le taux de recouvrement de la surface du métallique (θi) : $\theta_i = N_i / N_0$ (I.2)

Avec :

- **Ni** : nombre de sites d'adsorption occupés de la surface.
- **N_0** : nombre total de sites par unité de surface.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire l' isotherme d'adsorption

✓ Isotherme de Langmuir :

Repose généralement à la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée.

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

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (I.3)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé : $V_{des} = k_{des} \theta$ (I.4)

A l'équilibre : $k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta$ (I.5)

Selon Langmuir le taux de recouvrement de la surface **θ** avec (0< θ <1) , relié à la concentration de l'inhibiteur **C** par la relation :$\theta / (1- \theta) = K\, C_{inh}$ (I.6)

Ce qui donne : $(C_{inh}/ \theta) = 1/ K + C_{inh}$ (I.7)

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

✓ Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin détermine le taux de recouvrement à partir de la relation :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} C_{inh} \quad (I.8)$$

$$e^{f\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (I.9)$$

Avec :

f : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée. (en Hz)

C_{inh} : est la concentration de l'inhibiteur dans la solution (en mol/l)

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 :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (I.10)$$

R est la constante des gaz parfaits. (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T est la température absolue. (en K)

La valeur de 55.5 correspond à la concentration de l'eau en solution en mole par litre.

III-2.3.3-Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs utilisés en milieu acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées **[26]**.

Ces molécules s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles, et permet de réduire la vitesse de la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire.

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, Notons que les chélates peuvent être formés à la

surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage).

→Donc l'efficacité des inhibiteurs peut être influencé par l'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique qui dépend des différentes possibilités d'arrangement des molécules à l'interface métal / solution

- ✓ L'influence exercée par le poids moléculaire **[27].**
- ✓ L'importance de la configuration moléculaire **[28].**

III-2.3.4-Effet de la température :

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

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius **[29]**:

$$W_{corr} = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{(I.11)}$$

Où :

E_a est l'énergie d'activation du processus de corrosion. (en Kj/mol)

Rla constante des gaz parfaits. (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T est la température absolue (en K)

A est le constant pré exponentielle d'Arrhenius, (en $mg.cm^{-2}.h^{-1}$)

Chapitre II : Méthodes expérimentales de l'évaluation de l'inhibition de corrosion

I. Introduction

La corrosion des métaux dépend de plusieurs facteurs ce qui rend l'étude de ce phénomène, très complexe, d'où la nécessité d'utilisation de plusieurs méthodes pour caractériser la surface, estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervient au cours de la dégradation des métaux.

II. Méthodes d'étude de la corrosion

Actuellement l'étude de corrosion fait appel à deux méthodes très puissantes et aussi complémentaires entre - eux :

- Les méthodes électrochimiques stationnaires
- Les méthodes électrochimiques transitoires

Par contre La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour étudier la corrosion, elle permet de toucher le phénomène d'altération des métaux par la mesure des pertes en terme de masse, mais de point de vue : précessions et grandeurs tirés, cette méthode est très faible face aux méthodes électrochimiques : stationnaires et transitoires.

II.1- Méthode gravimétrique

Méthode très ancienne, très simple, car ne nécessite pas un appareillage important, basée sur la détermination de perte de masse engendrée par la dégradation d'un métal dans un environnement donné, durant le temps d'immersion, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable.

La vitesse de corrosion (W) est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{W = \frac{\Delta m}{S.t}} \qquad \text{(II.1)}$$

(W est Exprimée en : $mg.cm^{-2}.h^{-1}$)

Δm : La perte de masse en mg.

S : La surface exposée en cm^2.

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

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

$$\mathbf{E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} * (100)} \qquad \text{(II.2)}$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. (en $mg.cm^{-2}.h^{-1}$)

II.2- Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires :

II.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 **[30]**.

II.1.1- courbes de polarisation (I-E) :

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 $\mathbf{E_{eq}}$ et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif a fin de fait sortir le système de son équilibre.

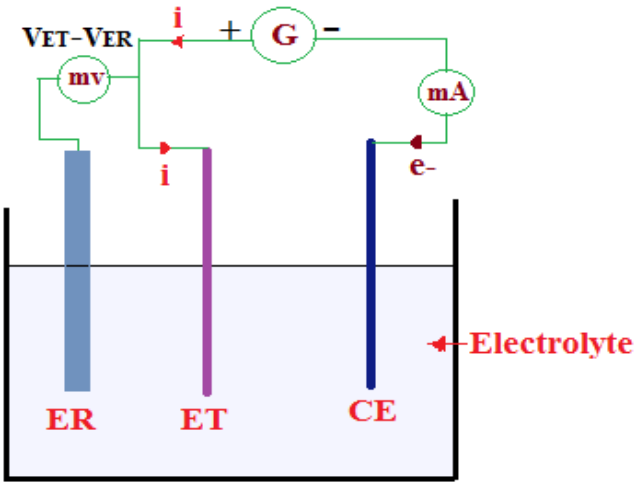


Figure II. 1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes

Un montage à trois électrodes est alors mis en œuvre. Il comporte :

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

La méthode permet de mesurer rapidement les vitesses de corrosion, elle est suffisamment précise pour déterminer à la fois des fortes et faibles vitesses de corrosion.

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 > Eeq➔** favorise une réaction d'oxydation.
- **Si E < Eeq➔** favorise une réaction de réduction.

La courbe de polarisation globale résultante des deux courbes élémentaires, peut être tracée expérimentalement « Figure 2 ».

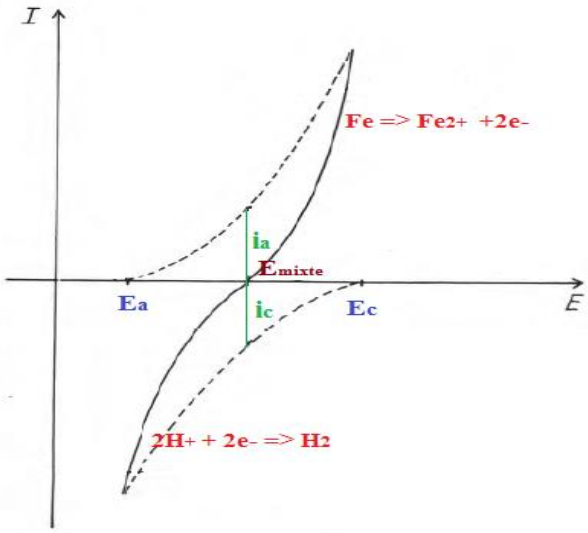


Figure II.2 : Courbe intensité-potentiel relative au fer dans une solution acide

Le potentiel mixte E_{mixte} pour lequel l'intensité imposée I est nulle a une signification particulière. C'est le potentiel de corrosion du métal dans le milieu considéré.

Deux réactions sont envisagées :

- Réduction des protons $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$
- Oxydation du fer $Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Dans ces conditions, au potentiel de corrosion E_{corr} la vitesse de corrosion est :

$$I_{corr} = |I_c| = |I_a|$$

La vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est liée à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. On distingue trois principaux types de cinétique :

- Une cinétique d'activation pure
- Une cinétique de diffusion pure
- Une cinétique mixte « activation + diffusion »

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

II.1.2-Types de cinétiques du processus de corrosion:

II.1.2.1- Cinétique d'activation pure :

Lorsque le potentiel est supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, Le système n'est plus en équilibre, il se produit donc un transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode.

Soit la réaction électrochimique :

$$\mathbf{Ox} + \mathbf{ne^-} \underset{\overleftarrow{I}}{\overset{\overrightarrow{I}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Red}$$

La relation entre le courant de transfert et la surtension est donnée par l'équation de **Butler-Volmer :**

$$I = I_0 \left[exp^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - exp^{\frac{(-\alpha)nF\eta}{RT}} \right] \quad \text{(II.3)}$$

$$I = \overleftarrow{I}_{ox} - \overrightarrow{I}_{Red} \quad \text{(II.4)}$$

Où :

I: intensité du courant global correspond à η **(en mA /cm²)**

I_{ox} : intensité du courant d'oxydation**(en mA /cm²)**

I_{red} : intensité du courant de réduction**(en mA /cm²)**

I_0 : Courant d'échange à l'équilibre **(en A)**

α : Coefficient de transfert

R : Constante des gaz parfaits **(en J.mol^{-1}.K^{-1})**

T : Température absolue **(en K)**

F : Constante de Faraday **(96500 C),**

n : Nombre des électrons mis en jeu

η : Surtension est égale à $E-E_{eq}$ **(en mV)**

La courbe intensité-potentiel traduit donc, en fonction de la surtension anodique ou cathodique de l'électrode :

η>0 => $I = I_0\, exp^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}$ $I = K\, exp^{bE}$ (II.5) Avec **K** et **b** sont des constantes

η<0 => $I = -I_0\, exp^{\frac{(-\alpha)nF\eta}{RT}}$ $I = K'\, exp^{b'E}$ (II.6)

Si l'on prend le logarithme de ces deux équations, on obtient la relation de Tafel :

- $\text{Log } I_a = (\text{Log } I_0 - \frac{(1-\alpha)nFEeq}{2.3RT}) + \frac{(1-\alpha)nFE}{2.3RT}$ (II.7)

→ **$\text{Log } I_a = cte + bE$** (II.8)

- $\text{Log } I_c = (\text{Log } I_0 + \frac{\alpha nFEeq}{2.3RT}) - \frac{\alpha nFE}{2.3RT}$ (II.9)

→ **Log $|I_c|$ = cte + b'E** (II.10)

L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr}.

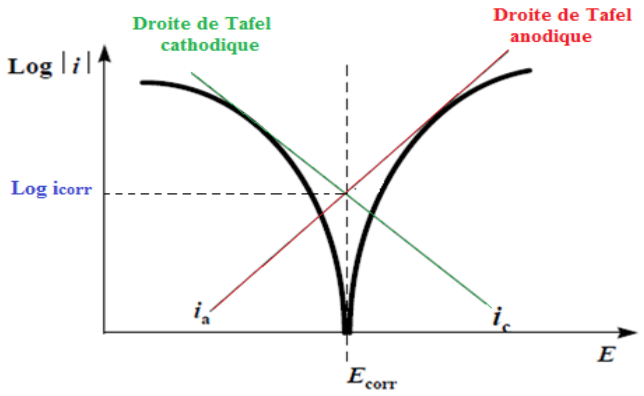


Figure II.3: Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure

II.1.1.2- cinétique de diffusion pure :

Vérifié quand la cinétique de la réaction cathodique est limitée par un transfert de matière.la courbe de polarisation cathodique font apparaître un pallier qui correspond à l'intensité limite de diffusion « I_L » où le courant de corrosion tend vers le courant limite : $I_{corr}=I_L$

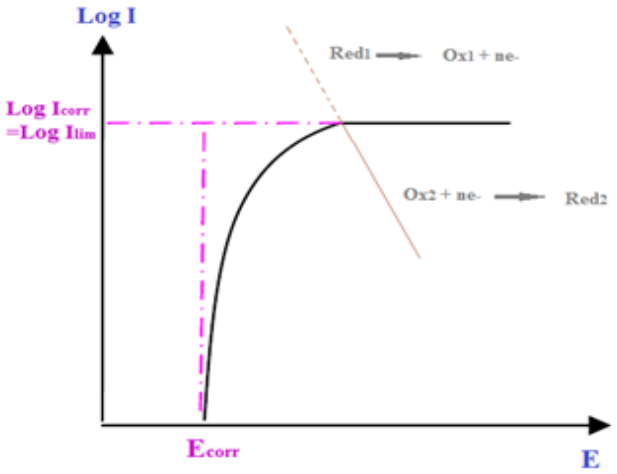


Figure II.4 : la courbe I=f(E) caractéristique d'une cinétique de diffusion pure

II.1.1.3- cinétique mixte « activation + diffusion » :

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

La courbe de polarisation se coupe dans la partie ascendante de la courbe cathodique : $I_{corr}<I_L$

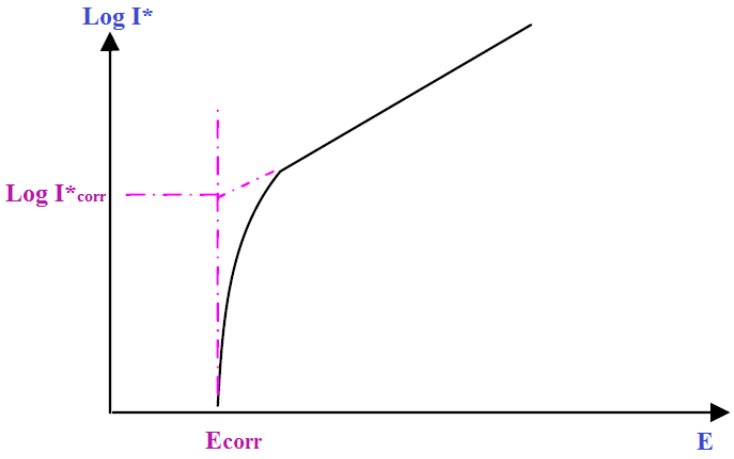


Figure II.5: la courbe I=f(E) caractéristique d'une cinétique mixte

La détermination de I_{corr} se fait à l'aide d'une correction de diffusion. Le courant d'activation **I*** est alors définie par: Le tracé de **log I*** en fonction de **E.**

On obtient I^*_{corr} par extrapolation au potentiel de corrosion E_{corr}

Et le courant de corrosion réel est calculé d'après l'équation **[31]**:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_l} \quad \text{(II.11)}$$

Avec I* le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion

➔ Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Toutefois ces techniques restent insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, et ne permet pas d'avoir des informations sur les étapes réactionnelles élémentaires, l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.2.b-Méthodes transitoires

Actuellement, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est fréquemment évaluée au moyen de la technique d'impédance **[32].**

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.

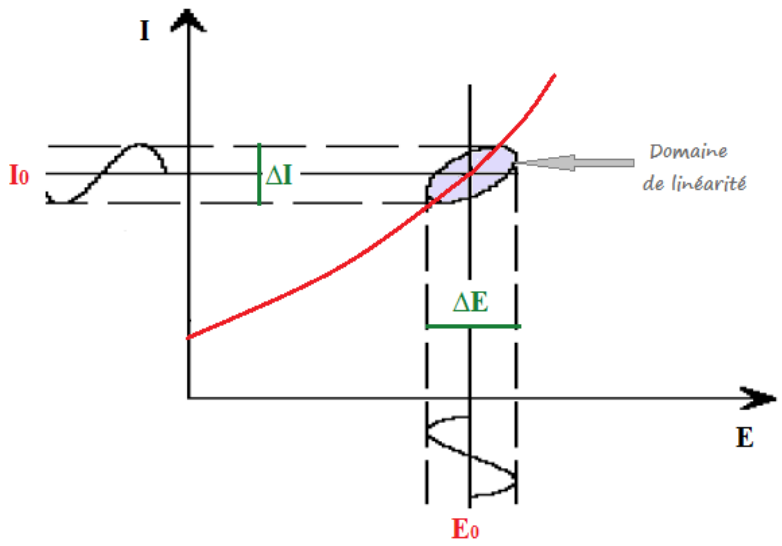


Figure II.6: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{(II.12)}$$

$|\Delta E|$: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 Ø entre ΔE et ΔI est donné par l'équation :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \emptyset) \quad \text{(II.13)}$$

II.2.c-Expression analytique de l'impédance électrochimique :

Considérons une réaction d'ordre p dans le sens d'oxydation:

$$Red \longrightarrow Ox + ne^-$$

L'expression de l'intensité du courant enun point peut s'exprimer de façon générale par:**[29]**

$$I = n.F.K.C^p.\exp(bE) \quad \text{(II.14)}$$

Avec : **I** : intensité du courant d'oxydation, (en mA /cm^2)

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 électroactives, (en mol/l)

b : coefficient de Tafel, (en C)

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode. (en mV)

Donc Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel *E* de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électroactive **I = f (E, C)**.

$$\Delta I = \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E dc + \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c dE \quad \text{(II.15)}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_C} - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E}{\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_C}\right) . \frac{\Delta C}{\Delta I} \quad \text{(II.16)}$$

<u>Avec :</u> $\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E = n.F.K.p.C^{p-1}.\exp(bE)$ (II.17)

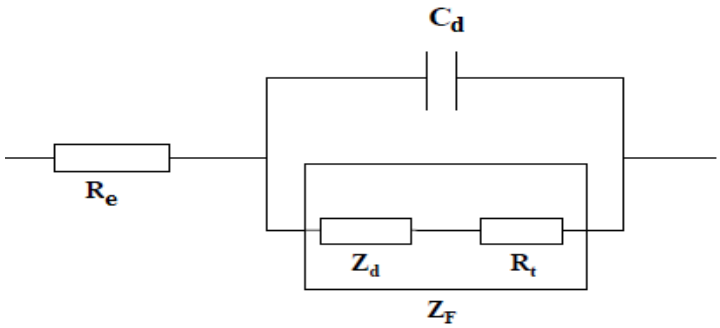
$\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c = n.F.K.b.C^{p}.\exp(bE)$ (II.18)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{n.F.K.b.Cp.\exp(bE)} - \left(\frac{p}{bc} . \frac{\Delta C}{\Delta I}\right) = R_{tc} - Z_D \quad \text{(II.19)}$$

L'impédance *Z* est donc composée de deux termes:

- R_{tc} : Résistance de transfert de charge qui est indépendant de la fréquence de perturbation et correspond au transfert de la charge à l'interface.
- Z_D : Impédance de diffusion qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion.

➔ Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F.



<u>Figure II.7</u><u>: Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique</u>

C_d : Capacité du double couche(en µF.cm^{-2})
R_{tc} : Résistance de transfert de charge(en Ω.cm²)
R_e : Résistance de l'électrolyte(en Ω.cm²)
Z_d : Impédance de diffusion (en Ω)
Z_F : Impédance faradique (en Ω)

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(ω) est représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j\, Z_{Im}(\omega) \text{ avec : } j = -\sqrt{1} \quad \text{(II.20)}$$

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

II.2.d-Formes de diagramme d'impédance :

1er 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_d et de la résistance de transfert de charge R_{tc}

L'impédance totale du circuit est donnée par la relation :

$$Z(\omega) = \left[Re + \frac{Rtc}{1+(Rt\omega\ Cd)^2}\right] - j\left[\frac{RTc^2\ \omega\ Cd}{1+(Rtc\omega\ Cd)^2}\right] \quad \text{(II.21)}$$

Et peut être exprimé en éliminant la pulsation entre la partie réel et imaginaire par :

$$\left[ZRe(\omega) - \left(Re + \frac{Rtc}{2}\right)^2\right] + ZIm^2(\omega) = \left(\frac{Rtc}{2}\right)^2 \quad \text{(II.22)}$$

C'est l'équation d'un demi-cercle représenté dans le domaine complexe du rayon (Rtc/2) centré à (Re+Rtc/2) sur l'axe réel, c'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire Z_{Im} en fonction de la partie réel Z_{Re}. (Figure II.7)

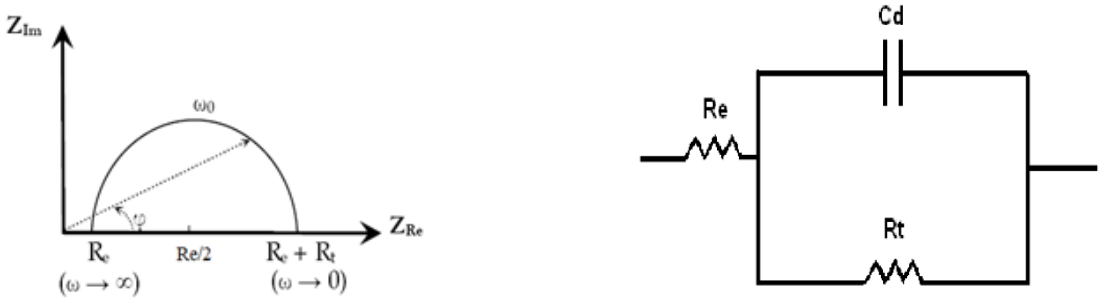


Figure II.8: Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge) et son circuit équivalent

Pour les hautes fréquences du signal imposé **(ω →∞)**, la capacité de la double couche se comporte comme un court-circuit faisant apparaitre la résistance de l'électrolyte **R_e** comme limite haut fréquence dans le diagramme d'impédance.

Par contre, pour les basses fréquences **(ω →0)**, l'impédance électrochimique caractérisant l'interface tend vers **$Z= R_e+R_{tc}$**

- **2ème Cas : cinétique de transfert de charge et de matière « 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.

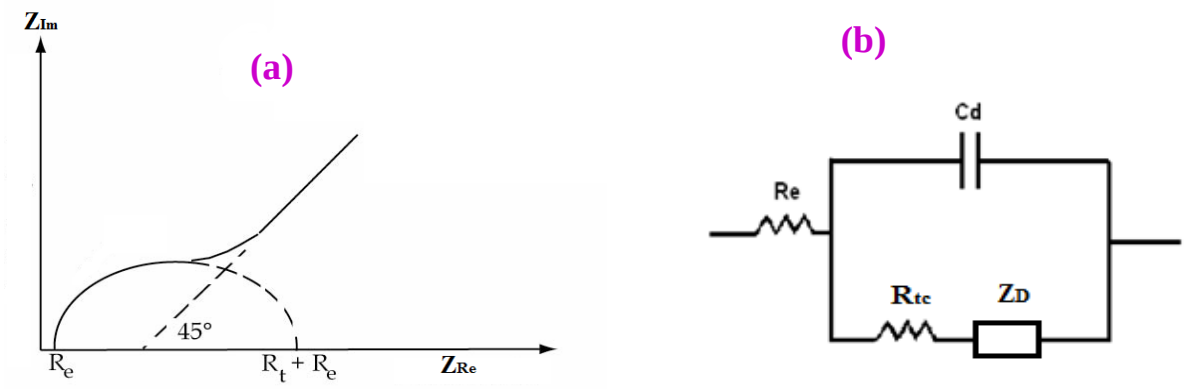


Figure II.9: Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge et de matière (a) et leur circuit équivalent (b)

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, *Cd*) en parallèle avec l'impédance de diffusion Z_D montée en série avec la résistance de transfert de charge R_{tc}

Chapitre III : Résultats et discussions

RapportGratuit.com

Introduction

La recherche et l'application des nouveaux inhibiteurs efficaces contre la corrosion présente une préoccupation primordiale surtout de point de vue économique. Les composés organiques caractérisés par les différents groupements fonctionnels ainsi que les hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, phosphore…et des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques sont considérés comme des inhibiteurs organiques efficaces pour protéger le métal contre la corrosion [33].

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur de deux composés organiques face à la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide : HCl 1M, pour réaliser cette étude, nous avons fait appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption.

Définition du pyrazole

Le pyrazole est le composé organique parent de la classe des pyrazoles et consiste en un hétérocycle aromatique caractérisé par une structure de cycle à 5 avec trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions adjacentes. Les pyrazoles ainsi composés et ayant des effets pharmacologiques sur les humains, sont classés parmi les alcaloïdes, mais ils sont rares dans la nature

I- Conditions expérimentales

I.1- Matériau utilisé :

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

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

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier doux

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif d'un granulométrie de plus en plus fines de 50 à 1500. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée et dégraissés par l'acétone et séchés à l'air pulsé.

II.2-Milieu électrolytique :

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) et de l'eau distillée.

II.3-Inhibiteurs testés :

Les inhibiteurs étudiés dans ce travail sont regroupés dans le tableau suivant :

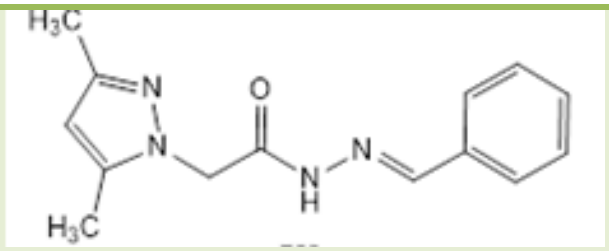
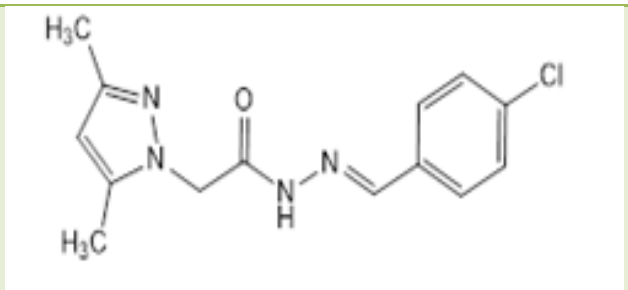
Produits	Structure moléculaire	Masse molaire (g/mol)
A **$C_{14}H_{16}N_4O$**		256,13
Nomenclature **2-(3,5-dimethylpyrazolidin-1-yl)-*N*'-[(*E*)-phenylmethylidene]**		
B **$C_{14}H_{15}N_4OCl$**		290,09
Nomenclature ***N*'-[(*E*)-(4-chlorophenyl) methylidene]-2-(3,5-dimethylpyrazolidin-1-yl) acetohydrazide**		

Tableau III.2 : Inhibiteurs étudiés (structures et masse molaire)

Les inhibiteurs utilisés sont des composés organiques. Dans le cadre de cette étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mol/l en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M).

III- Méthodes utilisées pour l'étude de la corrosion

III.1- Méthode gravimétrique :

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

III.1.a-Dispositif expérimental :

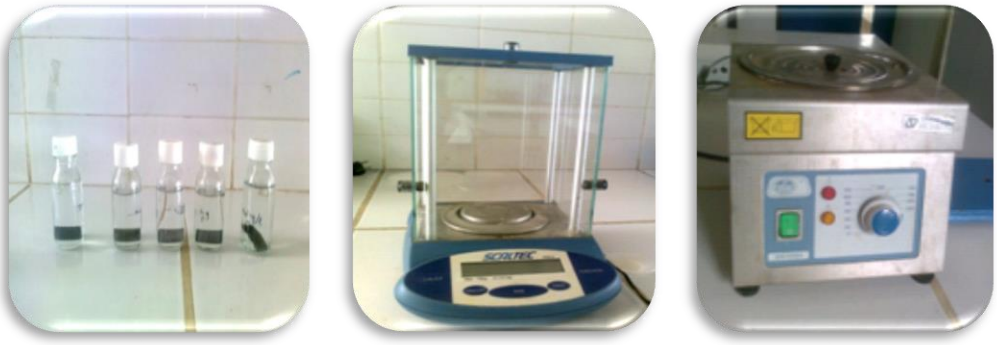


Figure III.1 : Appareillage utilisés à l'étude gravimétrique

- Des flacons
- Des papiers abrasifs de granulométrie compris entre 40 et 1500.
- Une balance de précision.
- Un bain thermostat pour maintenir la température fixe.

Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papier au carbure de silicium de granulométrie croissante jusqu'à 1500, suivi d'un dégraissage par l'acétone, d'un lavage à l'eau distillée et un séchage sous un flux d'air. Une fois la préparation de l'état de surface est achevé, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte.

II.2- Effet de la concentration en inhibiteurs :

Dans cette partie nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de ces composés à différentes concentration à température constante après 6heurs d'immersion :

- Gamme de concentration **[10^{-3}-10^{-6}] mol/l**,
- Milieu corrosif : **Acide chlorhydrique 1M**,
- Température utilisé **T=298K**.

L'inhibiteur	La concentration (mol/L)	W_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	E_{inh} (%)
A	**00**	**0,3589**	-
	10^{-3}	0,0719	**79,95**
	10^{-4}	0,1390	61,25
	10^{-5}	0,2254	37,17
	10^{-6}	0,2515	29,91
B	**00**	**0,3589**	-
	10^{-3}	0,0415	**88,42**
	10^{-4}	0,1105	69,19
	10^{-5}	0,1630	54,56
	10^{-6}	0,2553	28,84

Tableau III.3 : La vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice des composés testés à différentes concentrations en milieu acide chlorhydrique **1**M

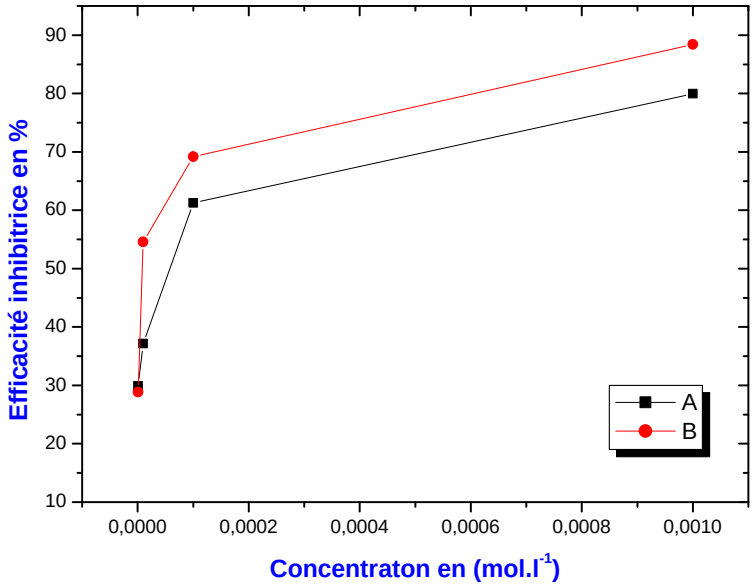


Figure III.2 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs

A partir des résultats obtenus dans le tableau III.3 nous pouvons faire les remarques suivantes :

- L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (w_{corr}) de l'acier. Cette diminution est probablement dûe à l'adsorption de ces composés à la surface métallique.

- La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 88,42% en présence de l'inhibiteur B et 79,95% dans le cas de l'inhibiteur A à une concentration de 10^{-3} mol/l. Le composé B présente une meilleure efficacité inhibitrice par rapport à A. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux.
- Le degré de l'inhibition est directement augmente lorsque on substitué le cycle aromatique par un Cl qui augmente la couche d'adsorption sur la surface du métal.

II.3-Effet de la température :

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. À fin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau III.4.

Température (K)	Concentration (mol/l)	Inhibiteur A		Inhibiteur B	
		W_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	E_{inh} %	W_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	E_{inh} %
308	00	**0,7365**	-	**0,7365**	-
	10^{-3}	0,1866	**74,65**	0,1601	**78,25**
	10^{-4}	0,3920	46,76	0,4246	42,34
	10^{-5}	0,4826	34,47	0,5132	30,30
	10^{-6}	0,5496	25,36	0,5739	22,06
318	00	**1,4713**	-	**1,4713**	-
	10^{-3}	0,7075	**51,90**	0,4271	**70,97**
	10^{-4}	0,8742	40,57	0,9222	37,32
	10^{-5}	1,1702	20,46	1,0474	28,81
	10^{-6}	1,2261	16,66	1,3044	11,34

328	00	**2,6187**	-	**2,6187**	-
	10^{-3}	1,5478	**40,89**	1,0689	**59,18**
	10^{-4}	1,7904	31,62	1,7592	32,82
	10^{-5}	2,1482	17,96	2,1043	19,64
	10^{-6}	2,2616	13,63	2,3670	9,61
338	00	**4,0393**	-	**4,0393**	-
	10^{-3}	2,493127	**38,27**	1,9915	**50,69**
	10^{-4}	2,961847	26,67	3,0391	24,76
	10^{-5}	3,421429	15,29	3,4173	15,39
	10^{-6}	3,584256	11,26	3,8283	5,223

Tableau III.4 : Variation de la vitesse de corrosion de A et B en fonction de la température en milieu HCl 1M

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) 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 A et B est largement faible que dans le cas du témoin.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente.

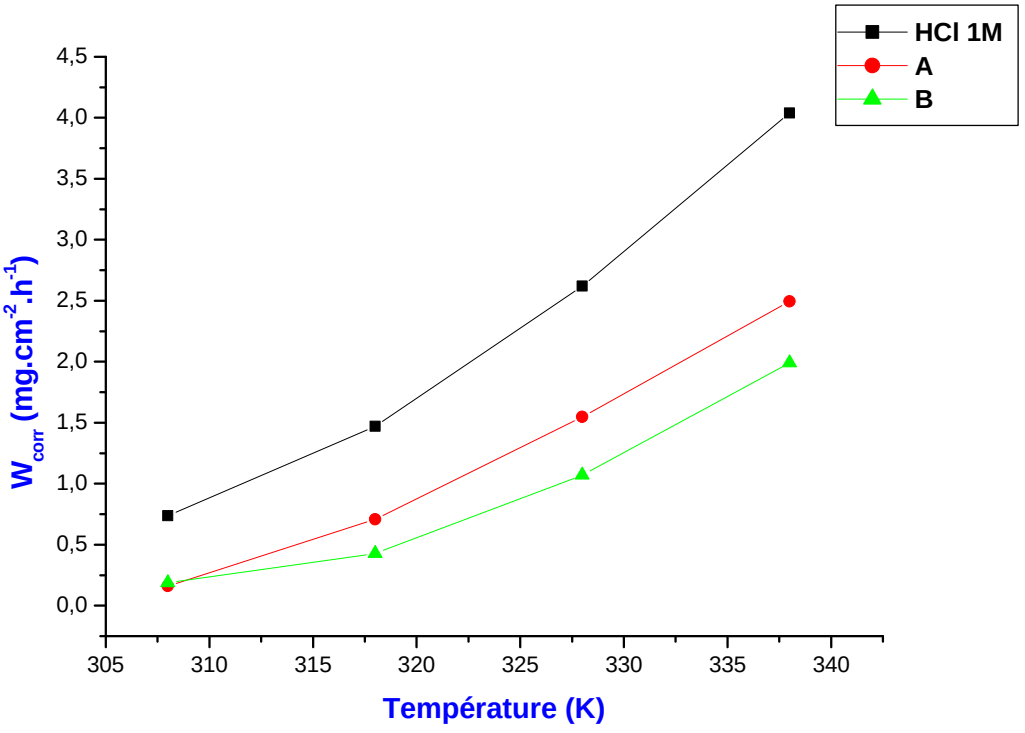


Figure III.3 : Variation de W_{corr} avec la température en absence et en présence des deux inhibiteurs à la concentration 10^{-3} mol/l

D'après ce courbe, l'inhibiteur B résiste à la température, par contre l'inhibiteurs A ne conserve pas leur capacité inhibitrice à des températures élevées même si on l'ajoute avec des concentrations assez élevées.

II.4-Paramètres thermodynamiques d'activation

II.4.1-Energie d'activation :

Les figures suivantes illustrent la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. À partir de ces courbes nous pouvons tirer les énergies d'activation des différents inhibiteurs.

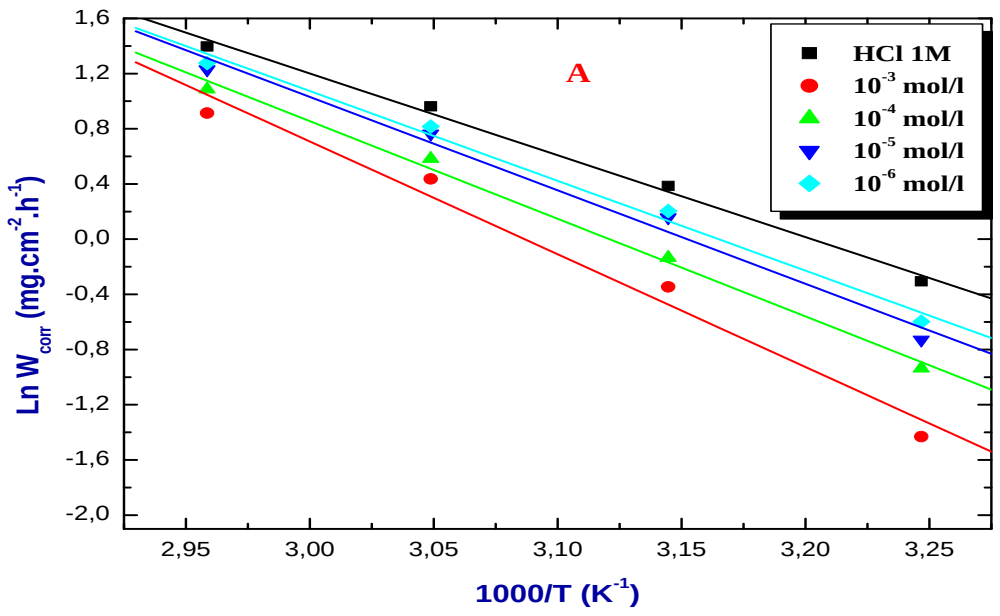


Figure III.4 : Droites d'Arrhénus de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur A

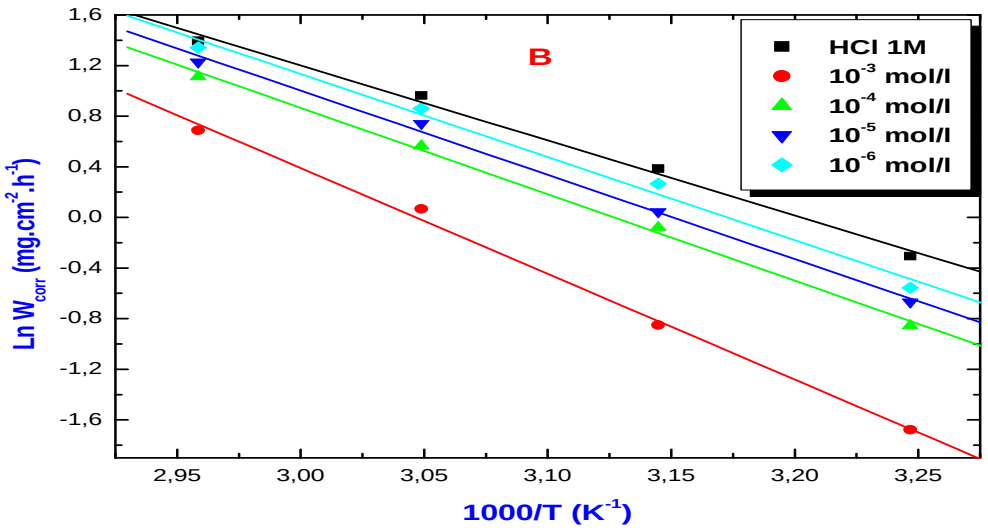


Figure III.5: Droites d'Arrhénus de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur B

Nous remarquons d'après les Figures (III.4.5) qu'en absence ou en présence des inhibiteurs les courbes ln Wcorr = f (1/T) obéirent la loi d'Arrhénius :

$$W_{corr} = Ae^{-(\frac{Ea}{RT})} \quad \text{(III.1)}$$

Où E_a est l'énergie d'activation (en Kj/mol), A une constante (facteur pré-exponentiel)(mg $cm^{-2}h^{-1}$), R est la constante des gaz Parfait(en $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température absolue (en K) et W_{corr} la vitesse de corrosion (en $mg.cm^{-2}.h^{-1}$).

Le tableau suivant regroupe les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels tirés à partir de la relation d'Arrhenius des produits A et B.

Concentration en inhibiteurs (mol/l)	Energie d'activation ($KJ.mol^{-1}$)		Facteur A (mg $cm^{-2}h^{-1}$)	
	A	B	A	B
00	49,32		$1,32.10^7$	
10^{-3}	68,00	69,537	$9,05.10^4$	$1,14.10^4$
10^{-4}	58,87	56,826	$3,90.10^4$	$1,88.10^5$
10^{-5}	56,34	55,397	$1,86.10^5$	$1,28.10^6$
10^{-6}	54,17	54,624	$8,90.10^6$	$1,11.10^6$

Tableau III.5: Les valeurs de facteur pré-exponentiel et d'énergies d'activation de dissolution de l'acier doux en présence et en absence de A et B

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

En 1965, Rhadovici **[34]** propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (Ea^{inh}) ou non (Ea). Il distingue :

- **Ea^{inh}> Ea :** Les inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons faibles de nature électrostatique qui sont sensibles et non résistant à l'augmentation de la température.
  ⇒Physisorption
- **E^{inh}< Ea** : Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons covalent (fortes)et conduit à une augmentation du pouvoir protecteur avec la température.
  ⇒ Chimisorption
- **Ea^{inh}= Ea** : Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenue en présence des composés A et B à différentes concentrations, sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul. Ce qui permet de dire que les inhibiteurs peuvent agissent par un mécanisme de physisorption.

Par ailleurs, et selon l'équation d'Arréhnius, des valeurs basses du facteur pré-exponentiel A et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent une baisse du taux de corrosion, c'est-à-dire la diminution du taux de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur est gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel.

II.4.2-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 **[35].**

$$W = \frac{RT}{Nh}\exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad \text{(III.2)}$$

h : Constante de Planck (en $m^2.Kg.s^{-1}$)

N : Nombre d'Avogadro (en mol^{-1})

ΔH* : L'enthalpie d'activation (enKj/mol)

ΔS* : L'entropie d'activation(en J/mol.K)

R : la constante universelle des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T : la température absolue (en K)

Les figures (III 6 et 7) présent la variation de la Ln (W_{corr} /T) en fonction de 1000/T) à différente concentration de A et B.

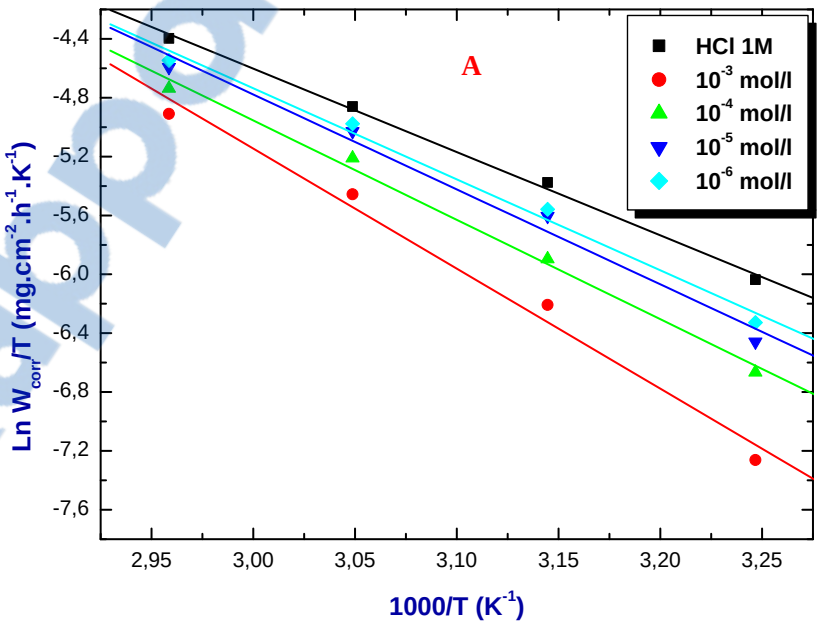


Figure III.6 : Variation de Ln (W_{corr}/T) en fonction de 1000/T à différentes concentrations de A

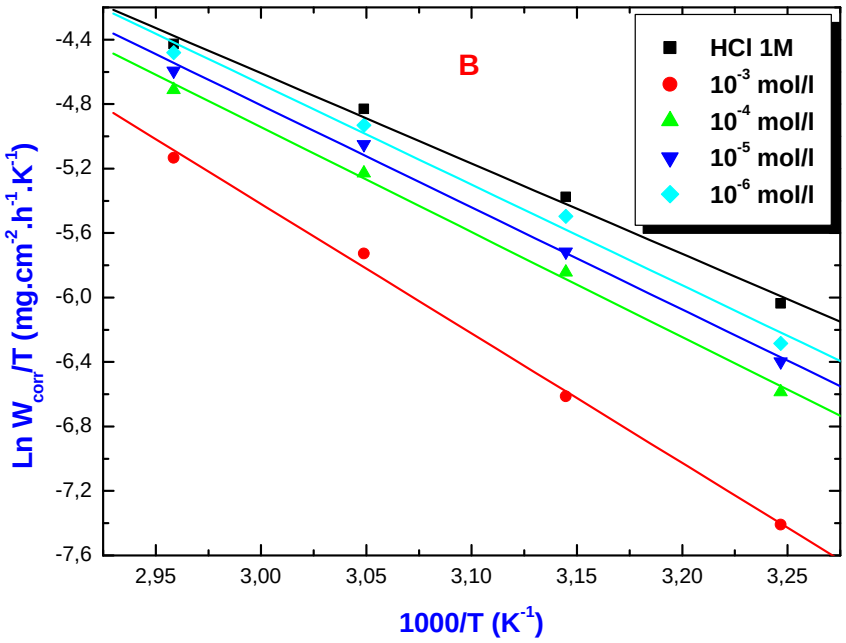


Figure III.7 : Variation de Ln (W_{corr}/T) en fonction de 1000/T à différentes concentrations en inhibiteur B

On remarque que :

La variation de Ln (W_{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température sous forme d'une droite, avec une pente de (ΔH^*/R) et une ordonnée à l'origine égale à (Ln R/N.h +ΔS^*/R)

Le tableau suivant regroupe les valeurs d'enthalpie et l'entropie d'activation tirée à partir de la relation d'Arrhenius des produits A et B.

Concentration en inhibiteurs	ΔH* (kJ /mol)		ΔS* (J/mol.K)	
	A	B	A	B
00	47,13		-106,48	
10^{-3}	67,87	66,85	-48,80	-54,12
10^{-4}	56,19	54,14	-82,23	-88,29
10^{-5}	53,66	52,71	-88,35	-91,44
10^{-6}	51,49	51,94	-94,51	-92,67

TableauIII.6: Les valeurs des enthalpies d'activation ΔH* et des entropies d'activation ΔS^*

- Les signes positifs des enthalpies ΔH*reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS*impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé.

II.5-Isotherme d'adsorption :

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes le taux de recouvrement θest relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$(C_{inh}/\theta) = 1/K_{ads} + C_{inh} \Rightarrow \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir} \quad (III.3)$$

$$\exp(f.\theta) = K_{ads}\, C_{inh} \Rightarrow \text{Isotherme d'adsorption de Temkin} \quad (III.4)$$

Où $\mathbf{K_{ads}}$ désigne la constante d'équilibre du processus d'adsorption, et **f** un paramètre qui tient compte des interactions entre les molécules adsorbées.

θ est exprimé par le rapport $\boldsymbol{\theta} = \frac{\mathbf{E\%}}{\mathbf{100}}$ (III.5)

La courbe C_{inh}/θ on fonction de la concentration est linéaire en milieu HCl 1M, cela montre que l'adsorption sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir sachant que : les coefficients de corrélation linéaire R et la pente de la droite sont proches de 1.

Le tracé de la variation $\frac{C_{inh}}{\theta}$en fonction de la concentration pour les inhibiteurs A et B est donné par les figures suivantes:

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

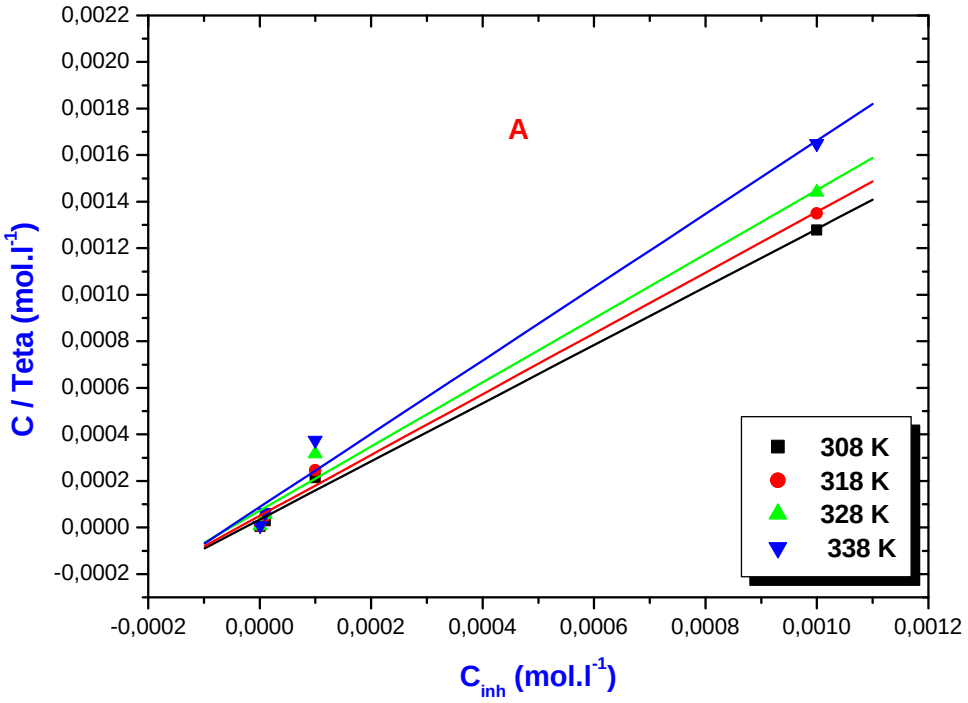


Figure III.8 : Isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M à différents températures en présence de A

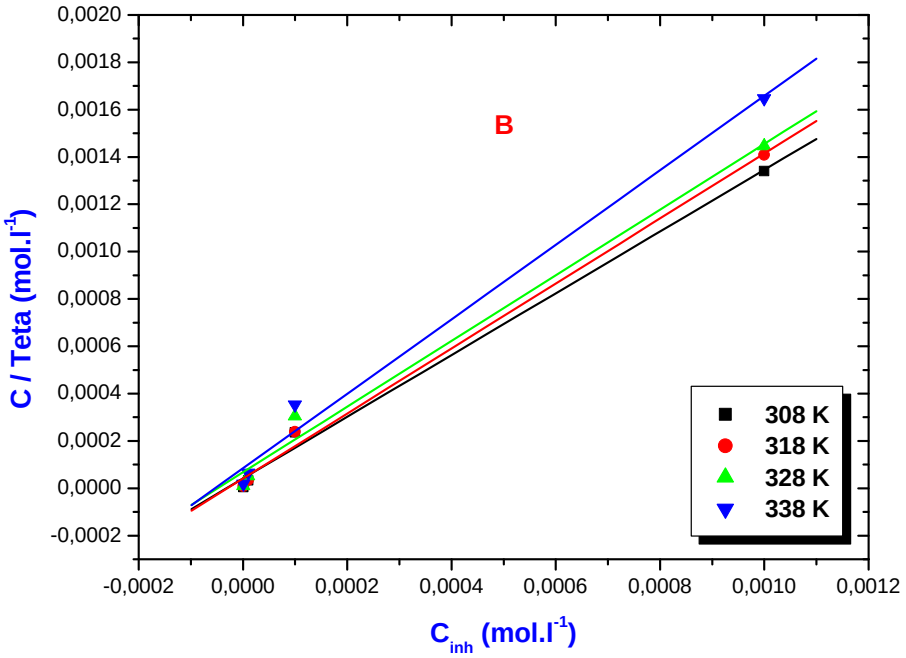


Figure III.9: Isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M à différents températures en présence de B

- les coefficients de corrélation linéaire (R^2) sont proches de 1.
- Les valeurs de la constance d'équilibre (K) ont été calculées. K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5}\exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{(III.6)}$$

Ce qui permet de déterminer ΔG_{ads}: $\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5K)$ (III.7)

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution en (mol/l).

II.6-Paramètres thermodynamiques d'adsorption :

II.6.1- Energie libre d'adsorption :

Les signes négatifs de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}, voisines de −20 KJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), 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).

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs A et B

Inhibiteurs	Température(K)	R^2	K_{ads}	$\Delta G°_{ads}$ (KJ/mol)
A	308	0,998	$2,91.10^4$	-36,63
	318	0,9999	$2,06.10^4$	-36,90
	328	0,9999	$1,54.10^4$	-37,28
	338	0,9999	$1,31.10^4$	-37,95
B	308	0,997	$2,45.10^4$	-36,18
	318	0,997	$1,97.10^4$	-36,79
	328	0,997	$1,48.10^4$	-37,16
	338	0,995	$1,19.10^4$	-37,68

Tableau III.7 : Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs A et B

Les valeurs de ΔG°ads calculées respectivement des deux composés en milieu acide sont au voisinage de −40 KJ.mol^{-1}, cela impliquent un partage ou un transfert d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal pour former une liaison, il s'agit d'une chimisorption.

II.6.2-Enthalpie et entropie standards d'adsorption :

La variation de logarithme de coefficient d'adsorption en fonction de la température pour les deux composés permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H°_{ads}$) et l'entropie standard d'adsorption en se basant sur les deux équations :

- Van't Hoff **[36]:** $K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G°_{ads}}{RT}\right)$ (III.8)
- Gibbs–Helmholtz **[37]**: $\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads}$. (III.9)

Où la pente est égale : $-\Delta H^0_{ads}/R$.

Et l'ordonné à l'origine égale : $\frac{\Delta S°ads}{R}$-ln 55.5

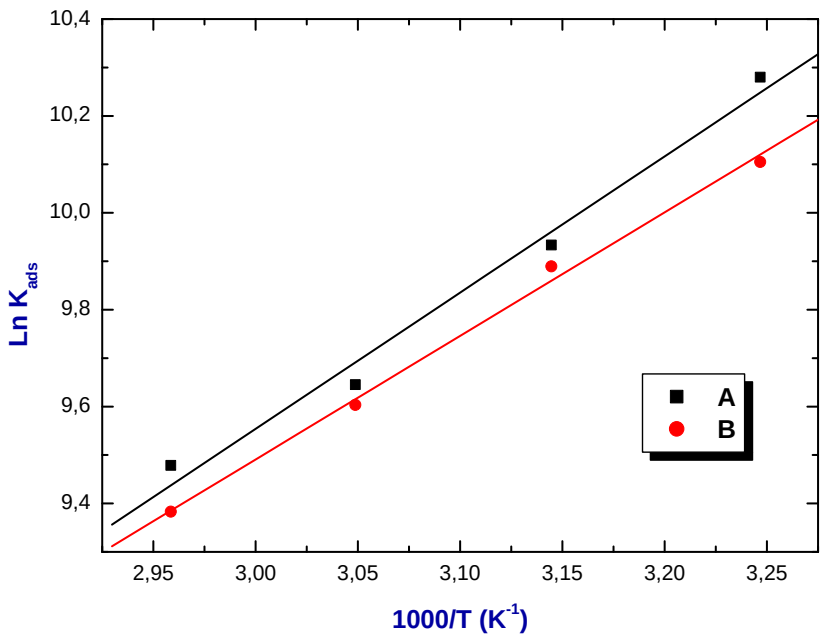


Figure III.10: Variation de Ln K_{ads} en fonction de l'inverse de la température

L'évolution de Ln K_{ads} en fonction de l'inverse de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques.

Inhibiteurs	$\Delta H°_{ads}$(kJ.mol^{-1})	$\Delta S°_{ads}$(J.mol^{-1} K^{-1})
A	-23,40	42,68
B	-21,22	48,71

Tableau III.8 : Valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'adsorption de A et B.

Il est supposé qu'un processus exothermique est attribué soit à une adsorption physique ou chimique, mais uniquement réaction endothermique correspondant à la chimisorption. Dans cette étude, les valeurs calculées de ΔH^0_{ads} pour les deux inhibiteurs sont négatifs (ΔH^0_{ads} = -23,40kJ / mol et ΔH^0_{ads} = -21,22kJ / mol) pour A et B, respectivement, ce qui reflète le comportement d'adsorption exothermique sur l'acier surface.

Les valeurs de ΔS^0_{ads} en présence de A et B (tableau III.8) sont large et positive expliqué par une augmentation de désordre a lieu en allant de réactifs dans le complexe de réaction de l'espèce adsorbée de métal **[38]**.

IV-Etude électrochimique

IV.1- Appareillage :

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule à 3 électrodes liée à un Potentiostat Radiometer Analytical type PGZ 100 piloté par un logiciel d'analyse « Voltalab Master 4 ». L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier doux est introduite dans un port-échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine, 1cm^2 de la surface de l'électrode est en contact avec la solution. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine et tous les potentiels sont référenciés à l'électrode de calomel saturée (ECS). Cette dernière est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

IV.2- Courbes de polarisation

IV.2.a-protocole opératoire :

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -800 mV jusqu'à -200 mV vs ER (Le potentiel a été balayé à partir des potentiels les plus cathodiques vers les potentiels anodiques pour éviter la pollution de l'électrolyte par le fer dissous) , avec une vitesse de balayage égale à 1 mV h^{-1},cette valeur est suffisamment faible, ce qui permet de s'approcher le plus possible des conditions de l'état stationnaire du système étudié. Les mesures du potentiel de l'acier /HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur sont faites après stabilisation du potentiel libre de corrosion de l'acier / HCl 1M, atteinte après 30 min.

IV.2.b-Influence de la concentration des inhibiteurs :

Les figures (III.11.12) représentent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier C38, en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau (III.9).

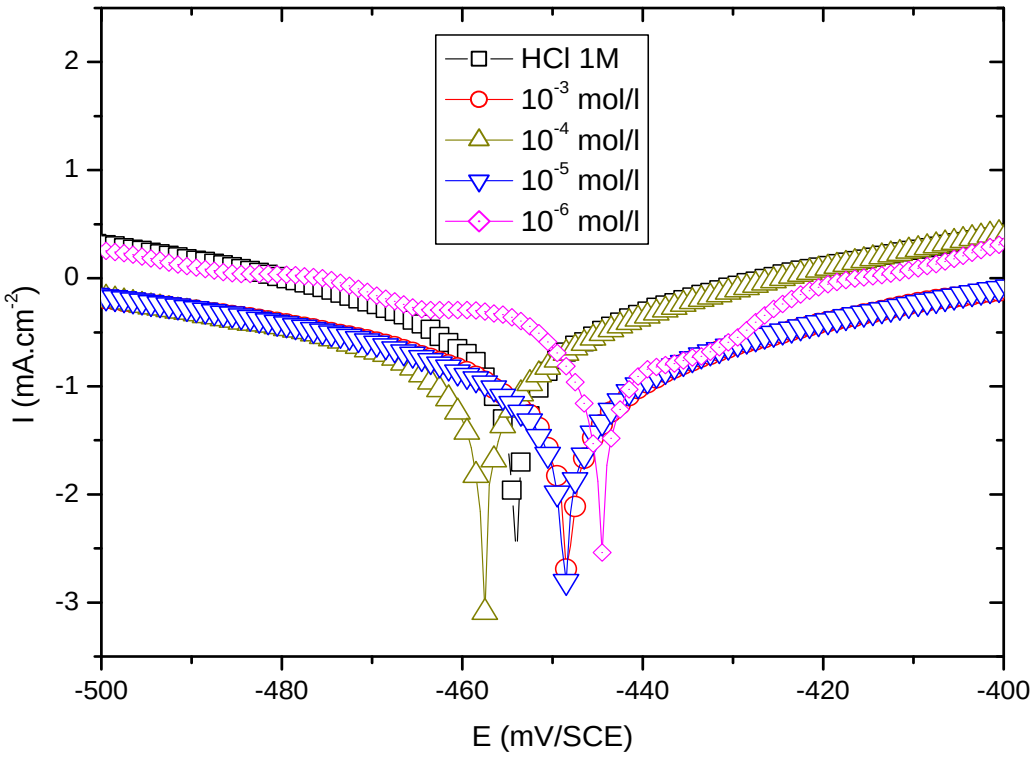


Figure III.11 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de l'inhibiteur A à différentes concentrations

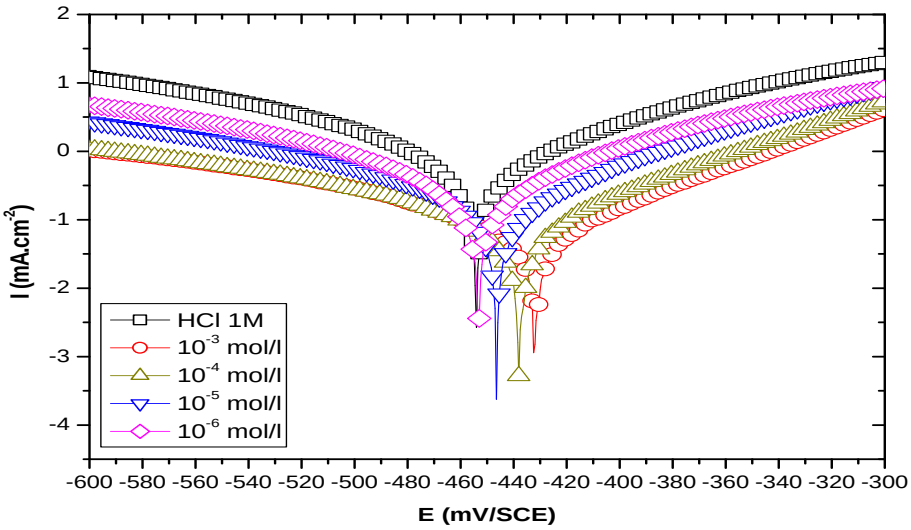


Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de l'inhibiteur B à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques, obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sont regroupés dans le tableau III.9.

Où L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation :

$$E_{inh}\%=(1-\frac{i'corr}{icorr})*100$$

I_{corr} et **i'_{corr}** correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

	Concentration	E corr (mV/SCE)	βc (mV/decade)	Ba (mV/decade)	Icorr (mA/cm²)	E (%)
HCl	**00**	-454	-185,3	153,6	1,9984	
A	**10^{-3}**	**-448,1**	**-187,5**	**89,9**	**0,39**	**80,48**
	10^{-4}	**-457,5**	**-162,7**	**67,9**	**0,4533**	**77,31**
	10^{-5}	**-448,5**	**-177,4**	**98**	**0,535**	**73,22**
	10^{-6}	**-444,6**	**-137,8**	**74,7**	**0,7743**	**61,25**
B	**10^{-3}**	**-431**	**-190,6**	**86,6**	**0,134**	**93,29**
	10^{-4}	**-437,5**	**-214,9**	**94,3**	**0,1925**	**90,36**
	10^{-5}	**-446,4**	**-201,3**	**116,1**	**0,4707**	**76,44**
	10^{-6}	**-453,2**	**-207**	**160**	**0,9201**	**54,01**

Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de I_{corr} à différentes concentrations des inhibiteurs A et B dans HCl 1M

L'analyse du tableau (III.9) et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites vérifiant la loi de Tafel indiquant ainsi que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- L'ajout des inhibiteurs A et B induit une diminution du courant cathodique et anodique cela indique que ces deux inhibiteurs agissent sur la réaction de dissolution de métal aussi que celle de réduction de proton, ce phénomène indique que les sites cathodique et anodique de l'acier doux pour les inhibiteurs A et B agit comme un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique.
- L'ajout des inhibiteurs fait varier faibl ement les valeurs de E_{corr} , ce qui confirme le caractère mixte des inhibiteurs A et B.
- L'efficacité inhibitrice des deux composés testés A et B augmente avec la concentration, et atteint des valeurs maximale respectivement 80,48 et 93,29% à 10^{-3} mol/l.

IV.3-Spectroscopie d'impédance électrochimique

IV.3.a- Protocole opératoire :

Les essais par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'interface acier/acide chlorhydrique sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations, ont été effectuées en mode potentiostatique au potentiel de corrosion E_{corr}, à 298 K avec variation de la fréquence de la valeur 100 KHz (HF) à 10 mHz (BF), et en appliquant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de ±10 mV crête à crête autour de la valeur stationnaire de E_{corr}. L'électrode est maintenue à E_{corr} pendant 30 min avant chaque mesure.

IV.3.b.-Influence de la concentration des inhibiteurs :

Les figures (III.13.14) représentent les diagrammes d'impédance de l'acier C38, en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs (A, B) à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces diagrammes sont donnés dans le tableau (III.10).

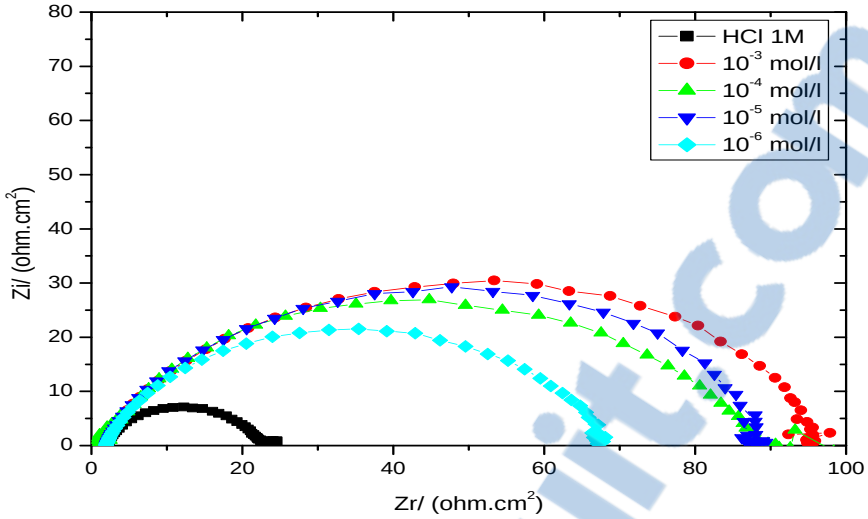


Figure III.13 : Diagramme d'impédance, d'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations de l'inhibiteur A

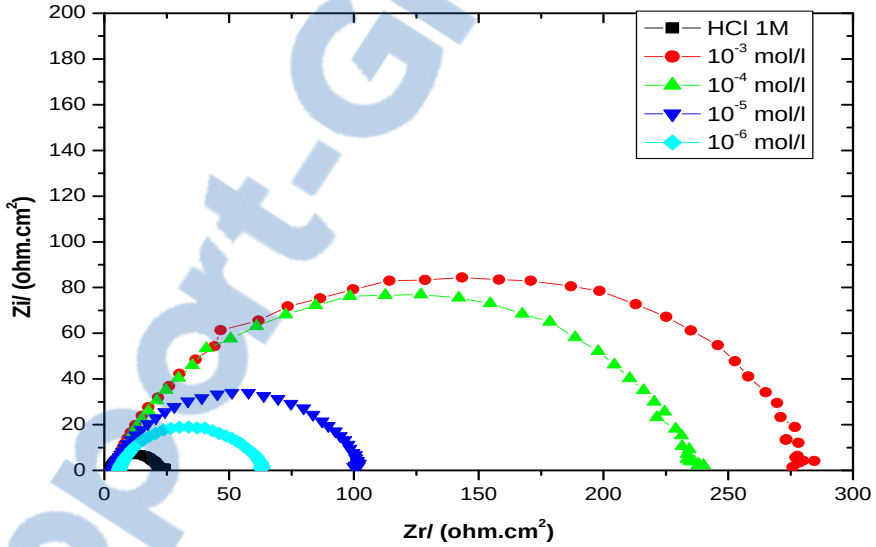


Figure III.14 : Diagramme d'impédance, d'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations de l'inhibiteur B

- Les diagrammes obtenus ne sont pas des demi- cercles parfaits, c'est-à-dire non centrés sur l'axe des réels. Ceci peut être attribué à la dispersion de fréquence dûe à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode qui résulte de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses **[39]**.

Rapport-Gratuit.com

- Ces diagrammes présentent une seule boucle capacitive bien définie dont la taille (diamètre) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, indiquant un accroissement dans le pouvoir inhibiteur.
- La résistance de transfert de charge est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_{im} = f(Z_{Re})$ avec l'axe des abscisses ; ou elle est calculée à partir de la différence d'impédances haute et basse fréquence sur l'axe du real.
- La capacité de la double couche C_d est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale (Z_{im} max) à partir de l'équation:

$$Cd = \frac{1}{2\pi f Rtc} \quad \text{(III.10)}$$

L'efficacité inhibitrice E de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$E = \frac{R_{t(inh)} - R_t}{R_{t(inh)}} * 100 \quad \text{(III.11)}$$

Où $R_{t(inh)}$ et R_t sans respectivement les valeurs de transfert de charges de l'acier après immersion avec et sans l'addition des inhibiteurs(en Ω cm²) .

Le tableau (III.10) présente L'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs (A, B) à différentes concentrations.

	Concentration	Rt(Ω. cm²)	Cdl(µF.cm^{-2})	E (%)
HCl	00	23,01	149,8	--
A	10^{-3}	94,89	83,86	76
	10^{-4}	91,14	96,03	75
	10^{-5}	87,04	110,3	73
	10^{-6}	66,29	115,5	68
B	10^{-3}	280,2	56,79	92
	10^{-4}	233,4	68,16	90
	10^{-5}	99,21	80,2	77
	10^{-6}	58,14	109,4	60

Tableau III.10 : Paramètres électrochimiques d'acier doux en milieu HCl 1M à différentes concentration

A partir des résultats du tableau ci-dessus, nous pouvons tirés les remarques suivantes :

- ✓ Les valeurs de la résistance de transfert de charges deviennent plus importantes avec l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs A et B.

- ✓ La capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de concentration des deux composés A et B. aussi cette diminution est très importante dans le cas de composé B, elle atteint **56,7 9**µF.cm^{-2} à une concentration de 10^{-3} mol/l. Ce comportement est lié à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier
- ✓ L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs A et B augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre des valeurs maximales respectivement 76 et 92% à 10^{-3} mol/l.
- ✓ Les résultats d'efficacités obtenues à partir de la méthode gravimétrique, des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique son en bon accord.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés inhibitrices et d'évaluer le pouvoir protecteur de deux inhibiteurs organiques vis-à-vis la corrosion d'un acier dans un milieu acide chlorhydrique 1M.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu HCl seul, et puis HCl avec des inhibiteurs différents pour étudier leur efficacité en fonction des facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de ce matériau, notamment la température et la concentration de ces inhibiteurs.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de « gravimétrie », en jouant sur la température et la concentration et en suite sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques.

L'étude gravimétrique montre que l'addition des composés étudiés provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de **79,95%** pour **P_1**, **88,42%** pour la même concentration **10^{-3}** mol/l.

Ces résultats ont montré que ces composés inhibent efficacement la corrosion de l'acier en milieu acide, et le plus efficace parmi ces produits est le 2ème.

L'adsorption des composés sur la surface de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les résultats électrochimiques montrent une diminution des densités de courants anodique et cathodique qui implique le caractère mixte du composé P_2 avec une prédominance cathodique

L'augmentation de la résistance de transfert de charge est parallèle avec la diminution de la capacité de double couche, en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

Les résultats obtenues des divers méthodes d'évaluation utilisées montre que la substitution du chlore permet d'augmenter la résistance de la molécule à la température, ainsi le composé substitué par le chlore donne des valeurs élevés en E% même à concentration faibles.

Sommaire

Introduction générale.....3

CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion et la protection des matériaux….....5

I. Généralités sur la corrosion 6

I.1-Définition 6

I.2-Types de corrosion.....6

I.3- Formes de corrosion.....6

I.4- Facteurs influençant la corrosion 7

I.5- Aspect économique de la corrosion 8

II. Aspect électrochimique de la corrosion 8

II.1- Réactions de corrosion.....8

II.2-Thermodynamique électrochimique 9

III-Protection et lutte contre la corrosion.....11

III.1-protection par revêtement.....11

III.2- Protection par inhibition.....12

Chapitre II : Méthodes expérimentales de l'évaluation de l'inhibition de corrosion…….20

I. Introduction.....21

II. Méthodes d'étude de la corrosion.....21

II.1- Méthode gravimétrique.....21

II.2- Méthodes électrochimiques.....22

Chapitre III : Résultats et discussions.....32

- Introduction.....32

- Définition du pyrazole.....32

I. Conditions expérimentales 32

I.1-Matériau utilisé 32

II.2-Milieu électrolytique.....32

II.3-Inhibiteurs testés.....33

III- Méthodes utilisées pour l'étude de la corrosion.....33

III.1- Méthode gravimétrique.....33

III.2- Effet de la concentration en inhibiteurs.....34

III.3-Effet de la température.....36

III.4-Paramètres thermodynamiques d'activation.....38

III.5-Isotherme d'adsorption 43

III.6-Paramètres thermodynamiques d'adsorption …….....45

IV-Etude électrochimique.....47

IV.1- Appareillage.....47

IV.2- Courbes de polarisation.....47

IV.3-Spectroscopie d'impédance électrochimique.....50

Conclusion Générale…….....54