

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université de Hamma Lakhder EL-OUED  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Réalisé Par :

**LEBBIHIAT Ilyas, KIME Oussama, FAIZA Sad**

THEME

*Etude de la propriété inhibitrice du composé N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu  $H_2SO_4$*

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

M. BEN MYA Omar

Président

M.C.A Univ. El-Oued

M. BOUGHEZAL Abd elsalam

Examineur

M.C.A Univ. El-Oued

M. LANEZ Elhafnaoui.

Rapporteur

M.C.B. Univ. El-Oued

Année Universitaire :2021/2022

# Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et la patience de mener à bien ce modeste travail.

Nous voudrions exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur le Dr. LANEZ Elhafnaoui pour sa disponibilité, son sérieux et ses conseils judicieux.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements à l'ensemble des enseignants de la faculté de technologie de l'université d'El Oued qui ont contribué à notre formation.

En définitive, nous remercions toute personne qui a participé de près ou de loin, de façon directe ou indirecte, à la réussite de ce travail pour lequel nous avons tant consacré en y mettant aussi tout notre cœur.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère qui m'a soutenu et contribué pleinement dans l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire.

À mon très cher père, pour son soutien, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères Fathi, Nacer et Ibrahime (abasse).

À toutes mes sœurs et tous les membres de ma famille.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis chacun a son nom.

**LEBBIHIAT Ilyas**

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère qui m'a soutenu et contribué pleinement dans l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire.

À mon très cher père, pour son soutien, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères Messaoud, Khaled et Saleh.

À toutes mes sœurs et tous les membres de ma famille.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis chacun a son nom.

**KIME OUSSAMA**

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère qui m'a soutenu et contribué pleinement dans l'aboutissement et la réussite de mon parcours scolaire.

À mon très cher père, pour son soutien, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères.

À toutes mes sœurs et tous les membres de ma famille.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis chacun a son nom.

**SAD FAIZA**

**Résumé :**

Le calcul de l'épaisseur de la corrosion formée sur une surface d'acier au carbone peut donner une idée de l'évolution de ce phénomène ainsi que de la détérioration de cette dernière au cours d'un événement pouvant provoquer la rupture des chaînes de production industrielle. Dans la première partie de ce travail, une explication théorique des techniques électrochimiques utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion d'un film d'oxyde de fer à partir de la réaction entre les protons dans l'eau dans laquelle l'acide sulfurique est dissous à une concentration de M0,5 et un cation métallique  $Fe^{+}$ .

Le but de ce travail est d'étudier le pouvoir inhibiteur de corrosion du composé organique N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone, et basé sur le modèle de circuit parabolique qui nous aide à déterminer le film d'oxyde de fer formé en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs avec des temps d'immersion jusqu'à 240 minutes ; Les résultats obtenus indiquent que la capacité inhibitrice augmente avec la concentration en N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone pour atteindre l'efficacité maximale autour de la concentration de 30ppm. Le décalage vers la droite de Tafel est interprété comme la N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone qui a une inhibition cathodique après que le potentiel de corrosion se transforme en valeurs négatives avec le déplacement de mV250.

**Mots clés :** Corrosion, Spectre d'impédance électrochimique, Courbe de polarisation

**المخلص:**

يمكن أن يعطي حساب سمك التآكل المتكون على سطح من الصلب الكربوني فكرة عن تطور هذه الظاهرة وكذلك تدهور الأخيرة أثناء سير الشيء الذي يمكن أن يتسبب في تمزق سلاسل الإنتاج الصناعي. في الجزء الأول من هذا العمل تم إجراء شرح نظري للتقنيات الكهروكيميائية المستخدمة لتحديد نسبة التآكل لفيلم من أكسيد الحديد من التفاعل بين البروتونات الموجودة في الماء الذي يذوب فيه حامض الكبريتيك بتركيز M0.5 والكاتيون المعدني  $Fe^{+}$ .

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة تثبيط التآكل للمركب العضوي N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone و انطلاقا من نموذج الدائرة المكافئ الذي يساعدنا في تحديد فيلم أكسيد الحديد المتكون في غياب وفي وجود تركيزات مختلفة من المثبطات مع أوقات غمر تصل إلى 240 دقيقة ؛ النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن القدرة المثبطة تزداد مع تركيز N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone للوصول إلى أقصى قدر من الكفاءة حول تركيز 30 جزء في المليون. الإزاحة إلى اليمين من Tafel تفسر على أن N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone الذي لديه تثبيط كاثودي بعد احتمال التآكل يتحول إلى قيم سالبة مع إزاحة mV250.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل ، طيف الممانعة الكهروكيميائية ، منحني الاستقطاب

**Abstract:**

Calculating the thickness of the corrosion formed on a carbon steel surface can give an idea of the evolution of this phenomenon as well as the deterioration of the latter during an event that can cause the rupture of the chains of industrial production. In the first part of this work, a theoretical explanation of the electrochemical techniques used to determine the corrosion rate of an iron oxide film from the reaction between protons in water in which sulfuric acid is dissolved at a concentration of M0.5 and a metal cation  $Fe^{+}$ .

The aim of this work is to study the corrosion inhibiting power of the organic compound N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone, and based on the parabolic circuit model which helps us to determine the iron oxide film formed in the absence and in the presence of different concentrations of inhibitors with immersion times up to 240 minutes; The results obtained indicate that the inhibitory capacity increases with the concentration of N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone to reach the maximum efficiency around the concentration of 30ppm. The Tafel right shift is interpreted as N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone which has cathodic inhibition after the corrosion potential turns to negative values with the shift of mV250.

**Keywords:** Corrosion, Electrochemical impedance spectrum, polarization curve

# Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicace .....	ii
Résumé .....	v
Sommaire .....	vi
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux .....	ix
Nomenclatures.....	x
Introduction Générale.....	1
Conclusion Générale .....	62
Références .....	63
Résumé .....	xi

## Chapitre I : Contexte théorique

<b>1. Introduction</b> .....	4
<b>2. Rappel théorique sur la corrosion</b> .....	5
2.1. Définition de la corrosion .....	5
2.2. Type de corrosion.....	5
2.3. Forme de la corrosion.....	7
<b>3. Méthodes d'étude de la corrosion</b> .....	14
3.1. Méthodes classiques .....	14
3.2. Mesures de perte de masse .....	15
3.3. Dosages de la concentration de cations $Mn^+$ en sol .....	15
3.4. Exploitation de la réaction de réduction .....	15
3.5. Mesure de Perte d'épaisseur .....	16
<b>4. Protection contre la corrosion</b> .....	16
4.1. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs .....	17
4.2. Propriétés des inhibiteurs .....	18
4.3. Utilisation .....	18
4.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion .....	19
4.5. Les classes d'inhibiteurs.....	20
4.6. Par domaine d'application.....	22
<b>5. Inhibiteurs organiques</b> .....	22

## Chapitre II : Techniques expérimentales

<b>1. Les courbes de polarisation</b> .....	24
1.1. Introduction .....	24
1.2. Définition des courbes de polarisation .....	24
1.3. Tracé des courbes de polarisation .....	27
<b>2. Les courbes de Tafel</b> .....	29
2.1. Méthode électrochimique .....	30
2.2. Extrapolation des droites de Tafel .....	30
<b>3. La Spectroscopie d'impédance électrochimique</b> .....	31
3.1. Historique .....	31
3.2. Introduction .....	33
3.3. Spectroscopie D'impédance Electrochimique .....	33
3.4. Définition .....	37
3.5. Les différents types d'impédance électrochimique.....	37
3.6. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	38
3.7. Les applications de SIE .....	42
3.8. Les avantages de la SIE.....	43
<b>4. Conclusion</b> .....	43

## Chapitre III : Résultats et Discussions

<b>1. Introduction</b> .....	44
<b>2. Montage et appareillage électrochimique</b> .....	44
<b>3. La cellule électrochimique</b> .....	45
3.1. Electrode de référence .....	45
3.2. Électrode auxiliaire .....	46
3.3. Électrode de travail.....	47
<b>4. Conditions expérimentales</b> .....	49
4.1. Préparation de la solution d'acide sulfurique.....	49
4.2. Préparation de l'inhibiteur.....	49
4.3. Travail sur l'appareil.....	50
<b>5. Interprétation des résultats</b> .....	51
5.1. Introduction .....	51
5.2. Les courbes de polarisation .....	51
5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE .....	56

# Liste des figures

Fig I.1. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	7
Fig I.2. Corrosion par piqure .....	9
Fig I.3. La corrosion galvanique .....	10
Fig I.4. Corrosion érosion /abrasion/cavitation .....	10
Fig I.5. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint .....	11
Fig I.6. Coupe métallographique Montrant une corrosion sélective d'un laiton .....	12
Fig I.7. Corrosion sous contraintes.....	13
Fig I.8. La corrosion inter granulaire.....	14
Fig I.9. Classement des inhibiteurs de corrosion .....	21
Fig I.10. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	23
Fig II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation.....	25
Fig II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant- tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion.....	27
Fig II.3. Courbe Log $i$ en fonction de potentiel $E$ et droite de Tafel.....	30
Fig II.4. Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances.....	34
Fig II.5. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	36
Fig II.6. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	38
Fig II.7. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale...	40
Fig II.8. Tracé de l'équation pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.....	41
Fig II.9. Tracés de $\Delta E$ (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U1, U2, U3), pour un système électrochimique donné.....	42
Fig III.1. Un dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres d'impédance électrochimique..	44
Fig III.2. : La pile électrochimique.....	45
Fig III.3. : Électrode de référence.....	46
Fig III.4. : Électrode auxiliaire.....	47
Fig III.5 : Electrode de travail.....	49
Fig III.6. : Structure chimique de N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone.....	49
Fig III.7. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M sans et avec ajout de différentes concentrations d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.....	53
Fig. III.8. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution $H_2SO_4$ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différents temps d'immersion.....	59

## Liste des tableaux

Table III.1. Composition chimique d'acier carbonique XC52.....	47
Table III.2. Les concentrations finales de l'inhibiteur.....	50
Table III.3. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M obtenus par les courbes de polarisation avant et après l'ajout de différentes concentrations de composés N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone 25°C.....	55
Table III.4. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M obtenu par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations de composé N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone à différents temps d'immersion.....	60

# Nomenclatures

- $C_{dc}$  : Capacité de double couche, (F/cm).
- $R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge ( $\Omega/cm^2$ ).
- $E$  : Potentiel, (V).
- $R_s$  : Résistance de solution ( $\Omega/cm^2$ ).
- $R_e$  : Résistance de l'électrode, ( $\Omega/cm^2$ ).
- $Z$  : Impédance, ( $\Omega/cm^2$ ).
- $f$  : Fréquence. (Hz)
- $\varphi$  : Déphasage, (Rad ).
- $Re(Z)$  : Partie réelle de l'impédance, ( $\Omega/cm^2$ ).
- $Im(Z)$  : Partie imaginaire l'impédance, ( $\Omega/cm^2$ ).
- $d$  : Epaisseur de précipité (nm).
- $\epsilon_0$  : Permittivité du vide, (F.cm-2).
- $\epsilon$  : Permittivité relative du revêtement, ( F.cm-2).
- $\epsilon\epsilon$  : Le constant diélectrique de molécule d'eau, (F.cm-2).
- $V_{corr}$  : vitesse de corrosion, (mol /s.m<sup>2</sup>)
- $F$  : Constante de faraday = 96500 (C/mol)
- $I_{corr}$  : La densité de courant d'échange, (A)
- $\eta$  : La surtension à l'électrode, (V).
- $\beta$  : Coefficient de Tafel, (/)

# **Introduction Générale**

## **Introduction générale**

La corrosion peut être définie comme une réaction physico-chimique entre le métal et le milieu environnant, qui entraîne des modifications de ses propriétés [1], les processus de corrosion dans ces environnements dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses propriétés chimiques, sa température, etc.) qui n'interfèrent pas individuellement, de ce fait, la corrosion a donné lieu et donne encore lieu à de nombreuses études car c'est un phénomène complexe et souvent spécifique que l'on rencontre au quotidien, d'une grande importance économique. Elle raccourcit la durée de vie des matériaux, entraînant de nombreux coûts de remplacement et une perte de productivité, préjudiciables à de nombreux secteurs industriels.

Avec la grande variété de matériaux disponibles sur le marché, il s'ensuit que la nature des problèmes de corrosion et leur solution sont étroitement liées au choix des matériaux, à sélectionner pour une application particulière dans un environnement causal, en tenant compte non seulement de son résistance mais également de critères tels que les propriétés de formation, le coût et la disponibilité [2]. Dans ce cas, des matériaux métalliques, notamment l'acier, qui constituent les matériaux métalliques, en particulier l'acier, qui constituent les matériaux de base dans la corrosion de nombreuses structures, sont très sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec des atmosphères humides ou immergés dans l'eau douce ou salée, ou enterrés dans le sol ou dans plus ou solutions les moins agressives [3].

Aujourd'hui, l'acier au carbone a pris une place prépondérante dans la vie ; notamment dans le domaine industriel du fait de son faible coût de fabrication, voire de ses différentes propriétés, et de sa résistance mécanique et thermique. Ce matériau est

disponible dans de nombreuses formes et tailles pour de nombreuses applications. Malgré ces bonnes propriétés, il est exposé au problème de la corrosion ; qui a plusieurs conséquences dans les industries (arrêt de production, accident et risque de pollution, etc.) ; qui sont des événements fréquents à fort impact économique. L'acier est toujours exposé à la corrosion et les pertes indirectes causées par ce phénomène sont souvent supérieures aux pertes directes. Parmi les facteurs provoquant la corrosion des métaux dans les installations industrielles, les solutions acides sont largement utilisées dans les industries, ses principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination des dépôts localisés (dépôts bactériens) [4].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique selon l'ordre national des ingénieurs en l'inhibiteur de corrosion (NACE) est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement à faible concentration. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection temporaire (en particulier, lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un environnement très agressif) [4].

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, le développement d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient aujourd'hui un enjeu important. C'est pour cette raison en particulier, mais aussi pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée depuis une décennie. La demande croissante d'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à se lancer sur ce marché socio-économique [5]. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en matière d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est aujourd'hui préférée à celle des inhibiteurs inorganiques principalement

pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement composés de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils ont au moins un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal, comme l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [4].

L'objectif de notre travail de fin d'étude est d'évaluer le pouvoir inhibiteur de l'aniline, qui est un composé organique à fonction amino-organique, contre la corrosion d'une surface métallique d'un acier au carbone XC52 immergé dans une solution d'acide sulfurique à l'aide de la technique du spectre d'impédance électrochimique (SIE).

Conformément à ce qui précède, cette thèse est composée de deux parties :

- **La première partie** : Il s'agit du résumé bibliographique de la thèse qui contient deux chapitres : Chapitre 01 : Ce chapitre a pour objectif de donner un aperçu théorique général de la corrosion des métaux, du mode d'action et du type de protection de l'acier ; Ainsi dans le second chapitre : une description théorique des différentes méthodes électrochimiques utilisés dans ce travail.
- **La deuxième partie** : Il s'agit de la partie expérimentale de notre travail et sera divisée en deux chapitres : chapitre 01 : présente le protocole expérimental des expériences électrochimiques, le montage utilisé et les conditions expérimentales ; puis le second chapitre : contient les principaux résultats obtenus avec leur discussion.
- Enfin, **une conclusion** qui synthétise les principaux résultats des recherches menées tout au long de la préparation de cette thèse

# I. Contexte théorique

## 1. Introduction

La corrosion peut être définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des changements dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation importante de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût global de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du PNB (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de corrosion et une meilleure application des techniques de protection [6].

Les aciers sont très utilisés pour les structures industrielles, ils sont souvent utilisés dans les stations de pompage et les conduites d'eau qui se corrodent au contact des eaux naturelles, notamment dans le sud. L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et du sulfate de sodium qui malheureusement sont le plus souvent des fluides agressifs pour l'acier. Leur résistance à la corrosion dépend fortement d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais dans une relation plus ou moins complexe entre eux : l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les contraintes qui lui sont imposées, etc. [7].

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une gamme de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification de l'environnement corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent une manière originale de lutter contre la corrosion [8], l'originalité vient du fait que le traitement anti-corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [6].

Ce chapitre a pour but de rappeler les données bibliographiques nécessaires pour situer le contexte de notre étude. Nous décrivons dans un premier temps le phénomène de corrosion et plus particulièrement la corrosion de l'acier. Nous introduirons ensuite des notions sur les inhibiteurs de corrosion, en particulier l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l'utilisation d'inhibiteurs à base de composés amino-organiques.

## **2. Rappel théorique sur la corrosion**

### **2.1 Définition de la corrosion**

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet de manière progressive aux points de contact avec le milieu environnant [9].

Il définit, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [10].

### **2.2 Type de corrosion**

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

#### **2.2.1 Corrosion chimique (sèche)**

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gaz (gaz d'O<sub>2</sub>, gaz H<sub>2</sub>S et gaz CO<sub>2</sub>). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se

produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [11].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans  $\text{CCl}_4$ ) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [12].

### **2.2.2 Corrosion biochimique (bactérienne)**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [12].

### **2.2.3 Corrosion électrochimique (humide)**

En général, si le réactif est liquide, il est accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosifs qui existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ .... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [13].

## 2.3 Forme de la corrosion

Le processus de la corrosion des métaux prend quelques nombreux de formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

### 2.3.1 Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [14].

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Fig I.1. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [11].

### 2.3.2 *Corrosion localisée*

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [11].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [9].

#### ✓ **La corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (acier inoxydable, les alliages d'aluminium) [15]



Fig I.2. Corrosion par pique [15].

✓ **La corrosion galvanique**

C'est un phénomène superficiel, ce type de corrosion est causé par le couplage électrique de deux métaux ou alliages différents plongés dans la solution. Le polissage des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour effet d'augmenter la résistance à l'usure des alliages nobles (cathode) et de réduire la résistance à l'usure des alliages anodiques moins nobles. Où la corrosion galvanique fonctionne comme une pile, qui se compose d'une solution d'électrolyte, qui est une solution d'acide diluée en général. Elle est également appelée corrosion bimétallique en raison de la formation d'une cellule électrochimique entre deux métaux [16].



Fig I.3. La corrosion galvanique [16].

✓ **La corrosion avec érosion**

Peut se produire lorsqu'une couche de produits de corrosion adhérente et continue à la surface du métal est détruite localement par abrasion consécutive au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient. On observe alors une accélération de la corrosion. Ces divers types de corrosion interviennent rarement indépendamment les uns des autres ce qui a pour effet de rendre plus complexe l'interprétation des phénomènes de corrosion [16].

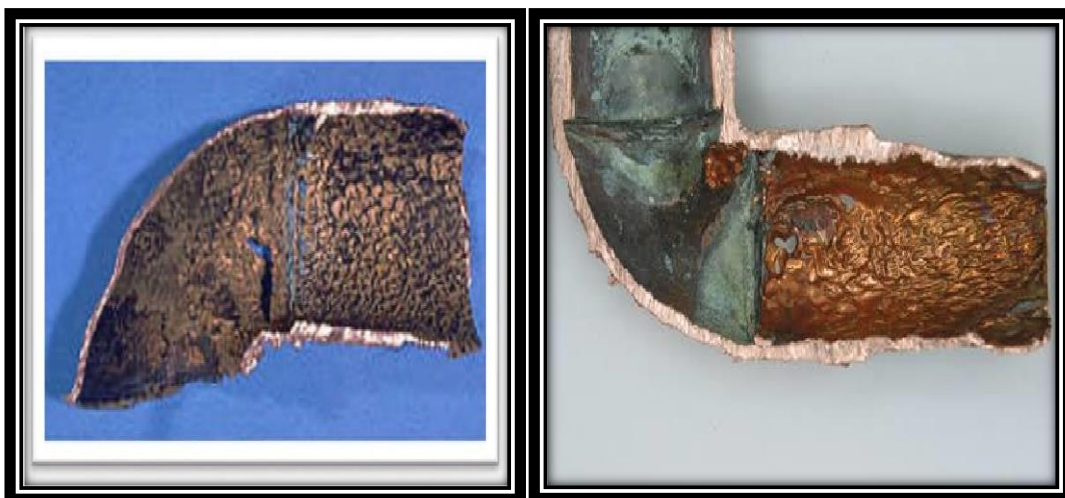


Fig I.4. Corrosion érosion /abrasion/cavitation [16].

### ✓ Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à la 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 fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif car ces films sont instables en présence de concentration élevées en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$  [17].



Fig I.5. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [17].

### ✓ La corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode d'usure conduit à la dégradation sélective de l'un des éléments d'alliage s'il est homogène ou de l'une des étapes si l'alliage est polyphasé. Il consiste en une dégradation sélective d'un élément en alliage et d'autres éléments restent inchangés. Le métal devient poreux et perd sa force [18].



Fig I.6. Coupe métallographique Montrant une corrosion sélective d'un laiton [18].

### ✓ Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis, ...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [15].

### ✓ Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C)

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives :

- Une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (pique).
- Une phase de propagation dans laquelle la pique devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température [15].



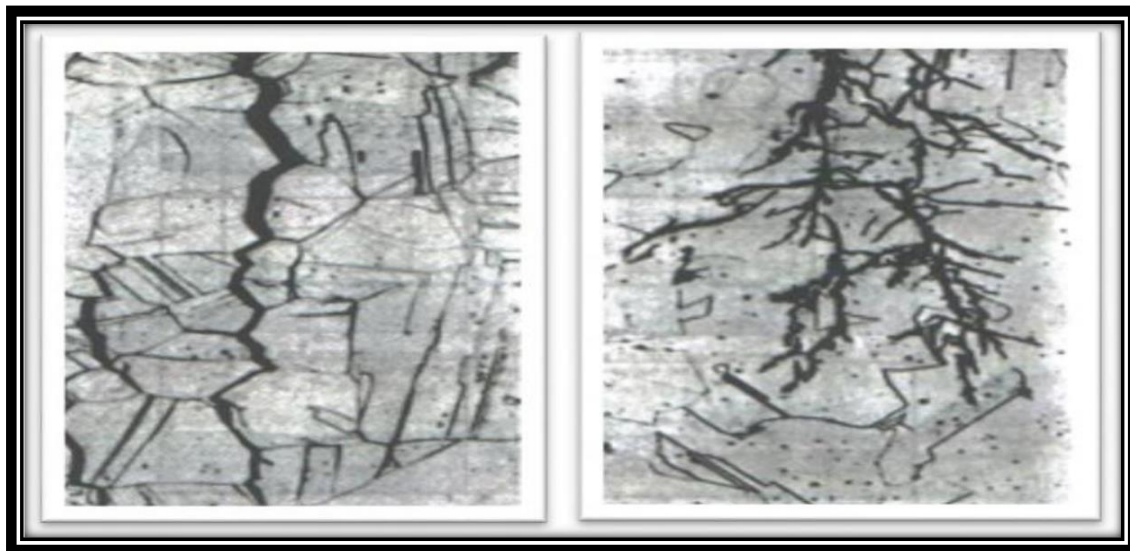
Fig I.7. Corrosion sous contraintes [15].

#### ✓ La corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Mais dans certaines conditions, les joints de grains sont un site d'usure locale très

important, tandis que le reste des matériaux n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques.

Ce type d'usure peut être dû à des impuretés dans le joint ou à une fertilisation locale (ou épuisement) dans l'un des composants [18].



A. Corrosion inter granulaire

B. Corrosion Trans granulaire

Fig I.8. La corrosion inter granulaire [18].

### 3. Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface de la solution métallique est un système complexe, chaque méthode d'identification du taux d'érosion conduira donc à une approche différente de cette quantité, selon La nature des hypothèses sur lesquelles la technologie est utilisée. Plus de façons Les plus courantes sont : la gravimétrie, qui est une très ancienne méthode de mesure directe, Méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) [19].

#### 3.1 Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

### 3.2 Mesures de perte de masse

Dans le cas d'une perte de masse  $\Delta m$  au cours d'une durée  $\Delta t$ , on exprime la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  par la relation :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{p.s.\Delta t} \quad (I.1)$$

Avec:

$v_{cor}$ : vitesse de corrosion (cm/an).

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ : Perte de masse par unité de temps (g/an).

P : Masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>).

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm<sup>2</sup>)

### 3.3 Dosages de la concentration de cations $Mn^+$ en sol

$$v_{corr} = \frac{\Delta c}{p.s.\Delta t} v \quad (I.2)$$

Avec :

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ : Variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/L.an).

V : volume de solution (L).

### 3.4 Exploitation de la réaction de réduction

À condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement

$$v_{corr} = \frac{\Delta v_{H_2} \cdot M}{v_{mol} \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I.3)$$

Avec :

$\frac{\Delta v_{H_2}}{\Delta t}$ : Volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an).

$V_{mol}$  : Volume molaire (22,4 L/mol, dans les conditions normales de température et de Pressions).

$M$ : masse molaire d'acier (g/mol).

Remarque : dans le cas où le cation  $Mn^+$  n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques

### 3.5 Mesure de Perte d'épaisseur

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [20].

## 4. Protection contre la corrosion

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, 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 (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [21].

#### **4.1 Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs**

##### **4.1.1 Définition Les inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif " [22].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "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 " [23].

## 4.2 Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux [24].

## 4.3 Utilisation

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations. Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [21].

#### 4.4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).

- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [21].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.

- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [25].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieu [21].

#### **4.5 Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [21].

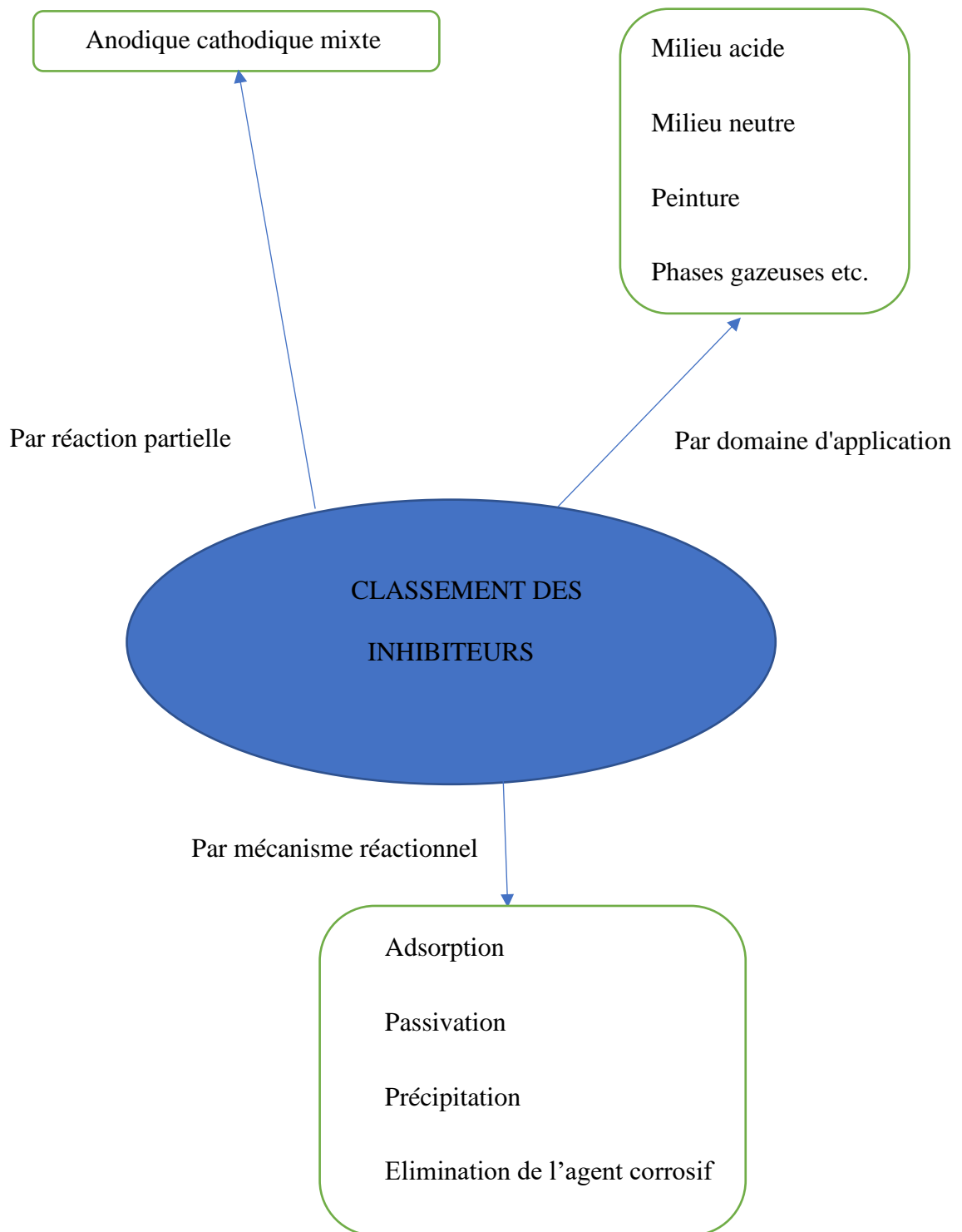


Fig I.9. Classement des inhibiteurs de corrosion

#### 4.6 Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [26].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

### 5. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans des conditions précisées [27]. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure 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 (-NH<sub>2</sub>),

- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH).

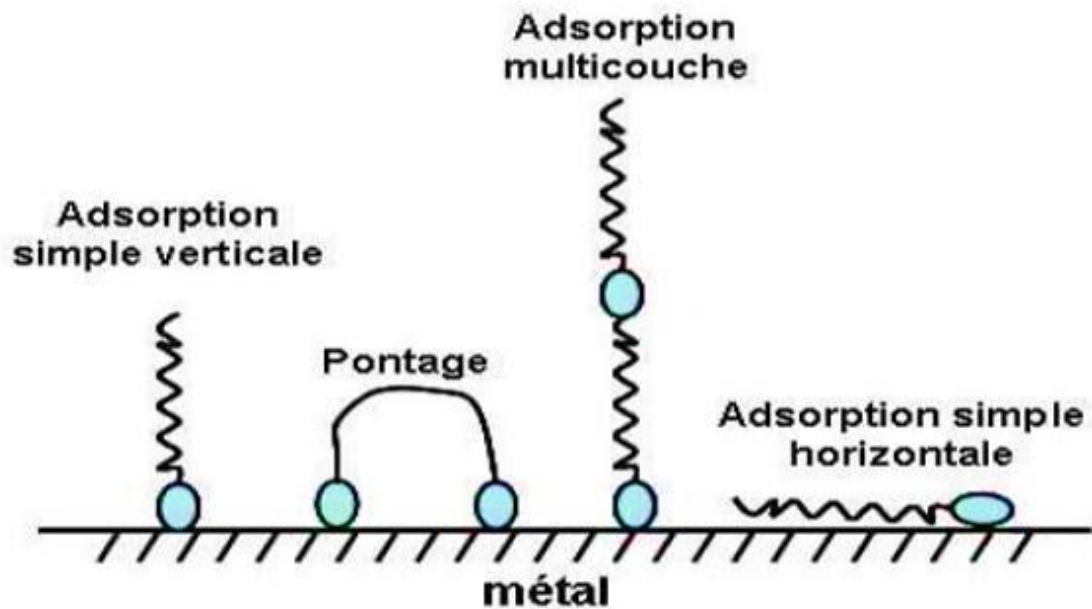


Fig I.10. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [28].

## **II. Techniques expérimentales**

## 1. Les courbes de polarisation

### 1.1 Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

### 1.2 Définition des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend part à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

Les courbes  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  constituent les courbes de polarisation. Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe

(tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasistationnaire.

Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire.

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 [29].

Pour la détermination d'une courbe de polarisation potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre pour que les mesures puissent être effectuées. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

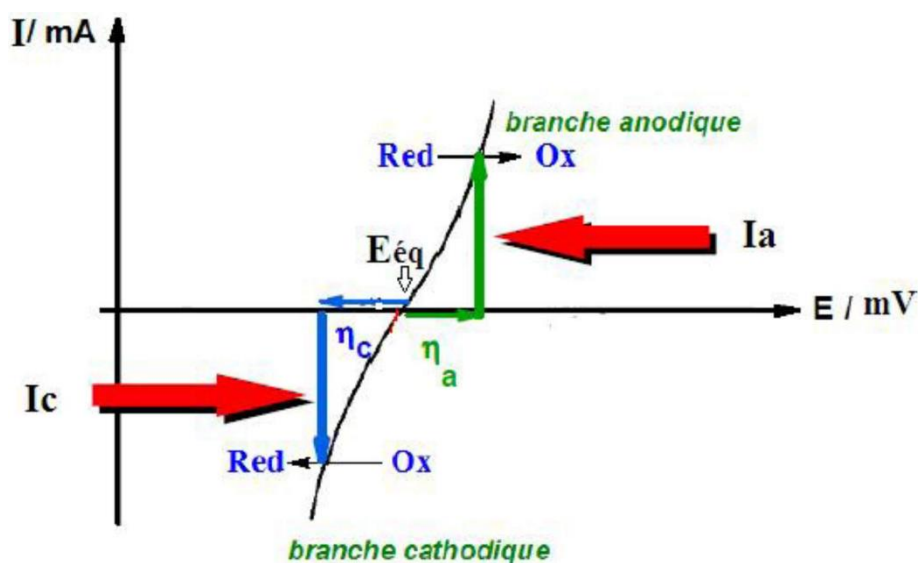


Fig II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation.

La méthode des courbes de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion qui est liée à la cinétique régissant le processus électrochimique (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de mole d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$i = zFv \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$i$  : densité de courant de transfert de charges ( $A \cdot m^{-2}$ )

$z$  : valence du métal

$v$  : vitesse de réaction ( $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ )

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension de l'électrode et de paramètres cinétique  $i_0$  et  $r_i$  (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert). Cette expression est connue sous le nom de la relation de Butler-Volmer [30].

$$I = I_0 \left[ \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \frac{-(1 - \alpha) \cdot z \cdot f \cdot \eta}{R \cdot T} \quad (\text{II.2})$$

$$I = I_0 \left( e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$I$  : intensité globale correspondante à la surtension

$\eta$  :  $E - E_{\hat{e}q}$  (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

$\alpha$  : coefficient de transfert

$T$  : température absolue.

$I_0$  : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

$\beta_a$  : coefficient de Tafel anodique.

$\beta_c$  : coefficient de Tafel cathodique.

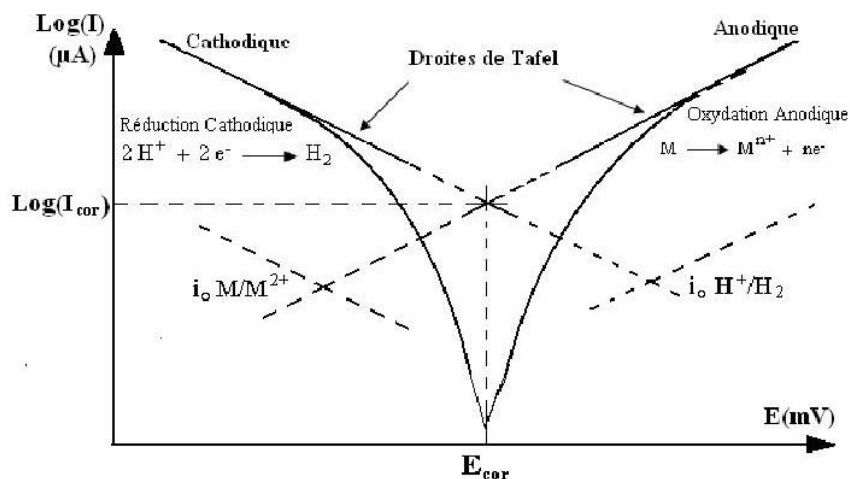


Fig II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant- tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion.

La méthode des droites de Tafel donne des mesures rapides et sa mise en oeuvre est relativement simple.

L'efficacité inhibitrice dans le domaine de corrosion est définie par l'équation suivante [31] :

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \tag{II.4}$$

Où  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$  sont les densités de courant de corrosion du métal dans la solution corrosive sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

### 1.3 Tracé des courbes de polarisation

Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I=f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes, 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. Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode. . .) Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- ✓ Cinétique d'activation (ou transfert de charge) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré  $E=b \log I +a$  (loi de Tafel). L'extrapolation du droit de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion .la densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.
- ✓ Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaitre un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_i$ .la vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.
- ✓ Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$\eta/I = \eta/(I^*) = \eta/IL \quad (\text{II.5})$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte,  $I^*$  le courant corrigé de la diffusion et  $IL$  le courant du palier 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 [24].

## 2. Les courbes de Tafel

Méthode de Tafel : Cela a pour effet de changer l'échelle des ordonnées afin de passer à une échelle logarithmique.

La méthode de Tafel sert à déterminer le courant et potentiel de corrosion d'un métal dans la solution. Il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne le courant et le potentiel de corrosion.

- ✓ La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode.
- ✓ Les micro-anodes sont le siège d'une seule surface d'électrode ( $\text{cm}^2$ ).
- ✓ Les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation.

C'est à dire que les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions d'exponentielle [32].

La cinétique de ces réactions obéit alors à la loi de Tafel.

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{II.6})$$

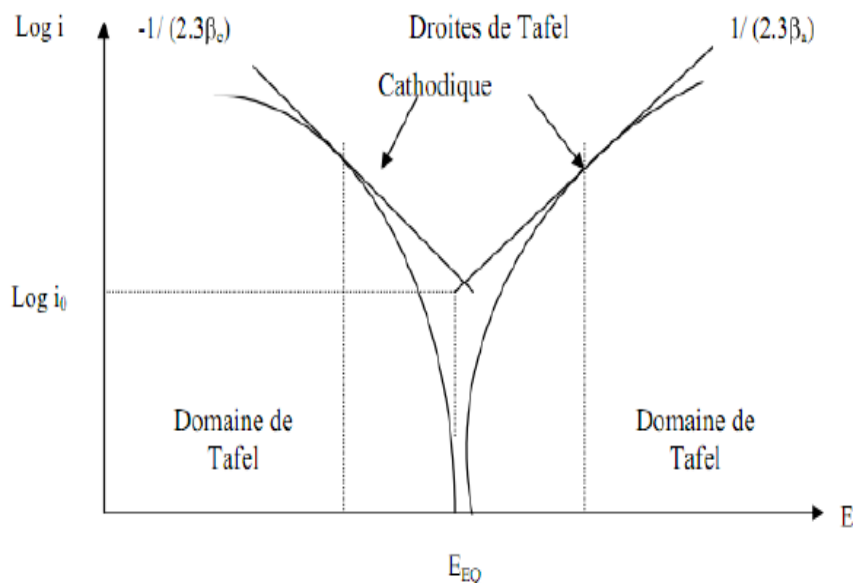


Fig II.3. Courbe  $\text{Log } i$  en fonction de potentiel  $E$  et droite de Tafel.

## 2.1 Méthode électrochimique

Les méthodes précédentes, parfois dite "méthodes classiques" ne donnent aucune indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent extrêmement long dans des milieux peu corrosifs. Contrairement, les méthodes électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Dans le cas des réactions qui sont contrôlées par des réactions de transfert de charges, on distingue deux méthodes expérimentales :

- ✓ L'extrapolation des droites de Tafel.
- ✓ Mesure de la résistance de polarisation [33].

## 2.2 Extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion

L'équation de Butler-Volmer pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit.

$$i = i_{\text{corr}} \exp(n \div \beta a) - i_{\text{corr}} \exp(-\eta \div \beta \alpha) \quad (\text{II.7})$$

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel, fournit alors la valeur de la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ . Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive.

Par exemple : la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler-Volmer correspond à l'équation suivant.

$$I = -i_{\text{corr}} \exp(-\eta \div \beta \alpha) \quad (\text{II.8})$$

Au potentiel de corrosion ( $\eta$ ), le courant de corrosion vaut  $i=i_{\text{corr}}$  et la vitesse de corrosion.

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \div nFA \quad (\text{II.9})$$

$$I_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \div A \quad (\text{II.10})$$

A : la surface de l'électrode de travail [ $\text{cm}^2$ ].

F : nombre de Faraday =96500 coulombs.

n : nombre d'électrons mise en jeux [34].

### 3. La Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### 3.1 Historique

L'histoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est brièvement passée en revue, en commençant par les fondations posées par Heaviside au fin du siècle sous la forme de théorie des systèmes linéaires (TSL), ce dernier a inventé les mots inductance et capacitance.

Warburg a apparemment été le premier à étendre le concept d'impédance au électrochimie quand il a dérivé la fonction d'impédance pour un processus diffusion qui porte son nom dans la même période [35].

Mais de point de vue de l'application aux systèmes physiques l'histoire de la spectroscopie d'impédance commence en 1894 grâce à des efforts de Nernst, Nernst a appliqué le pont électrique inventé par Wheatstone à la mesure constantes de diélectrique pour des électrolytes aqueux et des fluides organiques différents.

L'approche du Nernst a été bientôt employée par d'autres savants pour la mesure des propriétés diélectriques et la résistance des cellules galvaniques. Finkelstein a appliqué la technique à l'analyse de la réponse diélectrique des oxydes, Warburg a développé des expressions de la réponse d'impédance associée aux lois de diffusion, développé 50 ans plus tôt par Fick.

En 1920 l'impédance a été appliquée aux systèmes biologiques et la réponse diélectrique des suspensions de sang. Franklin a exploré la relation entre la structure à double couche sur l'électrode de mercure en 1940. En suite les frères Cole ont montré que la fréquence dépend d'un constant diélectrique complexe en 1941.

Dolin et Ershler ont appliqué le concept d'un circuit équivalent à la cinétique électrochimique dont ses éléments étaient indépendants de la fréquence. Au début des années 1950, l'impédance a commencé à être appliquée aux systèmes des réactions plus compliqués et les techniques de régression complexe non linéaire développées au début de 1970 [36].

Webb et al 2002 ont utilisé plusieurs types de mesures locales et en particulier le SECM pour étudier le rôle des inclusions de MnS sur l'initiation de piqûres sur des aciers. Gabrielli et al 2006 ont utilisé un couplage du microscope électrochimique avec

la microbalance à quartz pour étudier la rupture du film passif et la propagation de la piquûre [37].

### 3.2 Introduction

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc...

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist.

Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [38].

### 3.3 Spectroscopie D'impédance Electrochimique

Dans tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Tremillon, J.P.Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli.

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension.

Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le

signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.11})$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.12})$$

L'impédance  $Z$  est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.13})$$

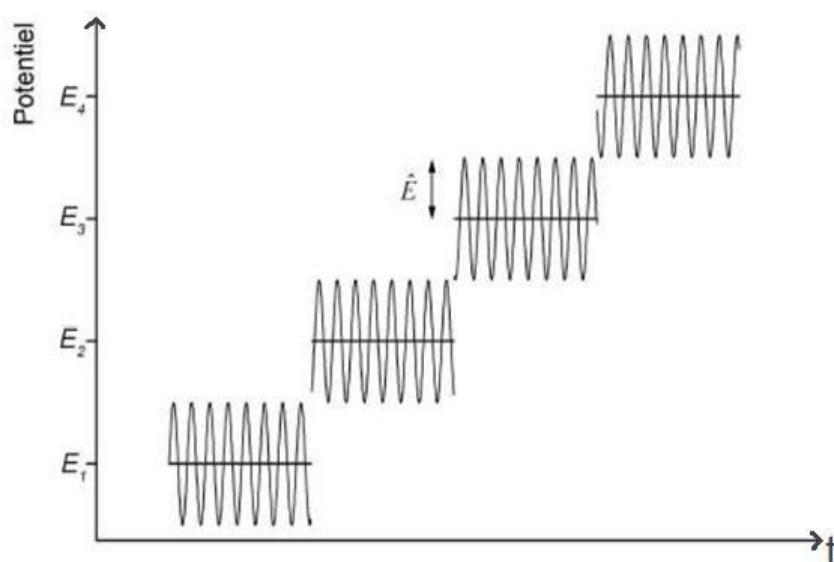


Fig II.4. Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances.

$|Z|$  étant le module et  $j$  le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire:

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{II.14})$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (\text{II.15})$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (\text{II.16})$$

D'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique  $I_F$  et un courant capacitif  $I_C$  du à la variation de charges interfaciales. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence.

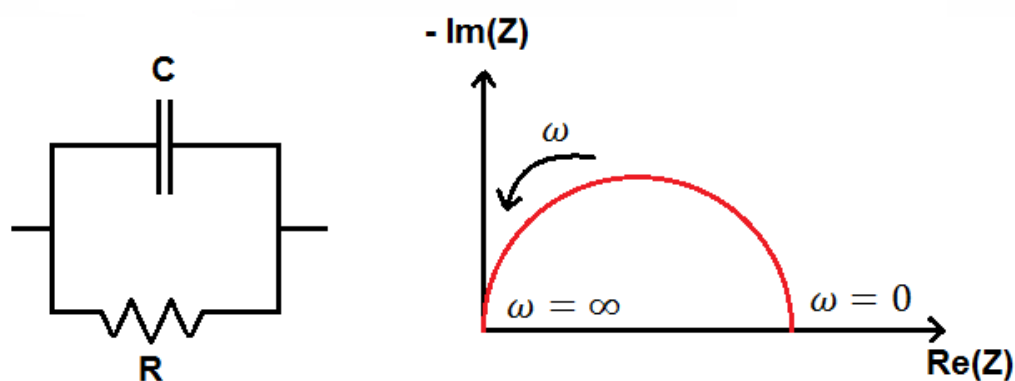


Fig II.5. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance.

Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

### 3.3.1 Calcul de l'impédance faradique :

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré.

Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

### 3.3.2 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance :

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans

les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [35].

### **3.4 Définition**

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, nous verrons comment ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique [39].

### **3.5 Les différents types d'impédance électrochimique**

#### **3.5.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle**

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées.

Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chrono potentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampèremètre.

Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites

transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [40].

### 3.5.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique locale

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) est l'évolution logique de la SIE. Elle suit la tendance actuelle qui vise à obtenir des informations à une échelle de plus en plus petites. L'apport de la SIEL consiste à pouvoir étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique. Elle se base sur les mêmes principes que la SIE [40].

### 3.6 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

SIE est une méthode d'analyse repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, peut être considéré comme étant une « boîte noire » à une perturbation du signal d'entrée.

Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre. La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$ .

Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que  $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$ ,  $X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



Fig II.6. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.17})$$

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ . Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II.18})$$

Où  $Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$  avec  $j = \sqrt{-1}$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (\text{II.19})$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{II.20})$$

Où  $Z_r = |Z| \cos \varphi$     Où  $Z_j = |Z| \sin \varphi$

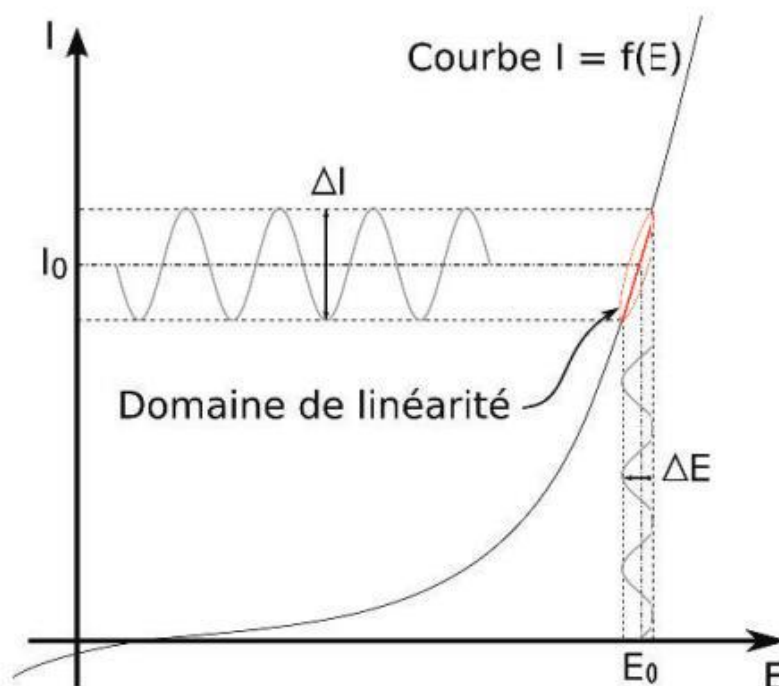


Fig II.7. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. II.7).

Le tracé de la fonction :

$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} \quad (\text{II.21})$$

Permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. La figure II.9 donne un exemple de domaine de linéarité en fonction de la fréquence et du potentiel de polarisation  $E_0$  ( $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$ ).

Pour que les mesures d'impédance soient acceptables, il est nécessaire de se placer dans la zone non hachurée.

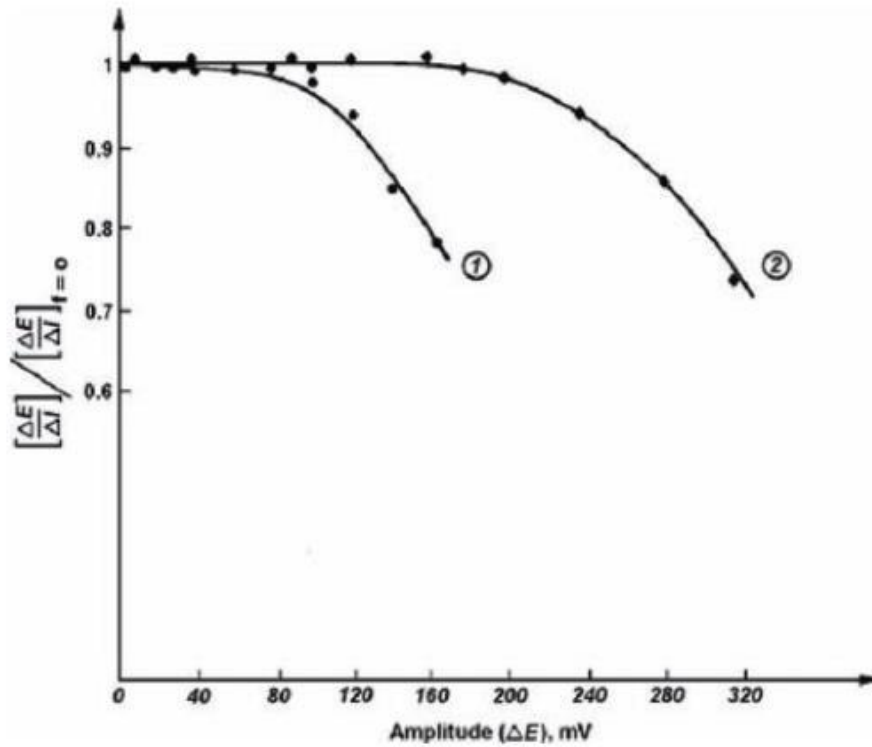


Fig II.8. Tracé de l'équation pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.

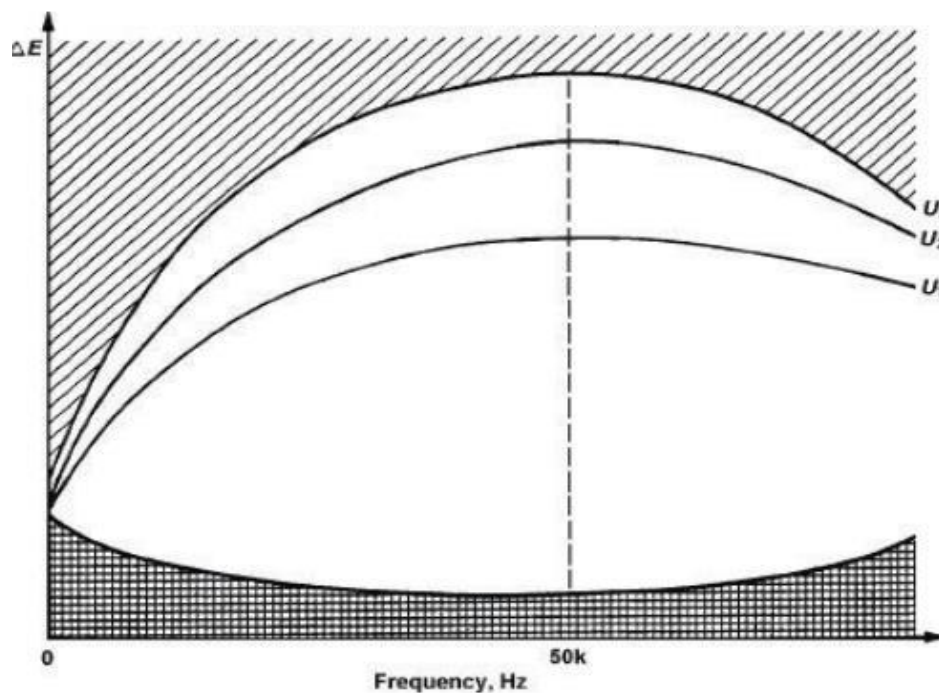


Fig II.9. Tracés de  $\Delta E$  (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$ ), pour un système électrochimique donné.

### 3.7 Les applications de SIE

Il y'a plusieurs des applications de SIE, parmi ces applications ;

- ✓ La corrosion des métaux.
- ✓ L'adsorption et de la désorption sur la surface de l'électrode
- ✓ La synthèse électrochimique des matériaux.
- ✓ La cinétique de la réaction catalytique.
- ✓ Capteurs de détection.
- ✓ Étudier la mobilité des ions dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les supercondensateurs [35].

### 3.8 Les avantages de la SIE

La technique de polarisation linéaire est valide pour les métaux nus dans plusieurs de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux, La SIE résout ces problèmes. La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système. Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient principal de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [41].

## 4. Conclusion

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique ou minéral...), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film).

## **III. Résultats et discussions**

## 1. Introduction

Tous les tests de ce travail ont été effectués au **laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes** de la faculté des sciences et de la technologie de l'université d'Echahhid Hamma Lakhdar-El-Oued. Les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus en utilisant une configuration à trois électrodes à 25°C.

## 2. Montage et appareillage électrochimique

La (fig III.1.) montre la configuration utilisée pour mesurer les spectres d'impédance électrochimique ; Dans ce montage, le potentiostat est relié d'un côté à une cellule électrochimique d'une contenance de 15 ml, et la cellule est constituée de trois électrodes ; Electrode de travail, électrode de référence, électrode auxiliaire et deux trous pour entrer certains paramètres, le tout relié à un micro-ordinateur avec logiciel voltamaster4.



Fig III.1. Un dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres d'impédance électrochimique.

### 3. La cellule électrochimique

Il s'agit d'une cellule d'électrolyse en verre de 15mL contenant un capuchon avec cinq trous pour insérer une électrode, une électrode de référence, une électrode auxiliaire et deux trous pour insérer des accessoires tels que des thermomètres (fig III.2.).

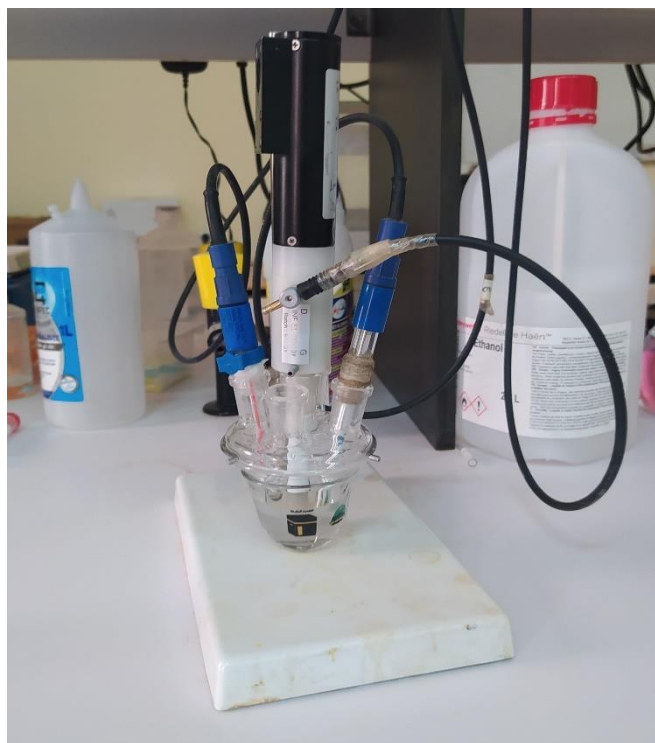


Fig III.2. : La pile électrochimique.

#### 3.1 Electrode de référence

Il s'agit d'une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, et constituée du système  $\text{Hg}_2/\text{HgCl}_2 \text{ KCl}$ . Cette électrode de référence, notée ECS, n'est pas polarisable, car sa tension strictement constante est de 0,241 V par rapport à une électrode à hydrogène normale, et son potentiel est de 0.



Fig III.3. : Électrode de référence.

### 3.2 Électrode auxiliaire

L'électrode supplémentaire sert d'une part à permettre au courant de traverser la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part à réduire les effets de la chute ohmique. Cette troisième électrode, habituellement en platine, est insérée, Le résultat est une réduction de la distorsion des modèles de tension et un circuit d'électrolyse complet. Cependant, il faut veiller à limiter la chute ohmique à la valeur de  $D$  où la nécessité d'ajouter, en plus de la contre-électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.



Fig III.4. : Électrode auxiliaire.

### 3.3 Électrode de travail

L'électrode de travail utilisée est constituée d'une partie cylindrique de 1 cm de long et de 0,3 cm de diamètre, et sa surface active est de 0,07065 cm<sup>2</sup>.

Le matériau étudié est de l'acier carbone XC52. Sa composition chimique d'après le Laboratoire du Canal de Ghardaïa, où il a été analysé, est présentée dans le tableau.

Table III.1. Composition chimique d'acier carbonique XC52.

<b>La composition chimique</b>	<b>Pourcentage (%).</b>
<b>C</b>	<b>0.1038</b>
<b>Si</b>	<b>0.1261</b>
<b>Mn</b>	<b>0.971</b>
<b>P</b>	<b>&lt;0.0021</b>
<b>S</b>	<b>0.0021</b>

<b>Cr</b>	<b>&lt;0.0010</b>
<b>Mo</b>	<b>&lt;0.005</b>
<b>Ni</b>	<b>&lt;0.005</b>
<b>Al</b>	<b>0.0320</b>
<b>Co</b>	<b>0.05</b>
<b>Cu</b>	<b>&lt;0.010</b>
<b>Nb</b>	<b>0.0419</b>
<b>Ti</b>	<b>0.0025</b>
<b>V</b>	<b>&lt;0.005</b>
<b>W</b>	<b>&lt;0.05</b>
<b>Sn</b>	<b>&lt;0.005</b>
<b>Fe</b>	<b>&lt;98.7</b>



Fig III.5 : Electrode de travail

## 4. Conditions expérimentales

### 4.1 Préparation de la solution d'acide sulfurique

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité de l'inhibiteur choisi dans notre étude sur la protection de l'acier contre la corrosion, une solution contenant de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  0,5M) préparée à partir d'une solution d'acide sulfurique du commerce (98%) utilisant de l'eau distillée est testée en tant que milieu corrosif. Le volume de la solution étudiée est de 12 ml.

### 4.2 Préparation de l'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé dans notre étude est N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone

Celui qui a été préparé en laboratoire avec la formule chimique

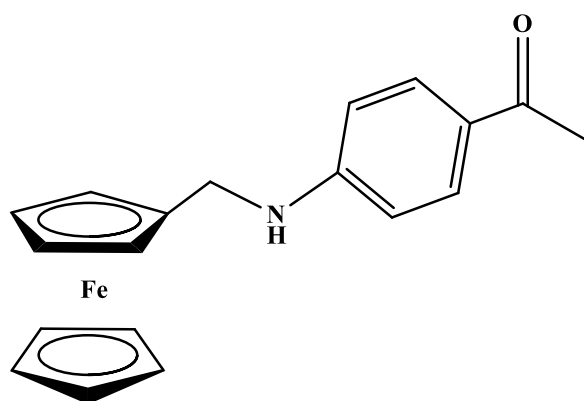


Fig III.6. : Structure chimique de N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone

#### 4.2.1 Préparation des échantillons

Des échantillons d'inhibiteurs ont été préparés en diluant une solution mère à une concentration initiale égale à 99,5 % pour obtenir les valeurs suivantes.

Table III.2. Les concentrations finales de l'inhibiteur

<b>C (ppm)</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>
<b>V (µl)</b>	<b>45</b>	<b>90</b>	<b>135</b>	<b>180</b>	<b>225</b>	<b>270</b>

#### **4.2.2 Préparation des surfaces**

Les échantillons d'acier, avant chaque expérience, ont été soumis à un polissage au papier abrasif au carbure de silicium, à granulométrie décroissante (de 120 à 2500 µm), puis la surface des échantillons a été rincée à l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourraient rester à la surface.

#### **4.3 Travail sur l'appareil**

Après avoir préparé la solution, ajouter 12 ml de volume et placer la cellule d'échantillon dans l'acier. Nous analysons les données via le programme Volta-Master-4.

##### **4.3.1 Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés à des potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 100 MHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10 mV pour s'assurer qu'ils se trouvent dans le champ électrochimique linéaire.

##### **4.3.2 Courbe de potentiel**

Il est nécessaire, à chaque mesure de la résistance pour différents temps et différentes concentrations de l'amortisseur, de retrouver les valeurs du potentiel équivalent en mesurant la tension avec un OCP (Open Circuit Voltage) en circuit ouvert, consistant à mesurer le potentiel d'un acier XC52 immergé dans un électrolyte au cours du temps. La mesure du potentiel OCP permet également de connaître une première idée sur le comportement de la surface en contact avec la solution d'une part. D'autre part, il permet

de déterminer le temps nécessaire pour obtenir un état stationnaire, nécessaire aux segments de potentiel dynamiques et aux mesures d'impédance [42, 43].

## **5. Interprétation des résultats**

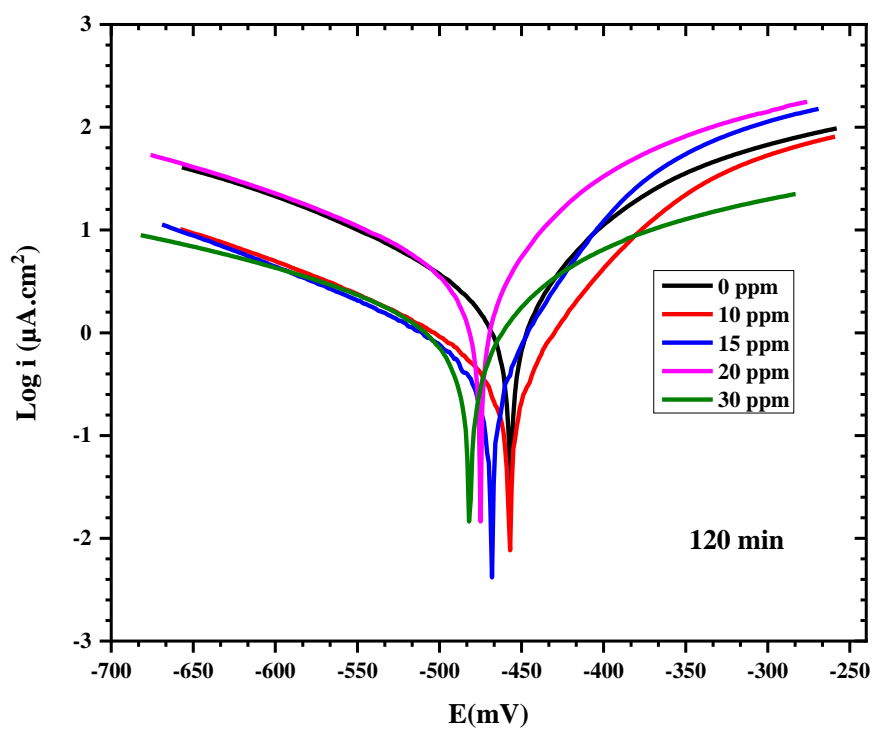
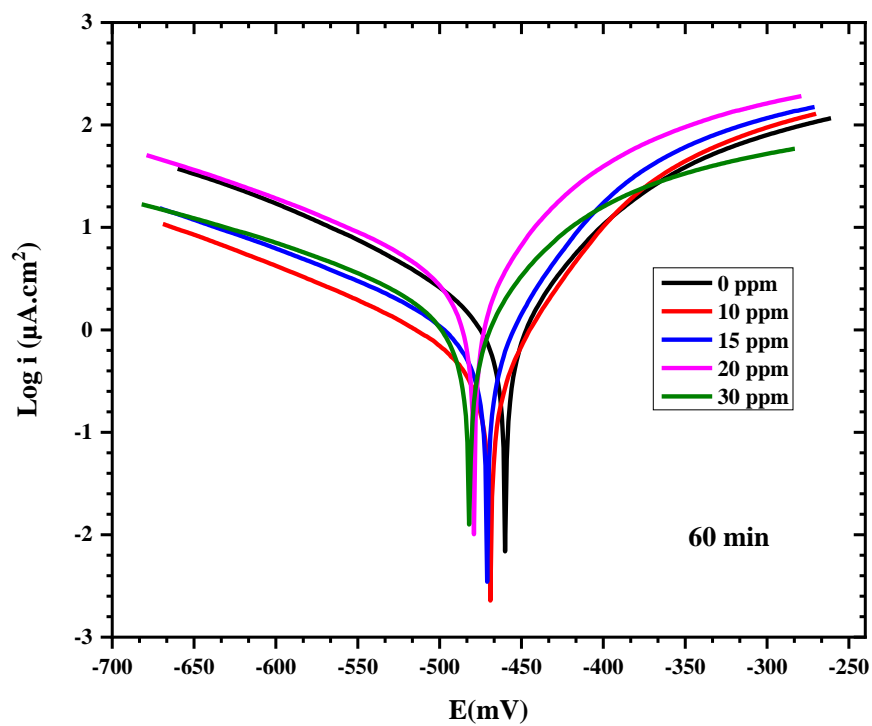
### **5.1 Introduction**

Ces travaux expérimentaux ont été menés au niveau du laboratoire VTRS, à l'aide de l'appareil de technologie d'impédance électrochimique et des courbes de polarisation à différents instants de 60, 120, 180 et 240 min et ce en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur afin de déterminer l'épaisseur de la couche de dépôts sur le échantillon d'acier au carbone XC52 utilisé qui est préparé avant de l'immerger dans la solution électrolytique, et donc l'efficacité inhibitrice de cette dernière.

Dans chaque expérience, en le polissant avec des papiers abrasifs jusqu'à obtenir une surface brillante comme un miroir, puis en le lavant avec de l'eau distillée pour se débarrasser de la chaleur dégagée par le métal, puis en l'essuyant et en le séchant avec de l'acétone pour bien le nettoyer et enlever les corps gras collés des mains ou de la zone de travail environnante et cela afin d'éviter l'effet des électrolytes.

### **5.2 Les courbes de polarisation**

Les courbes de polarisation obtenues sans et avec ajout de différentes concentrations d'inhibiteurs ferrocénique, dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M à 25°C comme illustré dans la figure III.7, ont été réalisées après différents temps de mesure du potentiel de circuit ouvert OCP, par un balayage potentiel à une vitesse égale à 0.1 V/s.



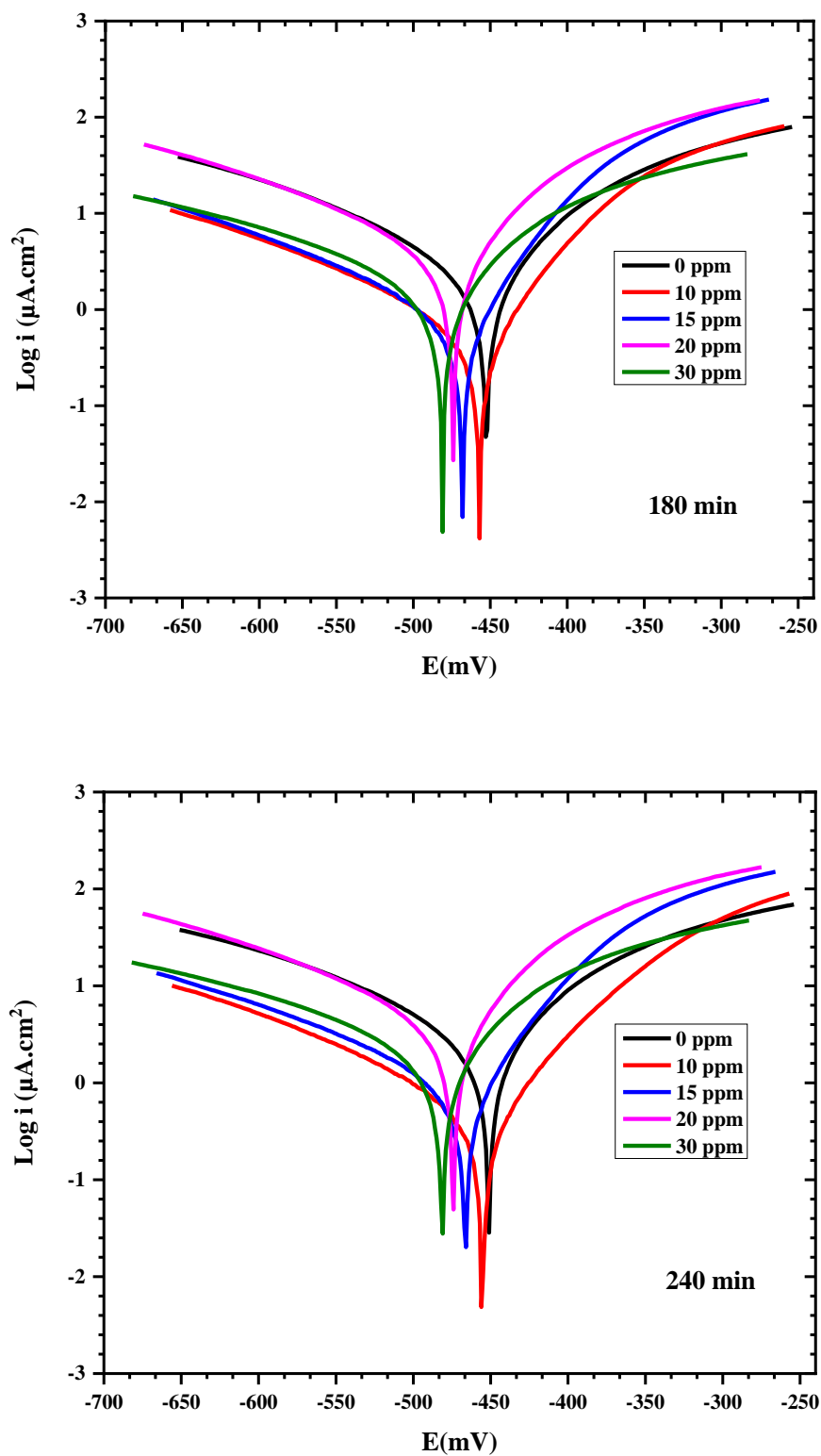
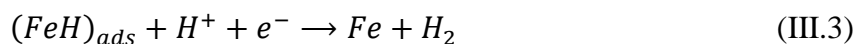


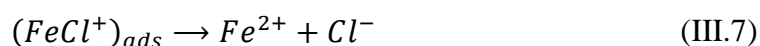
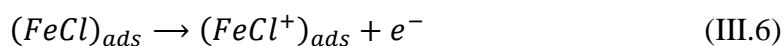
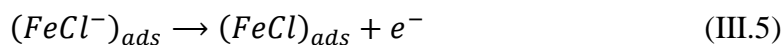
Fig III.7. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec ajout de différentes concentrations d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.

On constate que l'allure des courbes est quasi identique pour les deux temps d'immersion et que l'ajout de la dérivés ferrocénique étudié entraîne systématiquement une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de la dérivés ferrocénique étudié dans le milieu corrosif se traduit par des pentes de Tafel cathodique parallèles, montrant que l'addition de l'inhibiteur à la solution  $H_2SO_4$  0.5M ne modifie pas le mécanisme d'évolution d'hydrogène ou la réduction d'ions  $H^+$  sur la surface de l'acier au carbone, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [44, 45]. selon les équations suivantes : [46].



Dans le domaine anodique, les pentes de Tafel anodique changent également avec l'ajout de produit ferrocénique, ces derniers semblent s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par un simple blocage des sites actifs de la surface. Métal [47]. sans affecter le mécanisme de réaction anodique : [26, 48, 49].



On note aussi la présence de deux portions linéaires, la première  $\beta_{a1}$  dans la région des faibles potentiels anodiques et la seconde  $\beta_{a2}$  suivant un potentiel de désorption qui provoque une augmentation rapide de la densité de courant anodique dans la région des

fortes surtensions [50-52]. Cette augmentation a été observée dans la région de -460 mV pour toutes les concentrations, ce potentiel peut être considéré comme un potentiel de désorption des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion  $i_{cor}$  ( $mA\ cm^{-2}$ ), du potentiel de corrosion  $E_{cor}$  (mV), des pentes cathodique et anodique de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$  (mV/dec), et de l'efficacité inhibitrice  $EI\ %$  pour différentes concentrations de la dérivés ferrocénique étudié dans un milieu  $H_2SO_4$  0,5 M à 25 °C sont rassemblés dans le tableau III.3.

Table III.3. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M obtenus par les courbes de polarisation avant et après l'ajout de différentes concentrations de composés N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone à 25°C.

t (min)	C (ppm)	$E_{cor}$ (mV)	$i_{cor}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$V_{cor}$ (mm/Y)	EI%
60	0	-477.5	4.267	81	-183.3	49.90	/
	10	-458.4	3.458	104.2	-193.6	40.44	18.95
	15	-480.4	1.953	88.3	-210.4	22.84	54.23
	20	-455.9	0.729	59	-170.2	8.528	82.91
	30	-467.6	0.7042	59.8	-167.4	8.236	83.49
120	0	-475.1	4.995	91.8	-189.2	58.42	/
	10	-456.7	4.545	118.6	-208.8	53.16	9.00
	15	-481.5	1.508	129.3	-255	17.63	69.80
	20	-457.2	0.851	74.8	-184.6	9.95	82.96
	30	-4684	0.743	56.4	-168.7	8.686	85.12
180	0	-474.1	5.56	102.2	-203	65.03	/
	10	-452.6	5.367	142	-232.2	62.77	3.47
	15	-481.2	2.383	118	-245.5	27.86	57.14
	20	-468.3	1.264	65.5	-192.5	14.78	77.26
	30	-457	0.867	71.4	-179.2	10.14	84.40
240	0	-474.2	6.778	107.7	-218.1	79.28	/
	10	-451.1	3.379	111.5	-175.2	39.52	50.14

	15	-481.4	2.733	117	-243.4	31.96	59.67
	20	-466.5	1.397	70.2	-201.4	16.34	79.38
	30	-455	0.798	80.8	-178.3	9.333	88.22

L'efficacité inhibitrice obtenue par les mesures de la courbe de polarisation électrochimique a été calculée en utilisant l'équation suivante [53].

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.8)$$

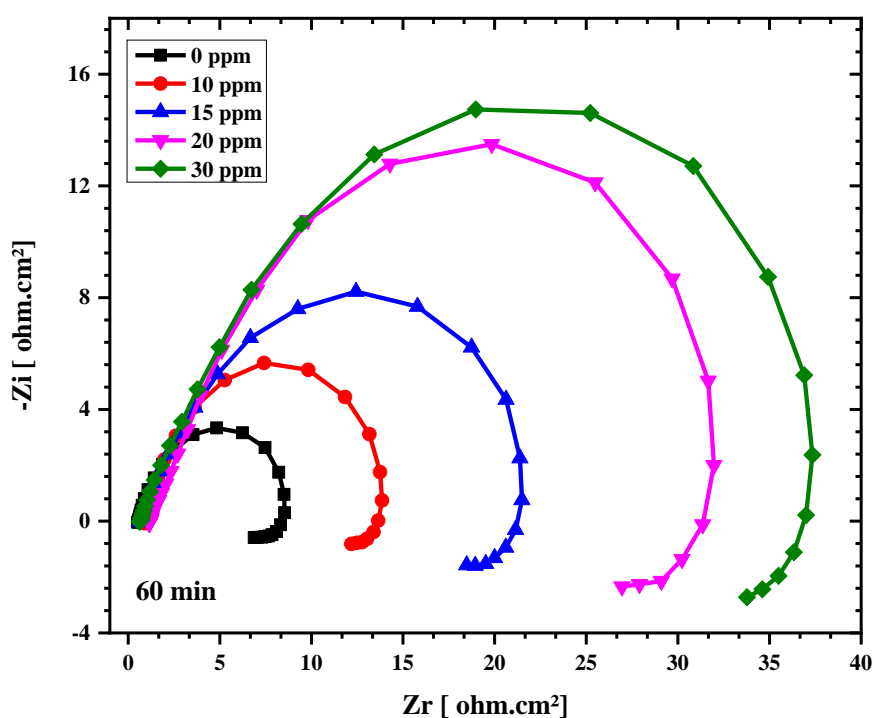
Il est rapporté dans la littérature que si la différence de potentiel de corrosion  $E_{cor}$  de la solution inhibée par rapport à la solution sans inhibiteur est supérieure à  $\pm 85$  mV/ECS, l'inhibiteur est classé anodique ou cathodique [22, 54, 55]. On observe clairement un déplacement de -250 mV vers les valeurs cathodiques pour une concentration maximale de la dérivés ferrocénique étudié ceci confirme le caractère cathodique de cette dernière et montre bien qu'il réduit la vitesse de dissolution anodique du Fer et celle de la réduction des protons  $H^+$ .

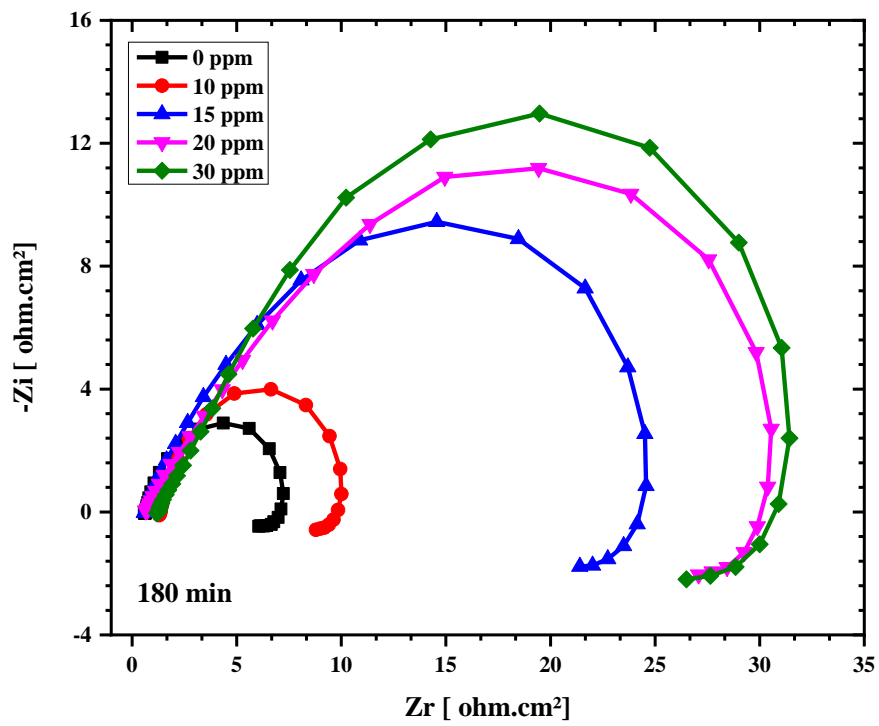
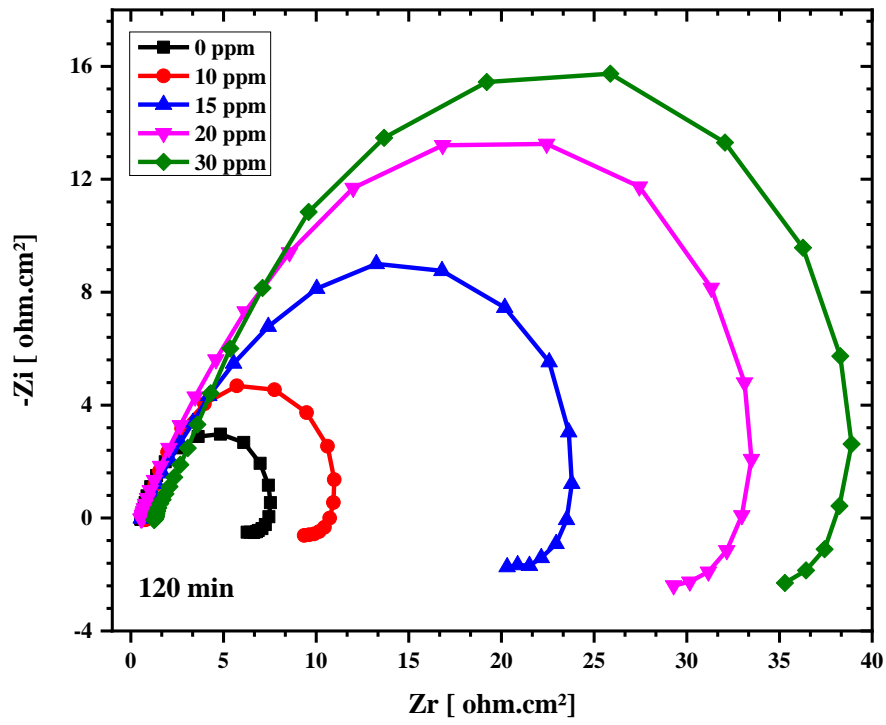
L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 88,22 à 30 ppm confirmant que ce composé organique agit comme inhibiteur efficace sur la corrosion de l'acier au carbone dans la solution  $H_2SO_4$  0,5. M. On peut dire qu'augmenter la concentration d'inhibiteur assure une bonne couverture de surface et donc l'inhibiteur sera plus adsorbé.

### 5.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

Pour confirmer les résultats obtenus par les courbes de polarisations et connaître plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, nous avons étudié l'effet anticorrosif de notre dérivé ferrocénique étudié sur l'acier au carbone dans le milieu  $H_2SO_4$  0.5M par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur ferrocénique dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme illustré dans la figure III.8, ont été enregistrés après 60, 120, 180 et 240 minutes de mesure du potentiel en circuit ouvert OCP. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences de 100 kHz à 100 mHz, avec une perturbation d'amplitude du signal de 10 mV en utilisant un signal de courant alternatif alternatif.





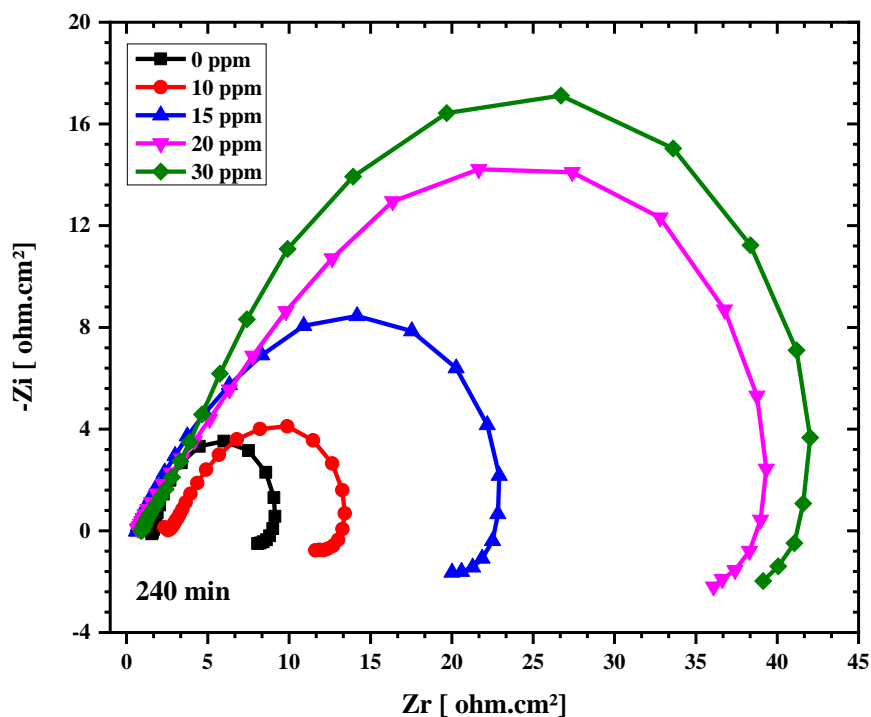


Fig. III.8. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différents temps d'immersion.

Aux hautes fréquences, les diagrammes de Nyquist consistent en une grande boucle capacitive. Cela signifie que la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [56, 57]. Suivi d'une petite boucle inductive à basses fréquences, qui peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme  $\text{H}^+$  ou des espèces inhibitrices à la surface de l'électrode. Cela pourrait également être lié à une re dissolution de la surface passivée aux basses fréquences [58, 59]. L'imperfection des demi-cercles est souvent attribuée à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de surface [60]. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de surface, des impuretés, des dislocations, des structures fractales, de la distribution des centres d'activité, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses [61, 62].

Les paramètres électrochimiques tels que la résistance de la solution  $R_s$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ), la résistance au transfert de charge  $R_{tc}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ), la capacité de la double couche et le rendement inhibiteur (%) sont résumés dans le Tableau III.4.

Table III.4. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M obtenu par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations de composé N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone à différents temps d'immersion.

t (min)	C (ppm)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	EI%
60	0	8.51	8.51	/
	10	8.51	13.58	37.3343
	15	8.51	21.24	59.9341
	20	8.51	31.38	72.8808
	30	8.51	36.84	76.9001
120	0	7.71	7.71	/
	10	7.71	10.84	28.8745
	15	7.71	23.57	67.2889
	20	7.71	32.8	76.4939
	30	7.71	38	79.7105
180	0	7.48	7.48	/
	10	7.48	9.27	19.3096
	15	7.48	24.38	69.3191
	20	7.48	30	75.0667
	30	7.48	30.66	75.6034
240	0	9.25	9.25	/
	10	9.25	13.38	30.867
	15	9.25	22.59	59.0527
	20	9.25	38.79	76.1536
	30	9.25	41.36	77.6354

L'efficacité inhibitrice a été calculée selon l'équation suivante : [63, 64].

$$EI\% = \left( \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \right) \times 100 \quad (\text{III.9})$$

Il est clair que l'ajout d'inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance au transfert de charge. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice due à l'important recouvrement de la surface métallique par les liaisons fortes des molécules inhibitrices [65].

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

Ce mémoire de fin d'études vise à étudier l'influence d'un composé organique, à savoir N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu  $H_2SO_4$  0,5M. L'étude de l'effet anticorrosion de ce composé par des méthodes électrochimiques et nous a permis de tirer les résultats suivants :

- ✓ La performance d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint des efficacités inhibitrices maximales d'environ 88,22 % pour la concentration de 30 ppm.
- ✓ Les courbes de polarisation montrent que l'augmentation de la concentration en inhibiteur étudié entraîne une diminution des densités de courant et mettent en évidence leur caractère cathodique.
- ✓ Les diagrammes d'impédance de Nyquist de N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone sont constitués d'une seule boucle capacitive et l'augmentation de la concentration en inhibiteurs induit l'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charges  $R_{tc}$ , d'où l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Tandis que celles des composés consistent en une grande boucle capacitive à haute fréquence, suivie d'une petite boucle inductive à basse fréquence.

L'ensemble des résultats obtenus nous permet de déduire que notre étude sur

N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone

- ✓ Est candidature comme futur inhibiteur de corro

## Références

1. Hayat, Z., *Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* in *Génie des Procédés Laboratoire de Génie des Procédés*. 2019, A. M. OULHADJ.
2. Lavigne, L., *Évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide*. 1991: Université du Québec à Chicoutimi.
3. Khadidja, N. and M. Samira, *Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier*. 2017.
4. S. Iman, Z.M.A., *Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M*, in *Département des sciences de la matière*. 22 septembre 2020, Universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent.
5. Bommersbach, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques*. 2005, Lyon, INSA.
6. Faustin, M., *Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)*. 2013, Antilles-Guyane.
7. Dob, K., *Étude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone en milieu Aqueux, Influence des traitements thermiques*. 2012, Université de Skikda.
8. Bouali, I., *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications*. 2018, Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc).

9. Elbakouri, H., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique*. Faculté des sciences d'Oujda, 2000: p. 3.
10. Guettouch, S., *Récupération du sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion*. 2003, Ouargla, Université Kasdi Merbah. Faculte des Sciences et Sciences de L ....
11. Habchi, A., *étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarler et leur sel correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla*. 2013, Algérie.
12. Rouibah, K., *mémoire de magistère*. Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle, 2003.
13. Mehanna, M., *Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum*. 2009.
14. Kherraf, S., *Mémoire de magister «comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs»* Université de Skikda, 2008.
15. BENZARGOUN, M. and N. TOUBAN, *Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante CalotropisProcera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en milieu acide HCl 1M*. 2020, جامعة غرداية.
16. Ben Mouhoub, C., *Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>) application du fer contre la corrosion*. 2015, Universite Mouloud Mammeri.

17. RATIBA, M., *Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium*. 2008.
18. ALIOUALI, A., *Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux*. 2017, Université de Batna 2.
19. Gancarz, T., et al., *Corrosion studies of Li, Na and Si doped Zn-Al alloy immersed in NaCl solutions*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **767**: p. 1225-1237.
20. Caprani, A., et al., *Transient mass transfer at partially blocked electrodes: a way to characterize topography*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1987. **238**(1-2): p. 67-91.
21. BILEL, M., *SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION DES ACIERS*. 2011.
22. Popova, A., et al., *AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives*. Corrosion science, 2003. **45**(1): p. 33-58.
23. RIGGS JR, O.L. and R.M. Hurd, *Temperature coefficient of corrosion inhibition*. Corrosion, 1967. **23**(8): p. 252-260.
24. Schmid, G. and H. Huang, *Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel*. corrosion science, 1980. **20**(8-9): p. 1041-1057.
25. Gomma, G.K., *Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid*. Materials chemistry and physics, 1998. **55**(2): p. 131-138.

26. Bentiss, F., M. Lebrini, and M. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*. Corrosion science, 2005. **47**(12): p. 2915-2931.
27. Constantin, F., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. 2011, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
28. Fiaud, C., *Inhibiteurs de corrosion*. technique de l'ingénieur, 1999. **vol. M-160**.
29. Neil, W. and C. Garrard, *The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride*. Corrosion Science, 1994. **36**(5): p. 837-851.
30. ح , ج., et al., *Etude de comportement anodique d'un acier au carbone en présence des composés organique*. 2021.
31. Rbaa, M., et al., *Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of novel 8-hydroxyquinoline derivatives on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies*. Materials discovery, 2018. **12**: p. 43-54.
32. Gassama, D., et al., *Valorisation des tufs volcaniques argileux de Bafoundou comme inhibiteurs de corrosion du fer à béton E400/Exploitation of clayey volcanic tuffs of Bafoundou as corrosion inhibitors for E400 concrete iron*. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 2014. **38**: p. 64.
33. Iman, K., *Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux*. 2014.

34. Arbaoui, N.-e., *Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau albien*. 2004, Ouargla, Université Kasdi Merbah. Faculté des Sciences et Sciences de l' ...
35. GASMIA, Y. and A. ZABI, *Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application*. 2017.
36. Orazem, M.E. and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 2008: p. 383-389.
37. Aguilar, G.G., *Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91*. 2006, Université Paris 6-Pierre et Marie Curie.
38. Aglzim, E.H., *Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge: Evaluation de l'influence de l'humidité*. 2009, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
39. GABRIELLI, C., *Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 1994. 4(P2210): p. P2210-1.
40. Jorcin, J.-B., *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. 2007, Toulouse, INPT.
41. Nawel, B. and D. Meriem, *Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide*. 2014.
42. كلثوم, et al., *inhibition de la déposition des sels insolubles par une formulation d'un sel quaternaire ferrocénique en utilisant des techniques électrochimique*. 2021.

43. Khoukhi, F., *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz)*. 2008, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des Sciences.
44. Daoud, D., et al., *Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Corrosion science, 2014. **79**: p. 50-58.
45. Issadi, S., T. Douadi, and A. Zaouaoui, s. *Chafaa, MA khan, G. Bouet*. Corros. Sci, 2011. **53**: p. 1484.
46. Mesbah, M., et al., *Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1151**: p. 41-48.
47. Zeino, A., et al., *Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **250**: p. 50-62.
48. Singh, D.K., et al., *4 (N, N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: An experimental and theoretical study*. Journal of molecular liquids, 2016. **216**: p. 738-746.
49. Bentiss, F., M. Lagrenee, and M. Traisnel, *JC Hornez*. *Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by cloxacilin drug*. Corros. Sci, 1999. **41**: p. 789-803.
50. Arab, S.T. and A.M. Al-Turkustani, *The Effect of Temperature on The Inhibition of the Acid Corrosion of Mild Steel by some Sulfonium Bromide Derivatives*. Int. J. Chem, 2002. **12**(4): p. 249-268.

51. Abd El-Rehim, S., et al., *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using 2-amino thiophenol and 2-cyanomethyl benzothiazole*. Journal of Applied Electrochemistry, 2001. **31**(4): p. 429-435.
52. Chetouani, A., et al., *Poly (4-vinylpyridine-poly (3-oxide-ethylene) tosyl) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80° C*. Corrosion science, 2004. **46**(10): p. 2421-2430.
53. Wang, H.-L., H.-B. Fan, and J.-S. Zheng, *Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(3): p. 655-661.
54. Vengatesh, G., G. Karthik, and M. Sundaravadivelu, *A comprehensive study of ondansetron hydrochloride drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium*. Egyptian journal of petroleum, 2017. **26**(3): p. 705-719.
55. Bouklah, M., et al., *Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Materials Letters, 2006. **60**(15): p. 1901-1905.
56. Bartos, M. and N. Hackerman, *A study of inhibition action of propargyl alcohol during anodic dissolution of iron in hydrochloric acid*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(12): p. 3428.
57. Döner, A., et al., *Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2902-2913.
58. Feng, Y., et al., *The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution*. Corrosion Science, 1999. **41**(5): p. 829-852.

59. MacFarlane, D.R. and S.I. Smedley, *The dissolution mechanism of iron in chloride solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1986. **133**(11): p. 2240.
60. JO'M, B., D. Drazic, and A. Despic, *The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron*. Electrochimica Acta, 1961. **4**(2-4): p. 325-361.
61. Gupta, N.K., et al., *Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry*. International journal of Biological macromolecules, 2018. **106**: p. 704-711.
62. Kelly, E.J., *The active iron electrode: I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1965. **112**(2): p. 124.
63. Wahdan, M., A. Hermas, and M. Morad, *Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **76**(2): p. 111-118.
64. Ait Addi, B., et al., *Electrochemical and surface analytical characterization study of the inhibition effect of boiled red onion extract on tin corrosion in 0.2 M Maleic acid medium*. Moroccan Journal of Chemistry, 2020. **8**(3): p. 700-717.
65. Aljourani, J., K. Raeissi, and M. Golozar, *Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution*. Corrosion science, 2009. **51**(8): p. 1836-1843.

**Résumé :**

Le calcul de l'épaisseur de la corrosion formée sur une surface d'acier au carbone peut donner une idée de l'évolution de ce phénomène ainsi que de la détérioration de cette dernière au cours d'un événement pouvant provoquer la rupture des chaînes de production industrielle. Dans la première partie de ce travail, une explication théorique des techniques électrochimiques utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion d'un film d'oxyde de fer à partir de la réaction entre les protons dans l'eau dans laquelle l'acide sulfurique est dissous à une concentration de M0,5 et un cation métallique  $Fe^{+}$ .

Le but de ce travail est d'étudier le pouvoir inhibiteur de corrosion du composé organique N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone, et basé sur le modèle de circuit parabolique qui nous aide à déterminer le film d'oxyde de fer formé en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs avec des temps d'immersion jusqu'à 240 minutes ; Les résultats obtenus indiquent que la capacité inhibitrice augmente avec la concentration en N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone pour atteindre l'efficacité maximale autour de la concentration de 30ppm. Le décalage vers la droite de Tafel est interprété comme la N-ferrocénylméthyl-4-aminoacétophénone qui a une inhibition cathodique après que le potentiel de corrosion se transforme en valeurs négatives avec le déplacement de mV250.

**Mots clés :** Corrosion, Spectre d'impédance électrochimique, Courbe de polarisation

**الملخص:**

يمكن أن يعطي حساب سمك التآكل المتكون على سطح من الصلب الكربوني فكرة عن تطور هذه الظاهرة وكذلك تدهور الأخيرة أثناء سير الشيء الذي يمكن أن يتسبب في تمزق سلاسل الإنتاج الصناعي. في الجزء الأول من هذا العمل تم إجراء شرح نظري للتقنيات الكهروكيميائية المستخدمة لتحديد نسبة التآكل لفيلم من أكسيد الحديد من التفاعل بين البروتونات الموجودة في الماء الذي يذوب فيه حامض الكبريتيك بتركيز M0.5 والكاتيون المعدني  $Fe^{+}$ .

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة تثبيط التآكل للمركب العضوي N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone و انطلاقا من نموذج الدائرة المكافئ الذي يساعدنا في تحديد فيلم أكسيد الحديد المتكون في غياب وفي وجود تركيزات مختلفة من المثبطات مع أوقات غمر تصل إلى 240 دقيقة ؛ النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن القدرة المثبطة تزداد مع تركيز N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone للوصول إلى أقصى قدر من الكفاءة حول تركيز 30 جزء في المليون. الإزاحة إلى اليمين من Tafel تفسر على أن N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone الذي لديه تثبيط كاثودي بعد احتمال التآكل يتحول إلى قيم سالبة مع إزاحة mV250.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل ، طيف الممانعة الكهروكيميائية ، منحني الاستقطاب

**Abstract:**

Calculating the thickness of the corrosion formed on a carbon steel surface can give an idea of the evolution of this phenomenon as well as the deterioration of the latter during an event that can cause the rupture of the chains of industrial production. In the first part of this work, a theoretical explanation of the electrochemical techniques used to determine the corrosion rate of an iron oxide film from the reaction between protons in water in which sulfuric acid is dissolved at a concentration of M0.5 and a metal cation  $Fe^{+}$ .

The aim of this work is to study the corrosion inhibiting power of the organic compound N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone, and based on the parabolic circuit model which helps us to determine the iron oxide film formed in the absence and in the presence of different concentrations of inhibitors with immersion times up to 240 minutes; The results obtained indicate that the inhibitory capacity increases with the concentration of N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone to reach the maximum efficiency around the concentration of 30ppm. The Tafel right shift is interpreted as N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone which has cathodic inhibition after the corrosion potential turns to negative values with the shift of mV250.

**Keywords:** Corrosion, Electrochemical impedance spectrum, polarization curve