

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

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Réalisé Par M^{elle} :

BOUZEGAG Achouak, DOUDI Assinate, LAIZ Hakima

THEME

*Etude de comportement anodique d'un acier au
carbone en présence des composés organique*

Soutenue le : 17 /06/2021

Devant le jury composé de :

M^{me}. Ahmouda Kaouthar.

Président

M.C.A Univ. El-Oued

M. Boudiaf Moussa.

Examineur

M.C.A Univ. El-Oued

M. LANEZ Elhafnaoui.

Rapporteur

M.C.B. Univ. El-Oued

Année Universitaire :2020/2021

شكر وعرفان

"يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ"

الحمد لله الذي بعزته وجلاله تتم الصالحات يا ربك لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك
وصل اللهم وسلم وبارك على سيدنا وحبيبنا ومولانا محمد صلى الله عليه وسلم

بعد شكر الله تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع نتقدم بجزيل الشكر إلى من
شرفنا بإشرافه على مذكرة بحثنا الأستاذ والدكتور "العائز العفناوي" الذي لن تكفي حروفه
هذه المذكرة لإيوائه حقه بصبره الكبير وتوجيهاته العلمية التي لا تقدر بثمن و الذي لم يبخل
علينا بتقديم نصائحه وتوجيهاته و مد لنا يد العون في كل خطوة من خطوات هذا البحث.

كما نتوجه بخالص شكرنا و تقديرنا إلى الأستاذ "العائز توهامي" مدير مخبر VTRS لقبوله إتمام
هذا العمل وتوجيهاته المصممة .

كما أخص بالشكر المهندسين "عدائكة عائشة" و "علي طليبة" مهندسي مخبر VTRS على
مبصوداته المبذولة في سبيل إتمام هذا العمل وعلى رقي أخلاقهم وحسن معاملتهم لنا ولكل
الفريق القائم على المخبر .

كما نتوجه بخالص شكرنا وتقديرنا إلى الأستاذ "ناصر شعيبية" على دعمه وتوجيهاته القيمة فجزاه
الله خير جزاء.

كما تتسع دائرة شكرنا إلى كل الأساتذة الافاضل الذين كانوا معنا خلال المشوار العلمي وإلى
جميع الموظفين والاداريين بقسم هندسة الطرائق .ولن ننسى رفاق الدرب من أساتذة وطلبة
بجامعة الشهيد حمة لخضر .

كل الشكر والدعاء لمن ساعدنا ومد لنا يد العون

الأهداء

بعد إتمام هذا العمل المتواضع لا يسعني إلا أن أحمد الله عز وجل ، فاتح الأبواب وميسر الصعاب والمهادي إلى الصواب ، نحمده ونشكره لنكون ممن قال فيهم (ولئن شكرتم لأزيدنكم)، فيا ربي لك الحمد فزدنا.

بعدما رست سفينة هذا البحث على شواطئ الختام لا يسعني إلا أن أهدى ثمرة هذا الجهد المتواضع إلى روح التي عجز اللسان عن وصف مآثرها **والداتي** رحمها الله واسكنها فسيح جناته .
أهدي ثمرة جهدي إلى رمز العطاء الذي طالما اقتطع من نفسه ليعطيني **أبي** الغالي حفظه الله ورعا.

إلى الذين يدخلون القلب بلا استئذان زوجي الغالي إبراهيم وابنتي قرة عيني رزان، إلى إخوتي وأخواتي سدي ومضدي وإلى وكل الأهل والأقارب إلى كل من نسيه قلبي ولن ينساه لساني .
إلى من ينض قلبي بحبهم: بنات العمامي وعماتي وخالاتي وخوالي .
إلى إخوتي التي لم تدهم أمي: أبناء العمامي وعماتي وخالاتي وخوالي.
إلى رفيقاتي في الدرب الجامعي .

إلى أساتذة و طلبة الهندسة الكيميائية دفعة 2021 واخص بالذكر المتأذي الفاضل
العائز الحفناوي.

. إلى كل من ساهم في إنجاز هذا العمل المتواضع ولو بالكلمة الطيبة
إلى كل من يتصفح هذه المذكرة.

ونعتذر لمن لم نذكر اسمه وذلك ليس نسيانا وانما لا يتسع المكان لذكرهم لحن قلبي يسعكم جميعا وأقول لكم أحبكم في الله وشكرا لكم.

اشواق

إهداء

إلى سندي في الدنيا ومنبع أمالي صاحب القلب الكبير والوجه النظير أبي
لا أستطيع أن أقول لك شكرا فهي لا تقال إلا في نهاية الأحداث وأنا أرى
نفسي دائما في البداية

أدامك الله ورمحك بحفظه لتكون منارة دائمة في حياتي

إلى روعي الثانية وجنتي صاحبة القلب العنون أمي

ربما لا تتاح لي الفرصة كي أقول لكي شكرا وربما لا أملك جرأة التعبير عن
الامتنان والعرفان بكرمك وعطفك ولكن يكفيني أن تعرفي أنك كل شيء
في حياتي.

حفظكي الله وأدامك عونا لي في دنيتي.

إلى جوهرتي في الحياة وكنتي الغالي إخوتي

علاء الدين . رمزي . هشام و يعقوب

أحبكم فوق الحب جدا أدامكم الله سدا لي ورمحك بحفظه.

إلى صديقاتي الذين شاركوني لحظات فرحي وحنني وتعبي و راحتني وكن

عونا لي أحبكم

إلى كل الأهل والأصدقاء الذين وافقوني و شجعوا خطواتي لكم مني كل
الحب والامتنان.

الإهداء

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله أما بعد، أشكرك الله الذي أعطيتني القدرة على الكتابة والتفكير، القوة للإيمان به، الصبر للذهاب إلى أعلى المراتب الهدف إلى تحقيق حلمي و السعادة في الحياة أن أرفع يدي إلى السماء

وأقول يا عزيز يا كريم.

أهدي هذا العمل إلى الذي كان سبب في وجودي في هذه الدنيا والذي بفضلته وصلت إلى هذه الدرجات سندي وظهري والذي محمد وأتمنى من الله أن يطيل في عمره الذي بنوره وبحسه تنار دنيايا وإلى روح الأم و الجدة الغالية "أمي زهيرة" وإلى الجوهرة الثمينة أمي العزيزة دليلة التي ساعدتني على درب الحياة وسهلت كل ما هو صعب

وإلى أمي الثانية سعاد.

وإلى إخوتي: شكيب، عاطف، حيدر و زكرياء أوتادي في الدنيا وزوجات إخوتي خولة وحنان وأولاد أخي

وإلى أخواتي: عمرة، البتول، ريحانة، زهيرة وفضيلة وخاصة أكتكوته سجود

وكذلك خالتي الصغيرة أمال الحنونة كانت معي مثل الأم والصديقة وأشكر جميع خالاتي وأخوالي وأبنائهم

وأشكر كل صديقاتي: خديجة أميرة زينب رندة يسرى مسعودة سمية أحلام وكل اصديقاني دون استثناء وخاصة طلاب قسم هندسة طرانق

أشكر كذلك استاذي الفاضل العايز عبد الوهاب

وأشكر أستاذي الكريم الذي قدم كل مجهوداته لإتمام عملنا *العائز الحفناوي* .

أسينات

Résumé :

Le calcul de l'épaisseur de corrosion formé sur une surface d'un acier de carbone peut donner une idée sur le développement de ce phénomène ainsi la dégradation de ce dernier au cours de temps le chose qui peut provoquer la rupture des chaînes de production industrielle.

Dans la première partie de ce travail une explication théorique a été réalisée des techniques électrochimiques utilisé pour déterminer l'épaisseur de corrosion d'un film de d'oxyde de fer à partir de la réaction entre les protons contenues dans l'eau dans laquelle l'acide sulfurique est dissous de concentration de 0.5M et le cation métallique Fe^{2+} .

L'objectif de ce travail est d'étudier le pouvoir inhibiteur de corrosion d'un composé organique à avoir l'Aniline du modèle du circuit équivalent qui nous aidons à déterminer l'épaisseur de film d'oxyde de fer formé en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur avec des temps d'immersion aller jusqu'à 120 min ; les résultats obtenu indique que le pouvoir inhibitrice augmente avec la concentration de l'aniline pour atteint une efficacité maximale autour de la concentration de 30 ppm.

Les résultats de droite de Tafel nous indiquent que l'Aniline ayant une inhibition de type cathodique d'après le déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs négative avec un décalage de -250mV.

Mots clé : Corrosion, Spectre d'impédance électrochimique, courbe de polarisation.

Abstract:

The calculation of the thickness of corrosion formed on a surface of a carbon steel can give an idea on the development of this phenomenon as well as the degradation of the latter during the course of the thing which can cause the rupture of industrial production chains.

In the first part of this work a theoretical explanation was carried out of the electrochemical techniques used to determine the corrosion thickness of a film of iron oxide from the reaction between the protons contained in the water in which the sulfuric acid is dissolved with a concentration of 0.5M and the metal cation Fe^{2+} .

The objective of this work is to study the corrosion inhibiting power of an organic compound to have the Aniline with the equivalent circuit model which we help to determine the iron oxide film splice formed in the absence and in presence of different inhibitor concentrations with immersion times of up to 120 min; the results obtained indicate that the inhibitory power increases with the concentration of aniline to reach a maximum efficiency around the concentration of 30 ppm.

The results on the line from Tafel tell us that aniline having cathodic-type inhibition after the corrosion potential shifts to negative values with a shift of -250mV.

Keywords : Corrosion, Electrochemical impedance spectrum, polarization curve.

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 سماكة التآكل لفيلم من أكسيد الحديد من التفاعل بين البروتونات الموجودة في الماء الذي يذوب فيه حامض الكبريتيك بتركيز M0.5 والكاتيون المعدني Fe^{2+} .

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة تثبيط التآكل لمركب عضوي للحصول على الأنيلين ; و انطلاقا من نموذج الدائرة المكافئ الذي يساعدنا في تحديد فيلم أكسيد الحديد المتكون في غياب وفي وجود تراكيزات مختلفة من المثبطات مع أوقات عمر ما يصل إلى 120 دقيقة ؛ النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن القدرة المثبطة تزداد مع تركيز الأنيلين للوصول إلى أقصى قدر من الكفاءة حول تركيز 30 جزء في المليون.

النتائج على اليمين من Tafel تخبرنا أن الأنيلين الذي لديه تثبيط كاثودي بعد احتمال التآكل يتحول إلى قيم سالبة مع إزاحة mV250.

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

Sommaire

Résumé

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale.....1

PARTIE I : Synthèse Bibliographique

Chapitre 1 : Introduction

I.1.1. Introduction3

I.1.2. Rappel théorique sur la corrosion.....3

I.1.2.1. Définition.....3

I.1.2.2. Type de corrosion.....4

I.1.2.3. Facteurs de corrosions.....7

I.1.2.4. Forme de la corrosion.....7

I.1.3. Méthodes d'étude de la corrosion.....13

I.1.3.1. Méthodes classiques.....13

I.1.3.2. Méthodes électrochimiques.....15

I.1.4. Moyens de lutte contre la corrosion.....15

I.1.4.1. Protection cathodique.....15

I.1.4.2. Protection anodique.....15

I.1.4.3. Protection par revêtements.....16

I.1.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....16

I.1.4.5. Nature des molécules de l'inhibiteur.....18

I.1.4.6. Mécanismes d'action électrochimique.....19

I.1.4.7. Mécanismes d'action interfaciale.....20

I.1.5. Inhibition de la corrosion des métaux par des composé organique.....20

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

I.2.1. Introduction22

I.2.2. Les courbes de polarisation22

I.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	25
I.2.3.1. Principe.....	25
I.2.3.2. Circuit électrique équivalent.....	27
I.2.3.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	28
I.2.3.4. Estimation de l'épaisseur.....	31

PARTIE II : Résultats et Discussions

Chapitre 1 : Expérimentales

II.1.1. Introduction.....	35
II.1.2. Montage et appareillage électrochimique.....	35
II.1.3. La cellule électrochimique.....	35
II.1.3.1. Electrode de référence.....	36
II.1.3.2. Electrode auxiliaire.....	36
II.1.3.3. Electrode de travail.....	37
II.1.4. Conditions expérimentales.....	38
II.1.4.1. Préparation de la solution d'acide sulfurique.....	38
II.1.4.2. Préparation de l'inhibiteur.....	39
II.1.4.3. Travail sur l'appareil.....	39

Chapitre 2 : Interprétation des résultats

II.2.1. Introduction.....	41
II.2.2. Les courbes de polarisation.....	41
II.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	44

Liste des Figures

PARTIE I : Synthèse Bibliographique

Figure.I.1.	Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	4
Figure I.2.	a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	8
Figure.I.3.	Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée	8
Figure.I.4.	Corrosion par piqûres.....	9
Figure.I.5.	Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique.....	9
Figure.I.6.	Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn).....	10
Figure I.7.	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	10
Figure I.8.	Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.....	11
Figure I.9.	Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.....	11
Figure I.10.	Corrosion galvanique.....	12
Figure I.11.	Corrosion sous contraint.....	12
Figure I.12.	Corrosion intergranulaire.....	13
Figure I.13.	Corrosion filiforme.....	14
Figure I.14.	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	18
Figure I.15.	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	19
Figure I.16.	Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	20
Figure I.17.	Représentation schématique d'une courbe de polarisation.....	22

	Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion.....	24
Figure I.18.		
Figure I.19.	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.....	25
Figure I.20.	Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	26
Figure I.21.	Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode.....	27
Figure I.22.	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.....	28
Figure I.23.	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour un système mixte (activation + diffusion) et son diagramme d'impédance correspondant.....	30
Figure I.24.	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.....	30
Figure I.25.	Schématisation de l'interface métal/solution.....	31
Figure I.26.	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.....	32

PARTIE II : Résultats et Discussions

Figure II.1.	Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique	35
Figure II.2.	La cellule électrochimique	36
Figure II.3.	Electrode de référence	36
Figure II.4.	Electrode auxiliaire	37
Figure II.5.	Electrode de travail	38
Figure II.6.	Structure chimique de l'aniline	39
Figure II.7.	Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec l'addition de différentes concentrations d'inhibiteurs à différent temps d'immersion	42

Figure.II.8.	Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différent temps d'immersion.....	45
Figure.II.9.	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 30 min d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.....	47

Liste des tableaux

PARTIE I : Synthèse Bibliographique

Tableau I. 1.	Les facteurs de corrosion les plus importants.....	7
----------------------	--	---

PARTIE II : Résultats et Discussions

Tableau II. 1.	Composition chimique d'acier carbonique XC52.....	37
Tableau II. 2.	Les concentrations finales de l'inhibiteur.....	39
Tableau II. 3.	Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M obtenus par courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés aniline à 25 °C.....	43
Tableau II. 4.	Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations de composé aniline à différents temps d'immersion.....	46
Tableau II. 5.	Les valeurs de l'épaisseur calculé à partir du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au temps d'immersion égale 30 min en absence et en présence de différente concentration d'inhibiteur.....	48

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unités
C_{dc}	Capacité de double couche	F/cm
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω/cm^2
E	Potentiel	V
R_s	Résistance de solution	Ω/cm^2
R_e	Résistance de l'électrode	Ω/cm^2
Z	Impédance	Ω/cm^2
f	Fréquence	Hz
φ	Déphasage	Rad
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance	Ω/cm^2
$Im(Z)$	Partie imaginaire l'impédance	Ω/cm^2
d	Epaisseur de précipité	nm
ϵ_0	Permittivité du vide	$F.cm^{-2}$
ϵ	Permittivité relative du revêtement	$F.cm^{-2}$
ϵ_e	Le constant diélectrique de molécule d'eau	$F.cm^{-2}$
V_{corr}	vitesse de corrosion	$mol /s.m^2$
F	Constante de faraday = 96500	C/mol
I_{corr}	La densité de courant d'échange	A
η	La surtension à l'électrode	V
β	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 milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses propriétés chimiques, sa température) qui n'interfèrent pas individuellement, de ce fait, la corrosion a donné lieu et suscite encore de nombreuses études car c'est un phénomène complexe et souvent spécifique que nous rencontrons quotidiennement, d'une grande importance économique. Il raccourcit la durée de vie des matériaux, entraînant de nombreux coûts de remplacement et une perte de productivité, gravement préjudiciable à de nombreux secteurs de l'industrie.

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 liés au choix des matériaux, doit être sélectionné pour une application particulière dans un environnement causal, en tenant compte non seulement de sa résistance mais aussi de critères tels que les propriétés de formation, le coût et la disponibilité [2]. En l'occurrence, les matériaux métalliques, en particulier l'acier, qui constituent les matériaux métalliques, en particulier l'acier, qui constituent les matériaux de base dans la corrosion de nombreuses aux structures, sont très sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec des atmosphères humides ou immergés dans de l'eau douce ou salée, ou enfoncés dans le sol ou dans des solutions plus ou moins agressives [3].

Aujourd'hui, l'acier au carbone a pris une place prépondérante dans la vie ; en particulier dans le domaine industriel en raison de son faible coût de fabrication, et même 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 ; ce qui entraîne plusieurs conséquences dans les industries (arrêt de production, accident et risque de pollution, etc.) ; qui sont des événements fréquents à fort sur l'impact économique. L'acier est toujours exposé à la corrosion et les pertes indirectes causées par ce phénomène sont souvent plus importantes que les pertes directes. Parmi les facteurs qui provoquent la corrosion des métaux dans les installations industrielles, les solutions acides qui sont largement utilisées dans les industries, ses principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de 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 d'après l'association nationale des ingénieurs en

Introduction Générale

corrosion (NACE) un inhibiteur 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 provisoire (notamment, lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [4].

Nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un rôle important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie. La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché socio-économique [5]. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [4].

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

Suivant ce qui précède, ce mémoire est composé en deux parties :

- ✓ **La premier Partie** : C'est la synthèse bibliographique du mémoire qui contient deux chapitres : le chapitre 01 : Ce chapitre vise à donner une aperçu théorique générale sur la corrosion des métaux, le mode d'action et les type de protection de l'acier ; Alors dans le deuxième chapitre : une description théorique des différentes méthodes électrochimique utilise dans le cadre de ce travail.
- ✓ **La deuxième Partie** : C'est la partie expérimentale de notre travail et sera divisé en deux chapitre : le chapitre 01 : présente le protocole expérimental des expériences électrochimique, le montage utilisé et les conditions expérimentaux ; ensuite le deuxième chapitre : contient l'essentiel des résultats obtenu avec leur discussion.
- ✓ Enfin **une conclusion** qui résume l'essentiel des résultats de recherche menées tout long de la préparation de ce mémoire.

PARTIE I :

Synthèse

Bibliographique

CHAPITRE 1 :

Introduction

I.1.1. Introduction

La corrosion peut être définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative 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 total de la corrosion est estimé entre 2 et 4 % du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et d'une meilleure application des techniques de protection [6].

Les aciers sont largement employés pour les structures industrielles, ils sont souvent employés dans les stations de pompes et les conduites d'eau qui se corrodent au contact des eaux naturelles surtout dans le sud. L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et de sulfate de sodium qui malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour l'acier. Leur résistance à la corrosion dépend fortement d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : 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 panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion [8], 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 [6].

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de notre étude. On y décrira tout d'abord le phénomène de corrosion et en particulier la corrosion de l'acier. On introduira ensuite des notions sur les inhibiteurs de corrosion notamment l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l'emploi d'inhibiteurs à base de composé amino-organique.

I.1.2. Rappel théorique sur la corrosion

I.1.2.1. Définition :

D'après la norme internationale ISO 8044:1999, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative

de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [9]. Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [10,11].

La corrosion du métal est un phénomène dans lequel des minéraux et des alliages sont présents sous l'influence de réactifs chimiques et de facteurs météorologiques afin de le ramener à son état d'origine d'oxyde, de sulfure ou de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans l'environnant.

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Figure I.1).



Figure.I.1. Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion

I.1.2.2. Type de corrosion :

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et/ou constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin, etc.), d'un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu, etc.). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [12]. Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion :

a. Corrosion chimique :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur l'action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2) [12,13]. Dans ce cas, on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins

protecteur [14,15]. Ce type de corrosion est généralement rencontré dans les industries produisant ou utilisant les acides [16].

b. Corrosion électrochimique :

Les métaux ne sont en général pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [17] qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte [12, 18]. Par ailleurs, elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [19]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique [15], de ce fait, 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 ; H_2O , H_2 , etc., sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [12,18].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [20] :

- **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux.
 - **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.).
 - **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même
 - **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.
- ✓ **Mécanisme de la corrosion électrochimique :**

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de

Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) [21] :



Avec : Red est la forme réduite, Ox est la forme oxydée.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu :

c. Réaction d'oxydation d'un métal M en ions M^{n+} [21].



d. Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

✓ En milieu acide et désaéré :



✓ En milieu acide et aéré :



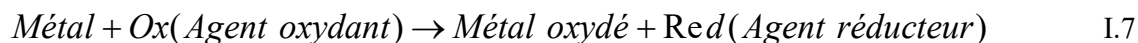
✓ En milieu neutre ou basique et désaéré :



✓ En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



c. Corrosion biochimique (bactérienne) :

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique [14]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [16].

I.1.2.3. Facteurs de corrosions :

Les facteurs qui conduisent à la corrosion sont nombreux, et ils sont également liés à la nature du métal et à l'environnement environnant. Avec les conditions d'utilisation de ce matériau, nous résumons les facteurs de corrosion les plus importants dans le tableau suivant [4] :

Tableau 1. Les facteurs de corrosion les plus importants

Facteurs de milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tension mécanique - Modification des revêtements protecteurs

I.1.2.4. Forme de la corrosion :

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [22, 23] :

- ✓ Corrosion uniforme
- ✓ Corrosion localisée.

a. Corrosion uniforme (généralisée) :

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.2) [24]. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [25]. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux [26].

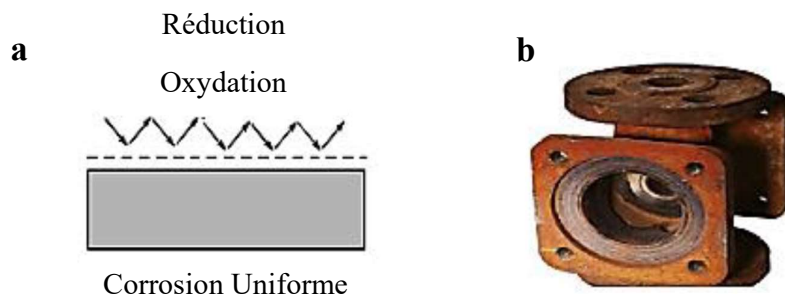


Figure I.2 : a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [27, 28].

b. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure I.3), elle peut avoir plusieurs formes [29,30]. De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [11].

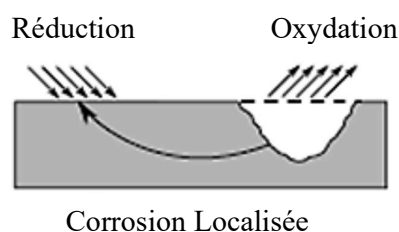


Figure I.3 : Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [27].

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

➤ Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure I.4) [31]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces [24].

Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [32].

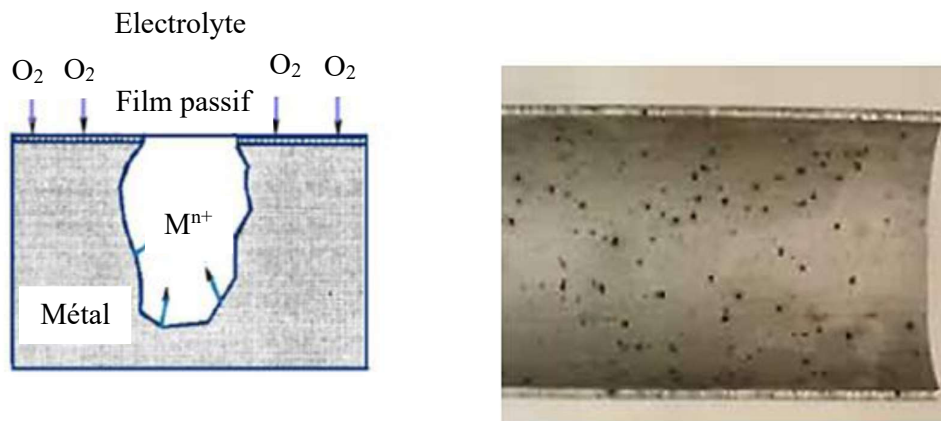


Figure I.4 : Corrosion par piqûres [33].

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la Figure I.5. Il existe des formes étroites et profondes (Figure I.5(a)), des piqûres cavernieuses (Figure I.5(b)) ou des formes hémisphériques (Figure I.5(c)), souvent décrites dans la littérature [34, 35].



Figure I.5 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernieuse (c) hémisphérique [36].

➤ **Corrosion sélective :**

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [22]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [26].

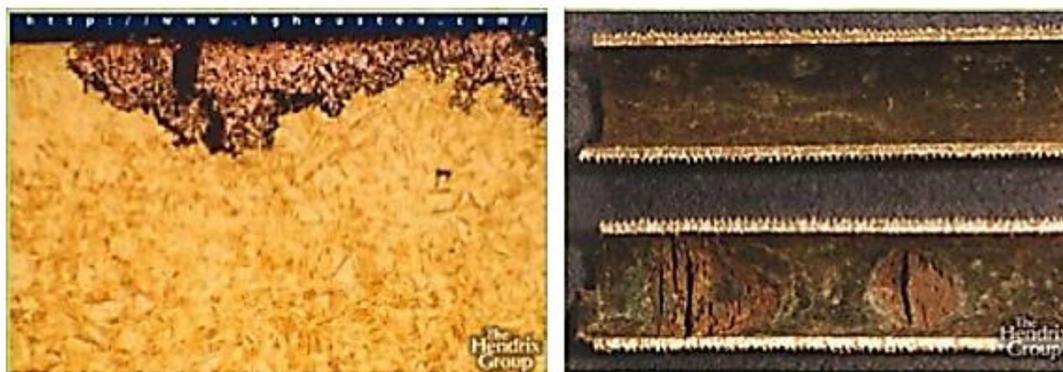


Figure I.6 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [36].

➤ **Corrosion caverneuse :**

La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [38]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [9]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de la pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles, etc. [39].



Figure I.7 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [38].

➤ **Corrosion par érosion :**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) [24], elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (voir la Figure I.8) [38].

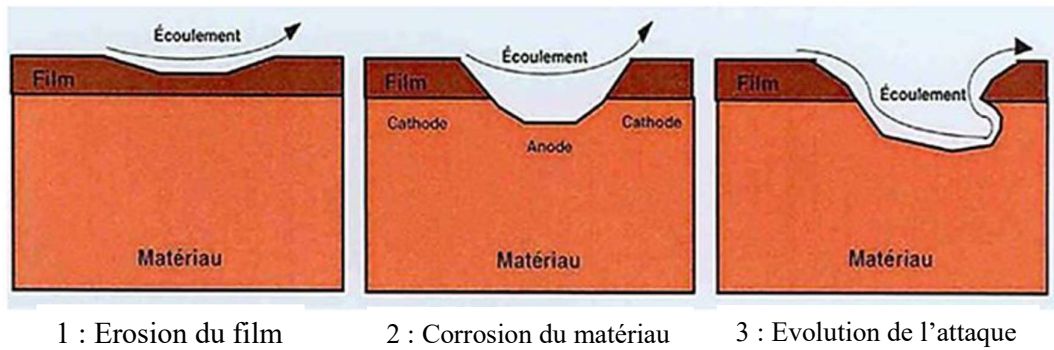


Figure I.8 : Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [37].

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [33] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la Figure I.9 [22].



Figure I.9 : Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [28].

➤ **Corrosion galvanique :**

Dite aussi corrosion bimétallique c'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [25, 28, 38] (Figure I.10).

Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau a des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [26].

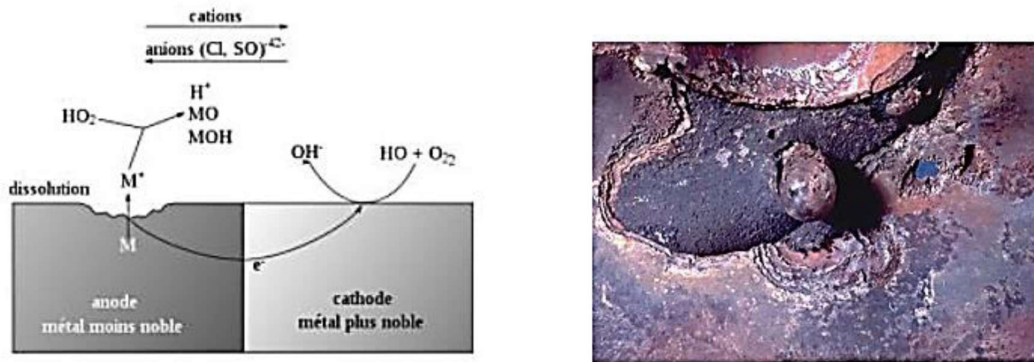


Figure I.10 : Corrosion galvanique [9].

➤ **Corrosion sous contrainte :**

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [24]. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de trois paramètres :

- La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50 °C
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- La corrosivité du milieu : présence de Cl⁻, H₂S ou milieux caustiques NaOH, les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux H₂S [39].

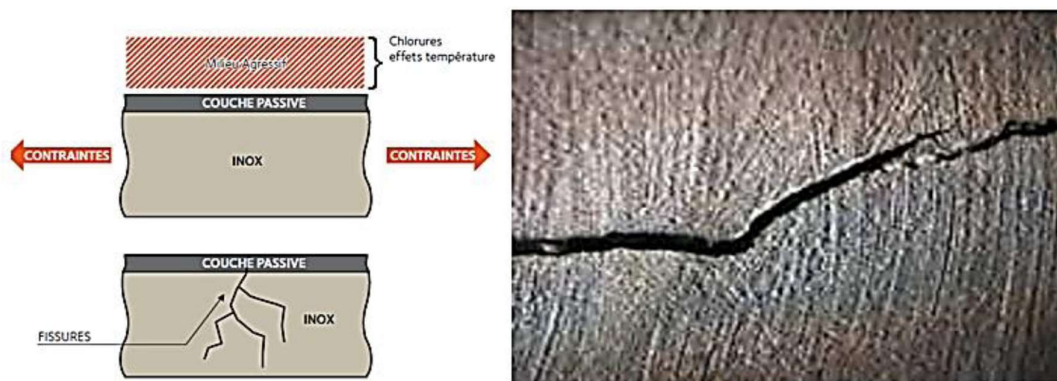


Figure I.11 : Corrosion sous contraint.

➤ **Corrosion intergranulaire :**

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [40].

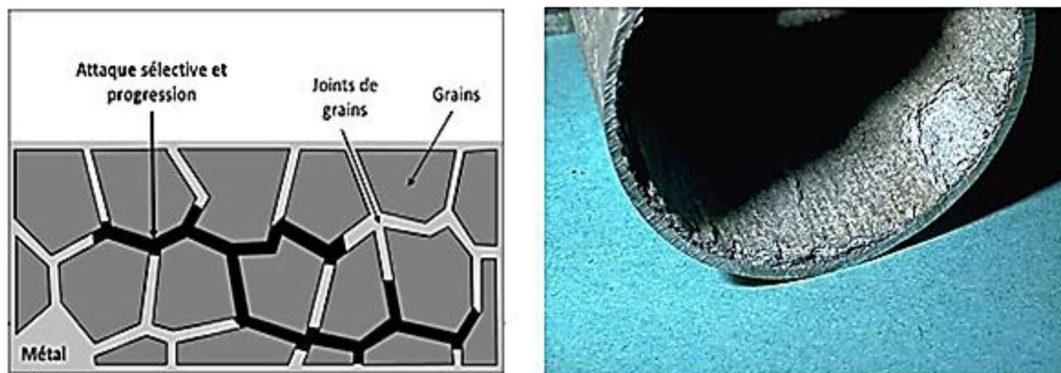


Figure I.12 : Corrosion intergranulaire.

➤ **Corrosion filiforme :**

C'est la forme de la corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure I.13) [41].



Figure I.13 : Corrosion filiforme

I.1.3. Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [41].

I.1.3.1. 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 :

a. Mesures de perte de masse :

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion v_{corr} par la relation :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad \text{I.8}$$

Avec :

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

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

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3).

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).

b. Dosages de la concentration de cations M^{n+} en solution :

$$v_{corr} = \frac{\Delta C}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} V \quad \text{I.9}$$

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).

c. 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.

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad \text{(Pour un cation divalent)} \quad \text{I.10}$$

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 M^{n+} n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

d. 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 [42].

I.1.3.2. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisés en deux catégories : méthode stationnaire (courbes de polarisation) et méthode transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre II.

I.1.4. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [43, 44].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [45].

I.1.4.1. Protection cathodique :

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique.

I.1.4.2. Protection anodique :

Elle est réservée aux métaux passables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [10].

I.1.4.3. Protection par revêtements :

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [46, 47].

I.1.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

a. Définition :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. 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. Un inhibiteur de corrosion 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* » [48].

b. Propriétés :

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier
- Être stable en présence d'autres constituants
- Être stable dans le domaine de températures utilisé
- Être efficace à faible concentration

- Être efficace dans les conditions d'utilisation
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [49].

c. Conditions d'utilisation :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
 - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
 - L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, 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).

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [50].

d. Classes d'inhibiteurs :

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

- ***Leur composition chimique***
 - Inhibiteurs organiques
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- ***Leur mode d'action***

- Inhibiteurs d'adsorption
- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- **La nature électrochimique du processus**
- Inhibiteurs anodiques
- Inhibiteurs cathodiques
- Inhibiteurs mixtes.

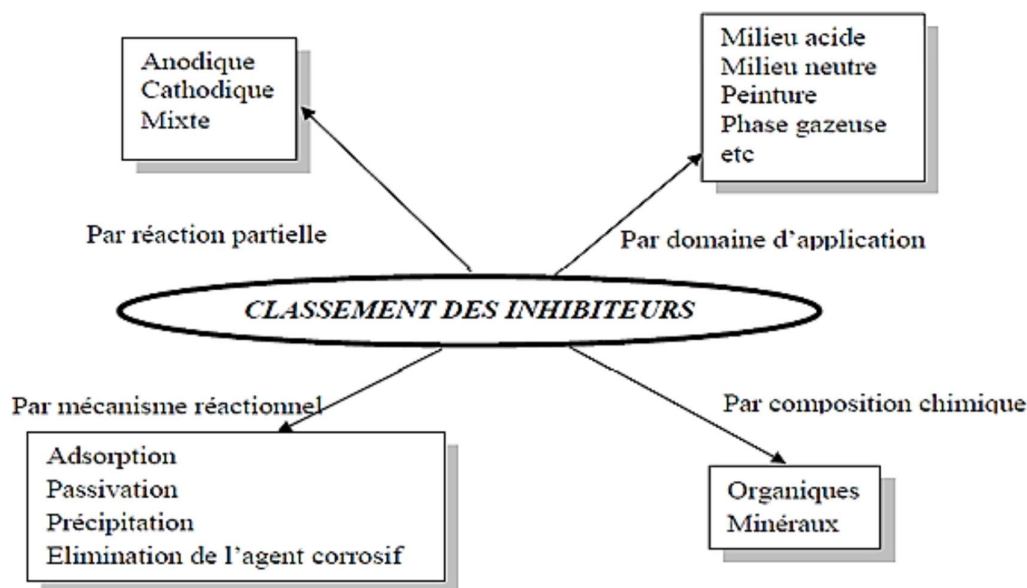


Figure I.14 : Classement des inhibiteurs de corrosion [51].

I.1.4.5. Nature des molécules de l'inhibiteur :

a. 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 [52]. 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* (-NH₂)
- Le radical *mercapto* (-SH)
- Le radical *hydroxyle* (-OH)

- Le radical *carboxyle* (-COOH)

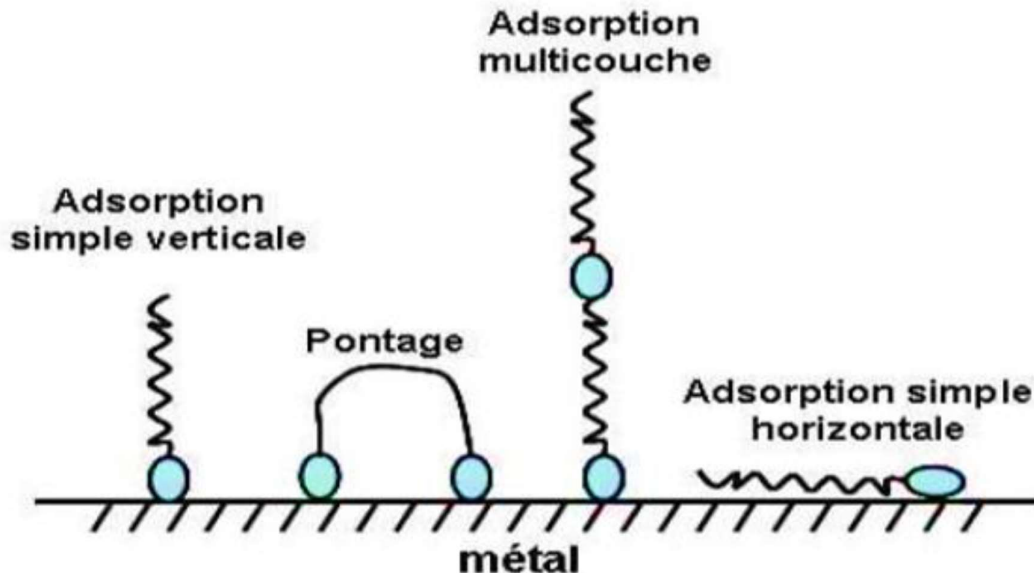


Figure I.15 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [53].

b. Inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{X-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [51].

I.1.4.6. Mécanismes d'action électrochimique :

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors [54] : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (Figure I.16).

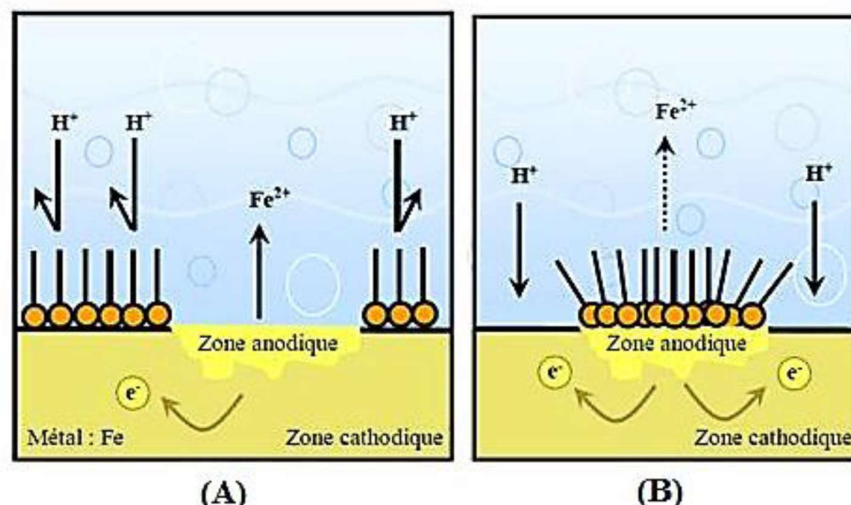


Figure I.16 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse.

L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

I.1.4.7. Mécanismes d'action interfaciale :

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion et un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

I.1.5. Inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition ...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile pour des raisons de propriété industrielle [2],[23].

La plupart des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques, dont une grande partie a été étudiée, la plupart dans le traitement du fer et de l'acier au carbone [2].

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal.

CHAPITRE 2 :

Technique

Expérimentales

I.2.1. 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.

I.2.2. Les 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 par rapport 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 [56].

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.

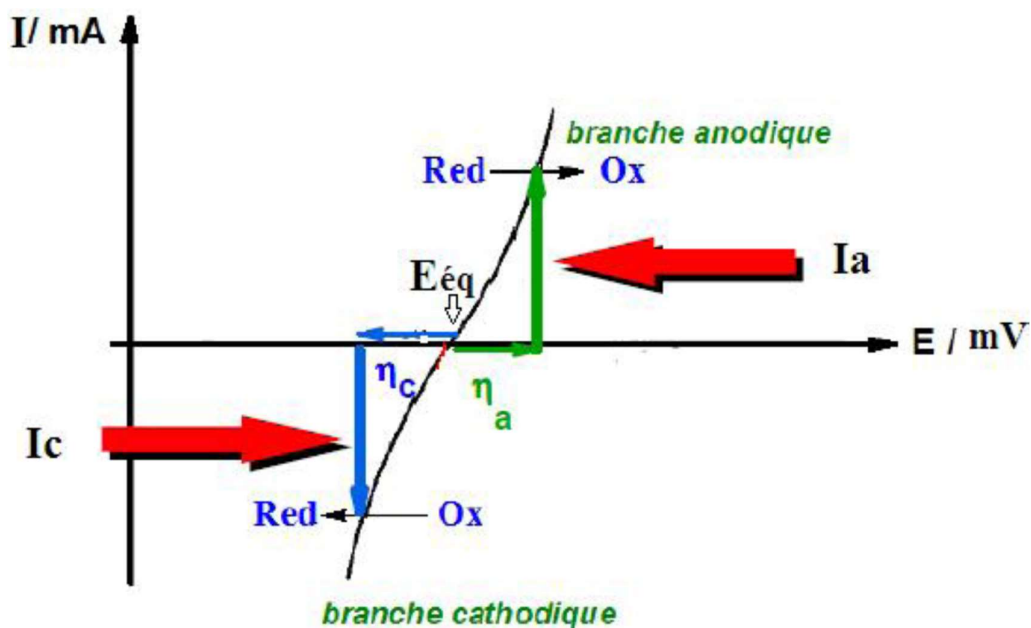


Figure I.17. Représentation schématique d'une courbe de polarisation

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 :

$$i = zFv \quad \text{I.11}$$

Avec :

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

z : valence du métal

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

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 η de l'électrode et de paramètres cinétique I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert).

Cette expression est connue sous le nom de la relation de Butler-Volmer [57-60]

$$I = I_0 \left[\exp \frac{\alpha.z.F.\eta}{R.T} - \exp \frac{-(1-\alpha).z.F.\eta}{R.T} \right] \quad \text{I.12}$$

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad \text{I.13}$$

Avec :

I : intensité globale correspondante à la surtension

η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

T : température absolue.

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

β_a : coefficient de Tafel anodique.

β_c : coefficient de Tafel cathodique.

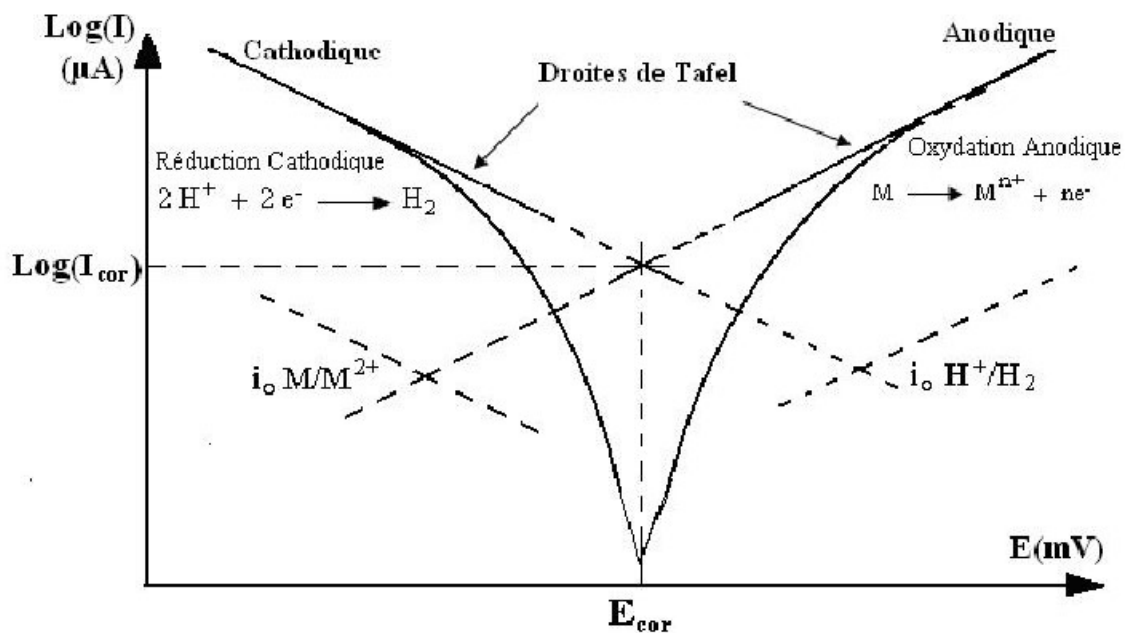


Figure I.18. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion

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 : [61]

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad \text{I.14}$$

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.

I.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

I.2.3.1. Principe :

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont, en général, non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, elle est employée aujourd'hui dans plusieurs domaines (la photoélectrochimie, l'interface semi-conducteur / électrolyte, l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption, la bioélectrochimie, la corrosion et son inhibition).

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évaluation du taux d'inhibition et l'étude des mécanismes réactionnels électrochimiques observés à l'interface métal/électrolyte tels que : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal, défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion et où se déroulent les réactions conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure I.19).

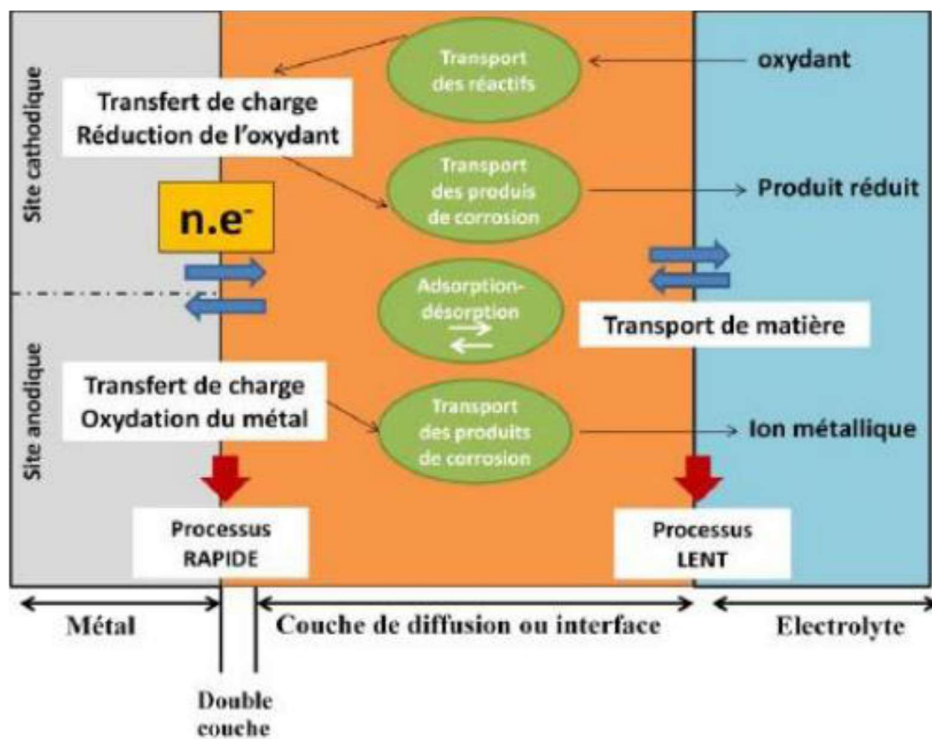


Figure I.19. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La SIE consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Dans la pratique, il s'agit d'appliquer

une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système exprimé par la relation :

$$\text{Signal d'entrée : } E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{I.15}$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié et accompagnée d'un déphasage φ du courant par rapport à la tension comme l'illustre la relation :

$$\text{Signal de sortie : } I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{I.16}$$

Où ω : pulsation, $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence de perturbation en Hz.

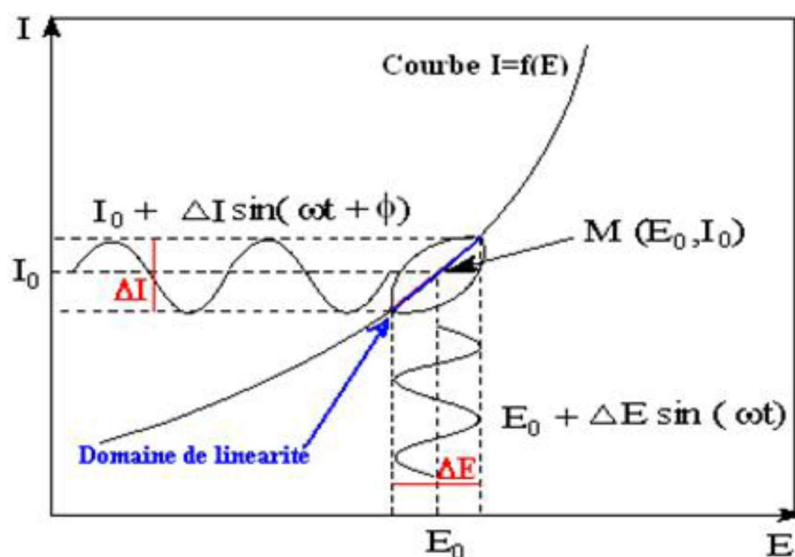


Figure I.20. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre, en partie, du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système pour chaque fréquence d'excitation autour du point de fonctionnement I_0, E_0 se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z_0|(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad \text{I.17}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z_0| \cos \varphi + j |Z_0| \sin \varphi \quad \text{I.18}$$

$$Z(\omega) = Z_{re} + j Z_{im} \quad \text{I.19} \quad \text{avec : } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad \text{I.20}$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad \text{I.21}$$

Avec : Z_{re} : impédance réelle, Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance peut être représentée par deux représentations, en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

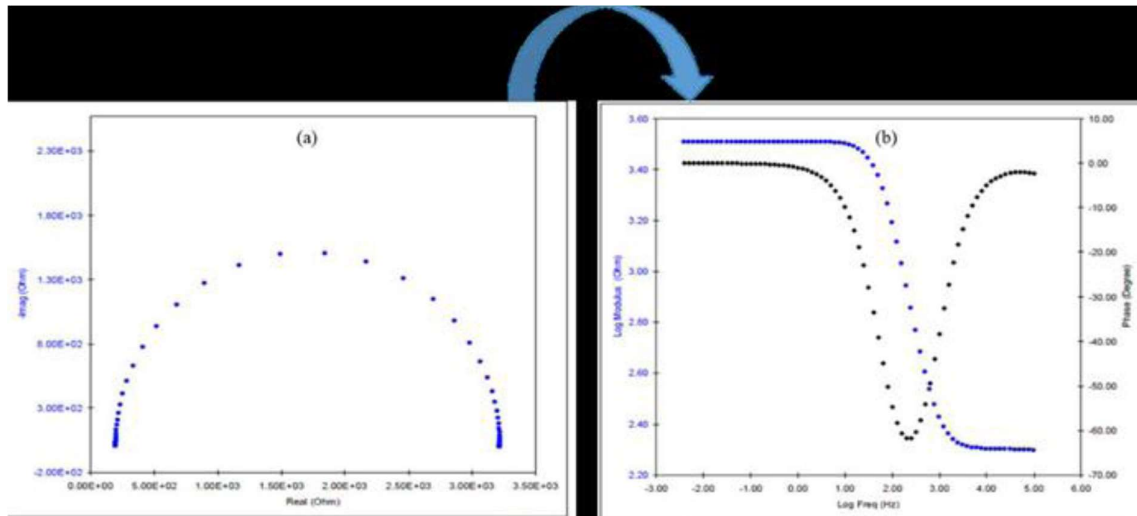


Figure I.21. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

I.2.3.2. Circuit électrique équivalent :

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode / électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent (CEE), simulant le comportement de l'interface électrochimique.

Voici quelques-uns des éléments du CEE les plus communément rencontrés :

➤ **Résistance d'électrolyte R_s**

La résistance d'électrolyte (solution ionique) doit être prise en compte lors de dessin du CEE. Elle dépend du type d'ions présents en solution, de leurs concentrations, de la température et de la géométrie de l'espace dans lequel s'effectue la conduction ionique.

➤ **Résistance de transfert de charge R_{tc}**

On doit considérer le cas d'une électrode métallique plongeant dans un électrolyte contenant les espèces Ox et Red. La réaction de transfert de charge entre ces espèces est observée lorsque l'on applique un potentiel E à l'électrode.

➤ **La capacité de double couche C_{dl}**

La double couche correspond à la région interfaciale métal-électrolyte. Cette double couche est formée par des ions provenant de la solution et qui sont adsorbés à la surface de l'électrode, où il se produit une séparation de ces charges et celles contenues à l'intérieur de l'électrode par quelques angströms, ce qui constitue des armatures d'un pseudo-condensateur très mince. La valeur de la capacité de la double couche peut être exprimée par la relation : [62]

$$C_{dl} = \left(Q \cdot R_{ct}^{n-1} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{I.22}$$

Elle dépend du potentiel d'électrode, de la température, des types d'ions en présence, de leurs concentrations, de couches d'oxydes en surface de l'électrode, de la porosité, des impuretés, ...etc.

➤ **Élément de phase constante (CPE)**

L'élément de phase constante CPE est décrit comme une dispersion de capacité en fonction de la fréquence. L'impédance associée à la CPE a pour expression mathématique [63-65]

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j \cdot \omega)^{-\alpha} \quad \text{I.23}$$

Où Q est l'amplitude du CPE prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion α où $(0 < \alpha < 1)$. Pour le cas où $\alpha = 1$ il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitive.

ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{\max}$), f_{\max} est la fréquence maximale

I.2.3.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Chacun des composants utilisés dans un circuit électrique, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion [66]

➤ **Transfert de charges :**

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{ct} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (figure I.22).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence.

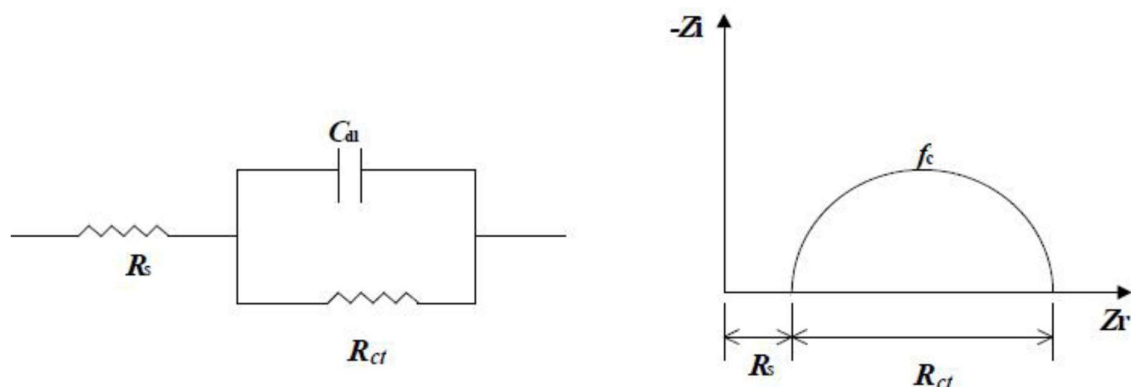


Figure I.22. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.

➤ **Diffusion :**

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-1/2} \quad \text{I.24}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (figure I.23).

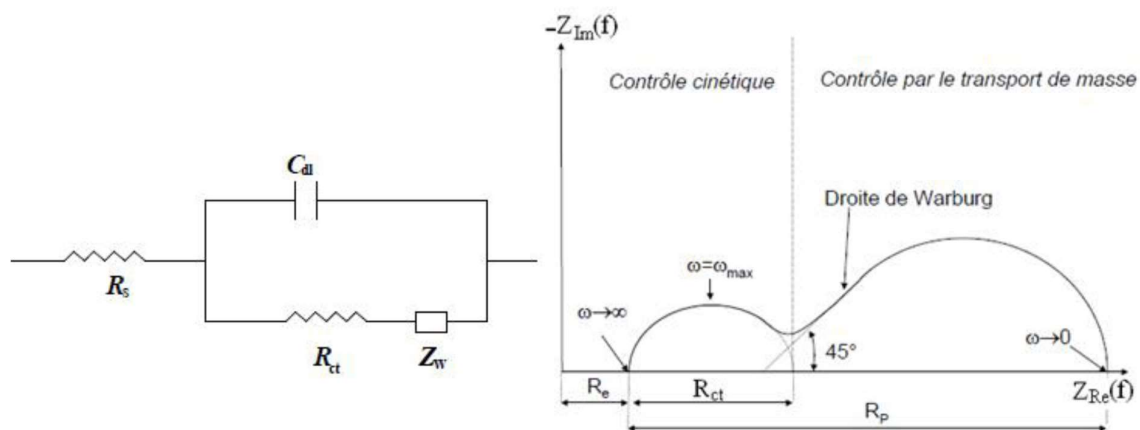


Figure I.23. Représentation simplifiée d’une interface électrochimique pour un système mixte (activation + diffusion) et son diagramme d’impédance correspondant.

➤ **Adsorption :**

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l’électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D’un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d’adsorption sont à l’origine de l’existence d’un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure I.24).

La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [63].

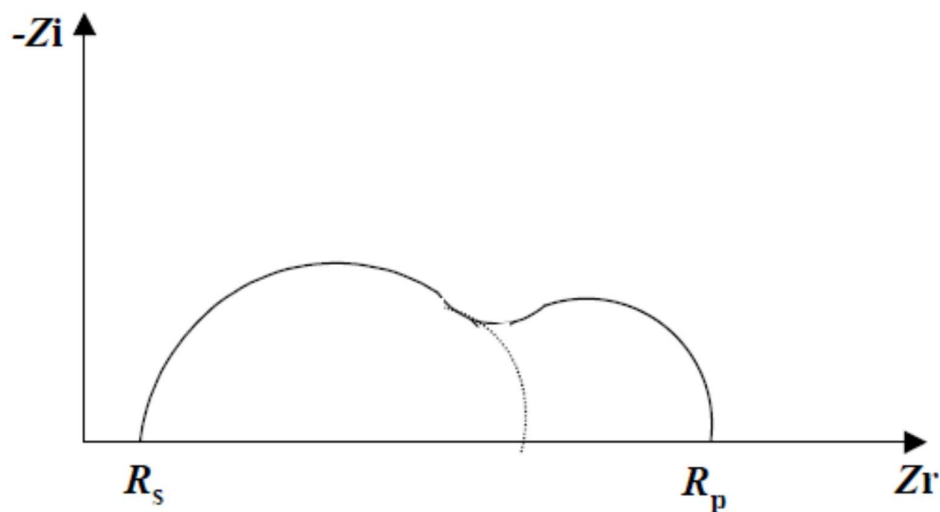


Figure I.24. Influence des effets de l’adsorption sur le diagramme d’impédance

L’efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l’équation : [67,68]

$$EI\% = \left(\frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \right) \times 100 \quad \text{I.25}$$

I.2.3.4. Estimation de l'épaisseur :

a. Interface Métal/solution :

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution il se produit une distribution de charges à l'interface qui dépend de nombreux paramètres entre autre :

- ❖ Propriétés électroniques du métal
- ❖ Adsorption de molécules d'eau
- ❖ Chimio sorption d'anions
- ❖ Chimio sorption de molécules organiques.

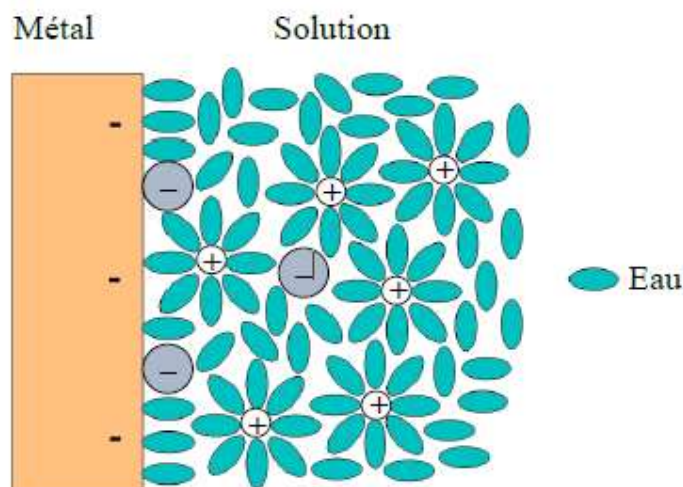


Figure.I.25. Schématisation de l'interface métal/solution.

b. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association de trois capacités couplées en série à savoir :

- ❖ La capacité de l'interface métal/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/solution.

La figure.I.26 montre le couplage des différents éléments du circuit électrique : les trois capacités sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , le tout étant en série avec la résistance de solution R_s , notant que la capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

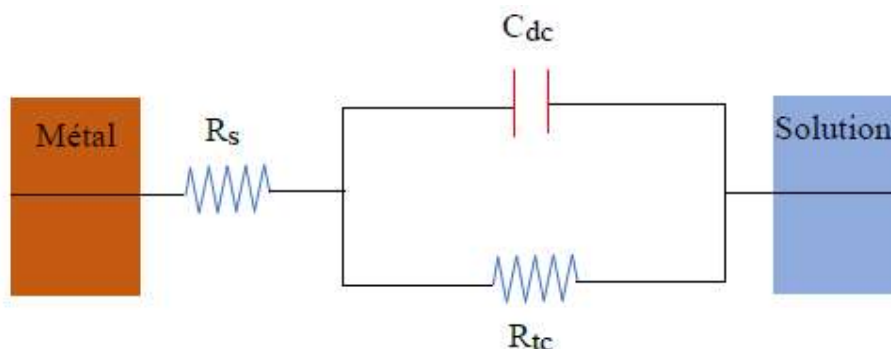


Figure.I.26 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/Pré}} + \frac{1}{C_{Pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad \text{I.26}$$

Avec :

$C_{M/Pré}$: la capacité de l'interface métal/précipité ; généralement cette capacité est négligeable.

$C_{Pré}$: la capacité de la couche du précipité.

C_{dc} : la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

$C_{M/Pré}$ généralement négligeable, C_{dc} est généralement très grande comparant avec celle de la capacité de la couche du précipité $C_{Pré}$, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{Pré}} \quad \text{I.27}$$

$$\frac{1}{Z_{éq}} = \frac{1}{R_{tc}} + i\omega C = \frac{1 + i\omega R_{tc} C}{R_{tc}} \quad \text{I.28}$$

$$Z_{éq} = \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad \text{I.29}$$

Prenant R_s en considération

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc} C}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad \text{I.30}$$

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \left\{ \frac{1 - i\omega R_{tc} C}{1 - i\omega R_{tc} C} \right\} \quad \text{I.31}$$

Ou encore :

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} - i \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} \quad \text{I.32}$$

Les parties real est imaginaire de cette impédance sont données par :

$$Z_r = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} \quad \text{I.33}$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} \quad \text{I.34}$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_{tc} C)^2 \gg 1 \quad \text{I.35}$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} = -\frac{1}{\omega C} \quad \text{I.36}$$

$$\text{Log} / Z_{img} / = \text{Log} \frac{1}{\omega C} = -\text{Log} \omega - \text{Log} C \quad \text{I.37}$$

On a : $\omega = 2\pi f$

$$\text{Log} / Z_{img} / = -\text{Log} 2\pi - \text{Log} f - \text{Log} C \quad \text{I.38}$$

Le tracé de la fonction $\text{Log} / Z_{img} / = f(\text{Log} f)$ donne la capacité du précipité L'épaisseur de la couche du précipité peut être estimée de la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel qu'indiqué dans la relation suivante :

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{c} \quad \text{I.39}$$

Avec :

d: est l'épaisseur de la couche du précipité

ϵ : est la constante diélectrique

ϵ_0 : est la permittivité du vide ($8.85.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$)

S: est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (0.0707 cm^2).

PARTIE II :

Résultats et

Discussions

CHAPITRE 1 :

Expérimentales

II.1.1. Introduction

Tous les essais dans ce travail a été réalisés au niveau de **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 un montage à trois électrodes, à 25°C.

II.1.2. Montage et appareillage électrochimique

La figure II.1 présent le montage utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique ; Dans ce montage une potentiostat connecté d'une coté à une cellule électrochimique d'une capacité de 15 ml, la cellule est constituée de trois électrode ; une électrode de travail, une électrode de référence et électrode auxiliaire et deux trous pour l'entrée quelques paramètres, le tout est relie à micro-ordinateur doté par un logiciel voltamaster4.

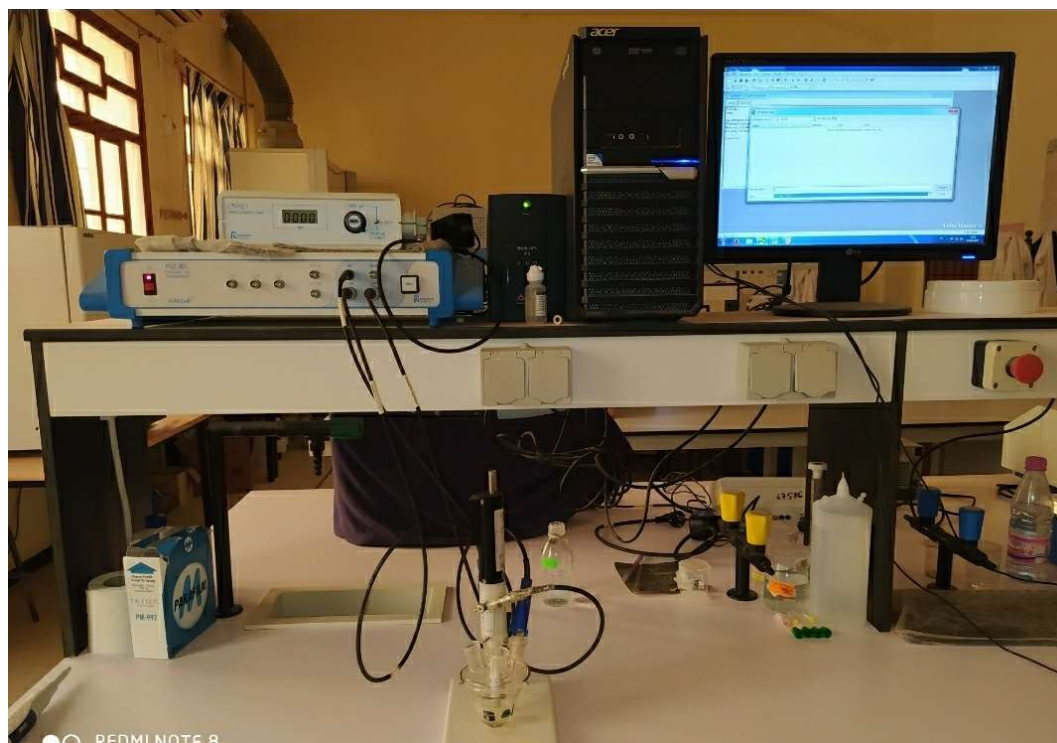


Figure.II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.

II.1.3. La cellule électrochimique :

C'est une cellule en verre de 15ml pour l'électrolyse contenant un couvercle avec cinq trous pour insérer l'électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire, et deux trous pour insérer les suffixes tels que des thermomètres (figure II.2).



Figure.II.2 : La cellule électrochimique

II.1.3.1. Electrode de référence :

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système $\text{Hg}_2/\text{HgCl}_2$ KCl. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 0.241 V. par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.



Figure.II.3 : Electrode de référence

II.1.3.2. Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette troisième électrode, généralement en platine,

ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.



Figure.II.4 : Electrode auxiliaire

II.1.3.3. Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est constituée d'une partie cylindrique de longueur 1cm et de diamètre 0.3 cm, d'une surface active de 0.07065 cm².

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC52. Leur composition chimique selon le laboratoire du conduit de Ghardaïa, où il a analysé, est donnée dans le tableau :

Tableau II.1 : Composition chimique d'acier carbonique XC52

La composition chimique	Pourcentage (%).
C	0.1038
Si	0.1261
Mn	0.971
P	<0.0021
S	0.0021
Cr	<0.0010
Mo	<0.005

Ni	<0.005
Al	0.0320
Co	0.05
Cu	<0.010
Nb	0.0419
Ti	0.0025
V	<0.005
W	<0.05
Sn	<0.005
Fe	<98.7



Figure.II.5 : Electrode de travail

II.1.4. Conditions expérimentales

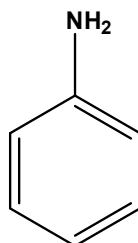
II.1.4.1. Préparation de la solution d'acide sulfurique

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 de concentration (H_2SO_4 0,5M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (98 %) en utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 12 mL.

II.1.4.2. Préparation de l'inhibiteur

a. Formule de l'inhibiteur :

L'inhibiteur utilisé dans notre étude est l'aniline. Connue également sous les noms de aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine, est un composé organique aromatique (figure II.6) de formule chimique $C_6H_5-NH_2$



aniline

Figure.II.6. Structure chimique de l'aniline

b. Préparation des échantillons :

Les échantillons de l'inhibiteur ont été préparés par dilution à partir d'une solution mère de concentration initiale égale à 99.5% pour obtenir les valeurs suivantes :

Tableau II.2. Les concentrations finales de l'inhibiteur

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

c. Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier ont subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (de 120 jusqu'à 2500 µm), ensuite, la surface des échantillons a été rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourraient éventuellement rester à la surface.

II.1.4.3. Travail sur l'appareil :

Après la préparation de la solution, de volume 12 ml et le placement de la cellule de l'échantillon en acier. On fait passer les données dans le programme Volta-Master-4.

a. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés aux potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 100 mHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

b. Courbe de potentiel :

Il faut, à chaque mesure d'impédance des différents temps et des différentes concentrations d'inhibiteur, trouver les valeurs de potentiel équivalent par la mesure du potentiel à circuit ouvert OCP (Open Circuit Potential), consiste à mesurer le potentiel de l'acier XC52 immergé dans un électrolyte au cours du temps. La mesure de ce potentiel OCP permet également de connaître d'une part, une première idée sur le comportement de la surface en contact avec la solution. Et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances [69,70].

CHAPITRE 2 :

Interprétation

des résultats

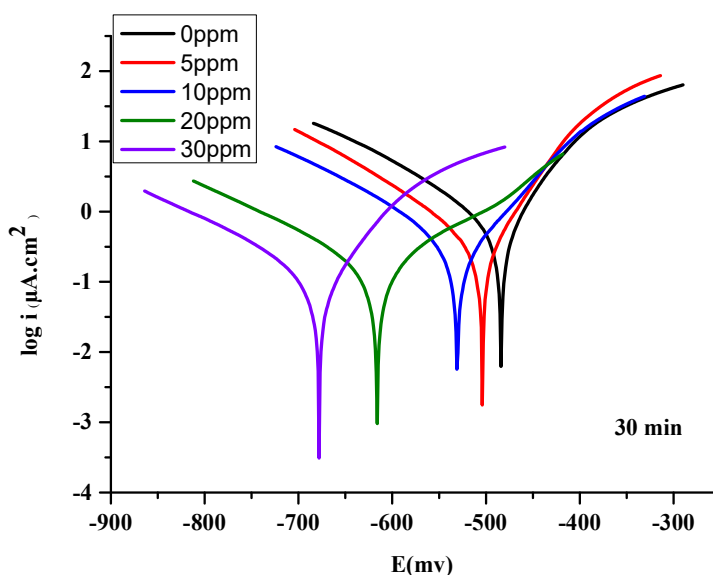
II.2.1. Introduction

Ce travail expérimental a été réalisée au niveau du laboratoire de VTRS, en utilisant le dispositif de technologie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation à des moments différents de 30 min à 120 min et ceci en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur afin de déterminer l'épaisseur de la couche de dépôts sur l'échantillon d'acier au carbone XC52 utilisé qui est préparé avant de l'immerger dans la solution électrolytique, et ainsi l'efficacité inhibitrice de ce dernier.

Dans chaque expérience, en le polissant avec des papiers abrasifs jusqu'à obtenir une surface brillante comme un miroir , puis le laver avec de l'eau distillée pour se débarrasser de la chaleur dégagée par le métal, puis l'essuyer et le sécher avec de l'acétone pour bien le nettoyer et éliminer les corps gras collés des mains ou de la zone de travail environnante et c'est pour éviter l'effet des électrolytes.

II.2.2. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs aniline, dans le milieu H_2SO_4 0.5M à 25 °C (figure II.7.) ont été effectuées après différent temps de la mesure du potentiel en circuit ouvert OCP, par un balayage de potentiel à une vitesse égale à 0,1 V/s.



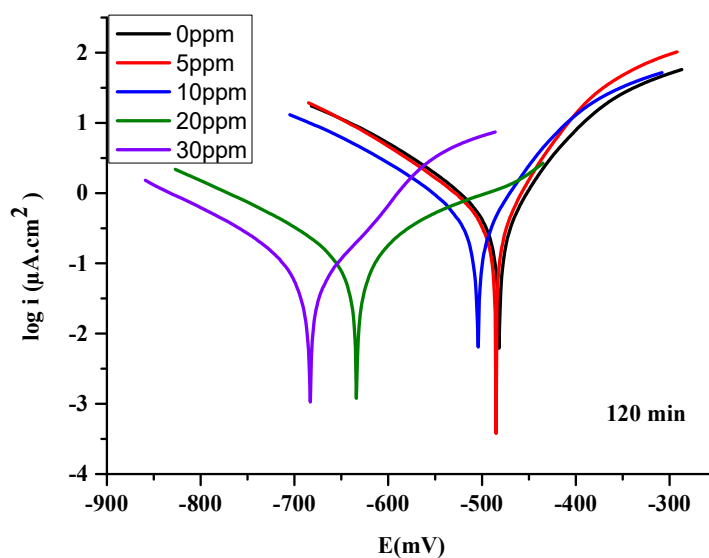
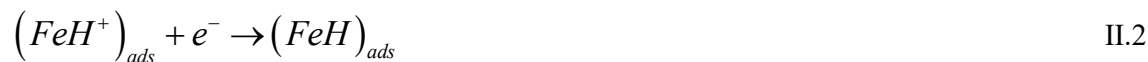


Figure.II.7. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 0.5M sans et avec l'addition de différentes concentrations d'inhibiteurs à différent temps d'immersion.

On observe que l'allure des courbes est presque identique pour les deux temps d'immersion et que l'addition de l'aniline se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de composé aniline 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 [71,72] selon les équations suivantes : [73]



Dans le domaine anodique, les pentes de Tafel anodique changent également avec l'addition de produit aniline, 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 métallique [74] sans affecter le mécanisme réactionnel anodique : [75-77]





On note également la présence de deux portions linéaires, la première β_{a1} dans la région des faibles potentiels anodiques et la deuxième β_{a2} suite à un potentiel de désorption qui provoque une augmentation rapide de la densité de courant anodique dans la région des surtensions élevées [78-80]. Cette augmentation a été observé dans la région -600 mV pour toutes les concentrations, ce potentiel peut être considéré comme un potentiel de désorption des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} (mA cm^{-2}), le potentiel de corrosion E_{corr} (mV), les pentes de Tafel cathodique et anodique β_a et β_c (mV/dec), et l'efficacité inhibitrice $EI\%$ pour différentes concentrations de composé aniline dans le milieu H_2SO_4 0.5M à 25 °C sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 0.5M obtenus par courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés aniline à 25 °C.

t (min)	C (ppm)	i_{corr} (mA cm^{-2})	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	$EI\%$
30	0	1,0443	-487,8	-159,2	31,12	/
	5	0,5766	-512,5	-141,9	54,95	44,78
	10	0,5035	-524,6	-156,7	70,73	51,78
	20	0,1715	-612,3	-162,8	165,40	83,57
	30	0,1399	-664,7	-162,6	208,33	86,60
120	0	0,9634	-481,7	88	-156,8	/
	5	0,7365	-490,2	67,5	-139,1	23,55
	10	0,6023	-506,9	77,9	-143,3	37,48
	20	0,1581	-627,5	161,8	-169,8	83,58
	30	0,1119	-659,6	90,7	-156,0	88,38

L'efficacité inhibitrice obtenue par les mesures électrochimiques de courbe de polarisation a été calculée en utilisant l'équation suivante [81]

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad \text{II.8}$$

Il est rapporté dans la littérature que si la différence de potentiel de corrosion E_{corr} de la solution inhibée par rapport à la solution sans inhibiteur est supérieure à ± 85 mV/ECS, l'inhibiteur est classé de type anodique ou cathodique [82-84]. Il est clairement observé un déplacement de -250 mV vers les valeurs cathodiques pour une concentration maximale de l'aniline cela confirme le caractère cathodique de ce dernier et montre clairement qu'il réduit la vitesse de dissolution anodique du Fer et celle de la réduction des protons H^+ .

L'efficacité inhibitrice croît avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 88.83 à 30 ppm confirmant que ce composé organique agit en tant qu'inhibiteurs efficaces sur la corrosion de l'acier au carbone dans la solution H_2SO_4 0.5M. On peut dire que l'augmentation de la concentration en inhibiteur assure un bon recouvrement de surface et par conséquent l'inhibiteur sera plus adsorbé.

II.2.2. 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 composé aniline 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 en inhibiteur aniline dans H_2SO_4 0.5M (Figure II.8), ont été enregistrés après 30 et 120 minutes de la mesure du potentiel en circuit ouvert OCP, Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 100 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV en utilisant un signal de courant alternatif AC.

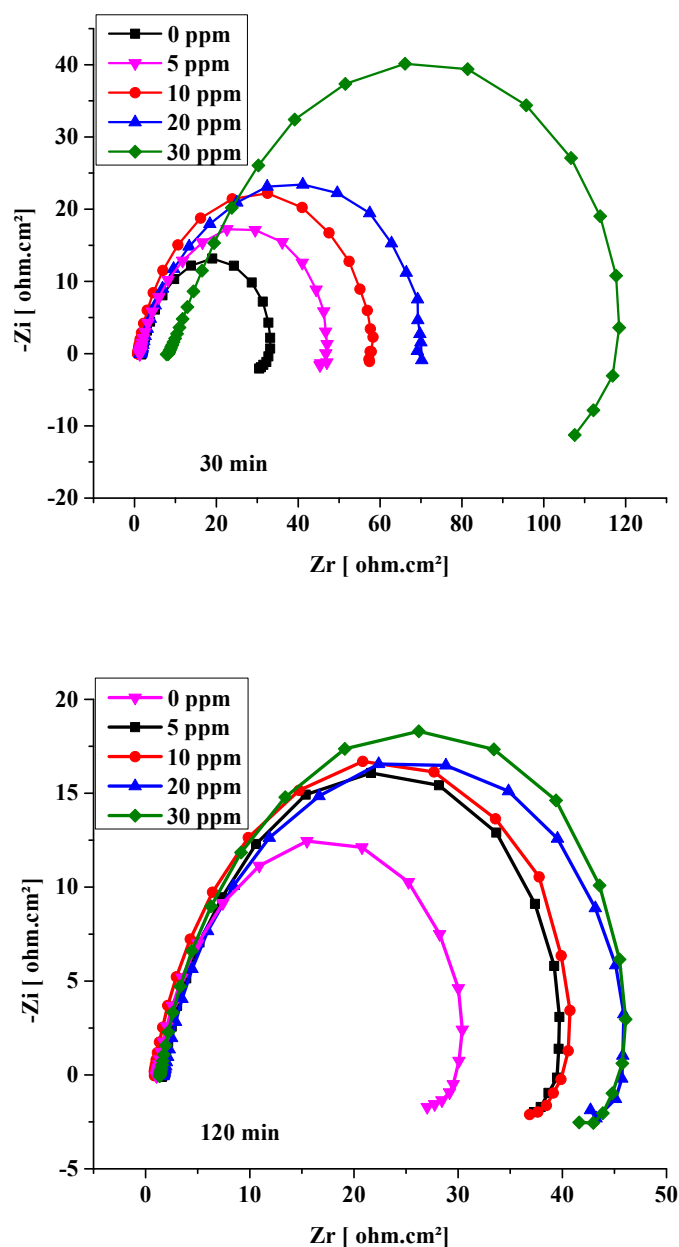


Figure II.8. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différent temps d'immersion.

À haute fréquence, les diagrammes de Nyquist consistent en une grande boucle capacitive. Ce qui signifie que la corrosion de l'acier au carbone dans la solution de H_2SO_4 0.5M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [85,86], suivi d'une petite boucle inductive à basses fréquences, qui peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme H^+ ou des espèces inhibitrices à la

surface de l'électrode. Cela pourrait également être lié à la redissolution de la surface passivée à basses fréquences [87,88]. L'imperfection des demi-cercles est souvent attribuée à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de la surface [89] Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la 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 [90,91]

Les paramètres électrochimiques tels que la résistance de solution R_s ($\Omega \text{ cm}^2$), la résistance de transfert de charge R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$), la capacité de double couche et l'efficacité inhibitrice (%) sont récapitulées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations de composé aniline à différents temps d'immersion.

t (min)	C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI%
30	0	1,561	39,68	/
	5	0,7253	40,03	0,87
	10	1,659	46,3	14,29
	20	6,65	170,4	76,71
	30	8,223	191,9	79,32
120	0	1,755	32,81	/
	5	0,5807	57,32	42,75
	10	1,484	70,12	53,20
	20	5,354	145,9	77,51
	30	8,461	117,6	72,10

L'efficacité inhibitrice a été calculée par l'équation suivante : [92,93]

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

Il est clair que l'addition des inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice due au recouvrement important de la surface métallique par les fortes liaisons des molécules inhibitrices [94]

❖ **Calcul de l'épaisseur**

Afin de calculer l'épaisseur du film de corrosion formé sur la surface de l'électrode le tracé de la relation I. 38 après un 30 min d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur est présenté dans la figure II.9.

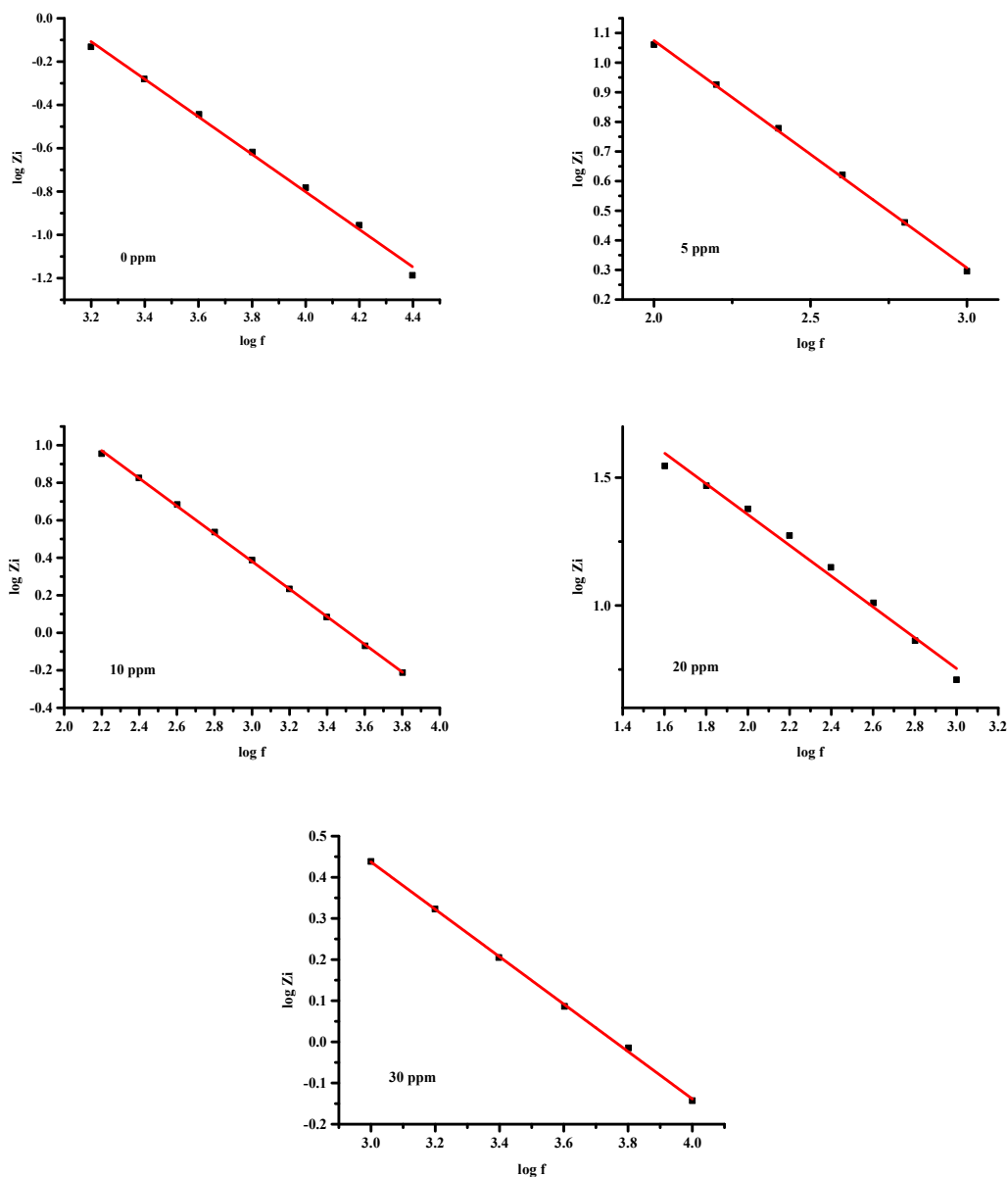


Figure II.9: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 30 min d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.

L'intersection de la droite de régression linéaire présente la valeur de $\log C$. La valeur d'épaisseur (tableau II.5) a été calculée en utilisant l'équation I.39.

Tableau II.5. Les valeurs de l'épaisseur calculé à partir du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au temps d'immersion égale 30 min en absence et en présence de différente concentration d'inhibiteur.

[Inh]	Equation	R ²	C (F)	d(nm)
0 ppm	$y = -0.8674x + 2.66$	0.9953	2.46×10^{-5}	0.014216
5ppm	$y = -0.7675x + 2.6093$	0.9985	2.77×10^{-5}	0.01265
10 ppm	$y = -0.7376x + 2.5935$	0.9995	2.87×10^{-5}	0.012198
20 ppm	$y = -0.6019x + 2.5594$	0.9851	3.11×10^{-5}	0.011277
30 ppm	$y = -0.5758x + 2.1648$	0.9992	7.71×10^{-5}	0.004546

En présence de l'inhibiteur la réaction de déposition des sels insolubles a été ralenti jusqu'il atteint la valeur minimale d'épaisseur en présence de 30 ppm d'inhibiteur au milieu de la corrosion, c'est la concentration référée à l'efficacité inhibitrice maximale.

La chute des valeurs de l'épaisseurs au cours de l'augmentation de la concentration d'inhibiteur justifier sa candidature comme un future inhibiteurs de corrosion.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Cette mémoire de fin d'étude a pour objectif d'étudier l'influence d'un composé organique à savoir l'aniline sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu H_2SO_4 0.5M. L'étude de l'effet anticorrosif de ce composé par les méthodes électrochimiques et, nous a permis tirer les résultats suivants :

- ✓ Les performances d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteignent l'efficacité inhibitrice maximale autour de 88.84% pour la concentration de 30 ppm
- ✓ Les courbes de polarisation montrent que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur étudié entraîne une diminution des densités de courant et démontrent leur caractère cathodique.
- ✓ Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'aniline est constitué d'une seule boucle capacitive et l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs induit l'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} , d'où l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Tandis que ceux des composés consistent en une grande boucle capacitive à haute fréquence, suivi d'une petite boucle inductive à basses fréquences.
- ✓ Tous les résultats obtenus nous aidons à déduire que notre aniline étudié est candidature comme un futur inhibiteur de corrosion.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Z. Fariza, Z. Hayat, « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ », Mémoire de MASTER Génie des Procédés, Université A. M. OULHADJ – Bouira Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées Département de Génie des Procédés Laboratoire de Génie des Procédés, 2019.
- [2] Lsiev Lavigne, « évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épureteur humide », Mémoire, Présenté à l'Université du QUEBEC A CHICOUTIMI, JUIN 91.
- [3] N. Khadidja, M. Samira, « étude de pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion de l'acier », mémoire de Master Génie des procédés, Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA, 2017
- [4] S. Iman, Z. Mohammed Amine, « Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M » Mémoire Master, Chimie Macromoléculaire, 22 septembre 2020
- [5] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques », thèse de doctorat en Microstructure et comportement mécanique, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005
- [6] M. Faustin, « 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) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [7] K. Dob, « Étude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone en milieu Aqueux, Influence des traitements thermiques », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2012.
- [8] I. Bouali, « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [9] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [10] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [11] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature », *Pure and Applied Chemistry* 61 (1989) 19-22.
- [12] R. Mehibil, « Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.

Références Bibliographiques

- [13] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition : 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [14] M. Lebrini « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide » Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2005.
- [15] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, Edition Masson, Paris, 1991.
- [16] S. Bradford « Corrosion and Protection » Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [17] G. TrabANELLI, V. Carassiti « Corrosion Science and Technology » Plenum Press, New York (1970).
- [18] S. Bensaada. « Cours de corrosion », Livre en ligne.
- [19] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, 1998.
- [20] L. Jacques, « Protection contre la corrosion », Techniques de l'ingénieur, France, 1990.
- [21] B. Messaoudi « Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2003.
- [22] Y. M. D. Abreu De Gonzales « Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique ; exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Toulouse, France (1995).
- [23] N. Akilal, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.
- [24] M. Serghini Idrissi, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V Rabat, Maroc, 2016.
- [25] S. Kherraf, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [26] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau », Edition Dunod, Paris, 2002, p. 959.
- [27] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [28] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, les différentes formes de corrosion aqueuse », Edition Dunod, 2010.
- [29] J.C. Scully, « Corrosion. Protection. Principes fondamentaux », Edition Masson, Paris, 1995, p. 93.

Références Bibliographiques

- [30] B. F. Brown, A. Agrawal, « Localised Corrosion », Edition R. W. Staehle, NACE, Houston, Texas, 1974.
- [31] C. Nargel, « Corrosion de l'aluminium », Edition Dunod, Paris, 1999, p. 92.
- [32] C. F. Perez Brokate, « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [33] S. Tricoit, « Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : Contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [34] J. Newman, D. N. Hanson, K. Vetter, « Potential distribution in a corroding pit », *Electrochimica Acta* 22(1977) 829-831.
- [35] R. M. Pidapartiet, R. K. Patel, « Investigation of a single pit/defect evolution during the corrosion process », *Corrosion Science* 52 (2010) 3150-3153.
- [36] D. Di Caprio, C. Vautrin-UI, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chaussé, D. Féron, J. P. Badiali, « Morphology of corroded surfaces: Contribution of cellular automaton modelling », *Corrosion Science* 53 (2011) 418-425.
- [37] M. Khaled, « L'inhibition de la corrosion par des ions dithiolylium synthétisés », Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009.
- [38] A. Mansri, « Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion », Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, 2016.
- [39] F. Bentiss, « Hétérocycles Pentaatomiques: Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes », Habilitation A Diriger Des Recherches, Université des Science et Technologies de Lille, 2006.
- [40] L. Docros, « Le soudage manuel à l'arc électrique », Edition J. -B. Baillièere et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [41] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », NACE International the corrosion society, Houston, 2002.
- [42] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [43] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.

Références Bibliographiques

- [44] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [45] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [46] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2002.
- [47] G. Mallazo, « Electrochimie T2 applications industrielles » Edition Dunod, Paris, 1989.
- [48] G. TrabANELLI, V. Carassiti, « Corrosion Science and Technology », Plenum Press, New York, 1970.
- [49] M. Henriquez De Gonzalez, « Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [50] O. Dob, « formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » Mémoire de Magister, Université de skikda, 2008.
- [51] L. Chaal « Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3% » Thèse de Magister, université de Bejaia (2001).
- [52] I. F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [53] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, 1999.
- [54] O. L. Riggs, « Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors », Edition C.c. Nathan, NACE, Houston, 1973, pp. 7-27.
- [55] M. Hayet, « Amélioration de résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », thèse de doctorat en Sciences et physiques, Université MOHAMMED KHIDER BISKRA, 2017.
- [56] W. Neil, C. Garrard, Corros. Sci, 36 (1994) 837-851.
- [57] M.M. Stack, S.M. Abdelrahman, Wear 273 (2011) 38-42

Références Bibliographiques

- [58] H.J. Flitt, D. Paul Schweinsberg, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3034–3052
- [59] X.Wu, H.Ma, S .Chen, Z.Xu, A.Sui, *J .Electrochem. Soc.* 146 (1999)1847-1853.
- [60] O.Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L.Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 6130-6139.
- [61] M. Rbaa, H. Lgaz, Y. El Kacimi, B. Lakhrissi, F. Bentiss, A. Zarrouk, *Mater. Discov.* 12 (2018) 43–54.
- [62] A. Singh, Y. Lin, M.A. Quraishi, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, Y. Sasikumar, B. Ramaganthan, I. Bahadur, I.B. Obot, A.S. Adekunle, et al. *Molecules.* 20 (2015) 15122-15146.
- [63] R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A. V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3356–3362.
- [64] A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 68–76.
- [65] R. Yıldız, *Ionics* 25 (2019) 859–870.
- [66] H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius and G. Ragoisha Chapter1 *Nano. Sci. Tech.* Springer (2016) 3-42 (doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_1)
- [67] S.K. Singh, S.P. Tambe, G. Gunasekaran, V.S. Raja and D. Kumar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 595-601.
- [68] R.F.B. Cordeiro, D. Perrone, E. D'Elia, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 12188 – 12207
- [69] Faiza KHOUKHI. Mémoire de magister "Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)" (2008). Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [70] Test d'efficacité d'"inhibition (CRD/SH/HMD)'
- [71] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484–1488.
- [72] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [73] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Bokazoula, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 41-48.
- [74] A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M.W. Jawich, I.B. Obot, *J. Mol. Liq.* 250 (2018) 50-62.
- [75] D.K Singh, S. Kumar, G. Udayabhanu, R. P. John, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 738-746.
- [76] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915-2931.
- [77] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789-803.

Références Bibliographiques

- [78] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2421-2430.
- [79] S.S.A. El-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 429-435.
- [80] S.T. Arab, A.M. Al-Turkustani, *Inter. J. Chem.*, 12 (2002) 249-268.
- [81] H.L. Wang, H.B. Fan, J.S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 655-661.
- [82] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, *Mater. Letters*, 60 (2006) 1901-1905.
- [83] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33-58.
- [84] G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 705-719.
- [85] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902-2913.
- [86] M. Bartos, N. Hakcerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428-3433.
- [87] D.R. McFarlane, S.I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2240-2244.
- [88] Y. Freng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 829-852.
- [89] J.O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325-361.
- [90] E.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 124-131.
- [91] N.K. Gupta, P.G. Joshi, V. Srivastava, M.A. Quraishi, *Inter. J. Biol. Macromol.* 106 (2018) 704-711.
- [92] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1076-1084.
- [93] M. H. Wahdan, A. A. Hermas and M. S. Morad, *Mater. Chem. Phys.*, 76 (2002) 111-118.
- [94] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.