

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

*Étude de l'efficacité d'un inhibiteur pour protéger les métaux
contre la corrosion en milieu acide*

Présenté par :

BOUDEKAK Ikram

Soutenu le : 11/06/2025

Devant le jury :

Président :	M ^{me} .BOUNAB Farida	MAA	Université de Bordj Bou Arréridj
Encadreur :	Mr.BEHLLOUL Hamza	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
Co-encadreur :	M ^{lle} .BELAKHDAR Amina	Dr	Université de Bordj Bou Arreridj
Examinatrice :	M ^{me} .HAMLA Meriem	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj

Année Universitaire 2024/2025

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours.

À mes frères, Hachemi, Lyes, Redouane pour leur force, leur inspiration et leur appui constant, même dans le silence.

À mes sœurs, Yasmine, Sarah, Maria pour leur tendresse, leurs conseils et les sourires qu'elles ont su m'offrir au bon moment.

À ma nièce, ma princesse Amelia, dont la joie et l'innocence ont été une source de lumière et de motivation.

À mon oncle Abbes, sa femme Samira et mon cousin yacine, pour leur présence chaleureuse, leur générosité et leurs encouragements constants.

À mes amis, Mira, Meriem, Marwa pour leur fidélité, leurs mots réconfortants et leur présence précieuse, même à distance.

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

REMERCIEMENTS

D'abord je remercie DIEU de m'avoir venu en aide pour que je puisse aboutir à la réussite.

Je veux adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Dr.BEHLOUL HAMZA et Co-encadreur Dr.BELAKHDAR AMINA pour m'avoir orientée dans mes recherches scientifiques appliquées, pour leur critiques, leur conseils très précis sur mes travaux, pour tout le savoir qu'ils ont su me transmettre, pour leur gentillesse durant toute la période de la réalisation de ce mémoire, et pour avoir relu, corrigé et commenté ce manuscrit.

Je tiens à remercier Dr.BOUNAB Farida pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à remercier Dr.HAMLA Meriem d'avoir accepté d'être l'examinatrice de ce travail et aussi pour sa gentillesse et ces conseils.

Je tiens à remercier l'ingénieur de laboratoire : Mr. Sliman et ainsi à tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants qui ont attribué à ma formation durant tout mon parcours.

Je dédie ce mémoire à toute ma famille, à mes amis et collègues en particulier IMENE, RAFIK et ABDERRAHMANE, et à tous ceux qui m'ont aidé à l'accomplir et qui m'ont fait évoluer personnellement que professionnellement.

Merci ...

TABLE DE MATIÈRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I (Généralités sur la corrosion)

Introduction.....2

I.1 Définition de la corrosion.....2

I.2 Réactions fondamentales de la corrosion métallique.....2

I.3 Principaux facteurs de la corrosion.....3

I.4 Types de corrosion.....3

I.4.1 Corrosion chimique.....3

I.4.2 Corrosion électrochimique..... 4

I.4.3 Corrosion biologique.....5

I.5 Les forme de corrosion.....5

I.5.1 Corrosion généralisée.....5

I.5.2 Corrosion localisée5

I.5.3 Corrosion par piqûres.....6

I.5.4 Corrosion caverneuse.....6

I.5.5 Corrosion galvanique (bimétallique).....7

I.5.6 Corrosion sous contrainte.....8

I.5.7 Corrosion intergranulaire.....8

I.6 Les facteurs de la corrosion.....9

I.7 Protection et lutte contre la corrosion.....10

I.7 Protection électrochimique.....10

I.7.1.1. Protection cathodique.....10

I.7.1.2. Protection anodique.....11

I.7.2 Protection par revêtements.....11

I.7.3 Protection par le choix du matériau.....	11
I.7.4 Protection par inhibiteurs.....	12
I.8 Aspect thermodynamique de la corrosion.....	12

Chapitre II (Les inhibiteurs de corrosion)

Introduction.....	14
II.1 Inhibiteurs de corrosion.....	14
II.2 Propriétés d'inhibiteurs.....	14
II.3 Utilisation des inhibiteurs.....	15
II.4 Les classes d'inhibiteurs.....	15
II.4.1 Selon leur nature.....	15
II.4.1.1 Inhibiteurs organiques.....	15
II.4.1.2 Inhibiteurs inorganiques.....	16
II.4.2. Selon mécanismes d'action électrochimique.....	16
II.4.2.1 Inhibiteurs anodique.....	16
II.4.2.2 Inhibiteurs cathodique.....	17
II.4.2.3 Inhibiteurs mixtes.....	17
II-5 Isotherme d'adsorption.....	17
II-5.1 Isotherme de Langmuir.....	18
II-5.2 Isotherme de Temkin.....	18
II-5.3 Isotherme de Freundlich.....	18
II-5.4 Isotherme de Frumkin.....	19
II.6 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	19
II.6.1 Les liaisons électrostatiques.....	19
II.6.1.1 Charge de la surface.....	19
II.6.1.2 Charge de l'inhibiteur.....	20
II.6.2 Liaison chimique.....	20
II.6.3 Liaison π	21
II.6.4 Complexes de surface.....	21

II.6.5 Liaison hydrogène.....	21
II.7 Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	21
II.8 Les applications de Base de Schiff sur différents métaux.....	21

Chapitre III (Méthodes et résultats)

Introduction.....	23
Partie I –Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	23
III.I.1 Matériau.....	23
III.I.2. Milieu d'étude.....	23
III.I.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	23
III.I.3.1 Méthode Gravimétrique (la perte de masse)	23
III.I.3.2 Méthodes électrochimiques (potentiostatique)	25
III.I.3.2.1. OCP.....	25
III.I.3.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel.....	26
III.I.3.2.2.1 Droites de Tafel :	26
III.I.3.2.2.2 Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary)	28
III.I.3.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	29
Partie II- Résultats et discussions.....	31
III.II.1.Etude électrochimique.....	31
III.II.1.1 Les courbes de polarisations.....	31
III.II.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	35
III.II.2. Etude gravimétrique.....	38
III.II.2.1 Effet de Temps.....	38
III.II.2.2 Effet de Température.....	39
III.II.3.Paramètres thermodynamiques d'activation.....	39
III.II.4. Isotherme d'adsorption.....	42
CONCLUSION GENERALE.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. : Une Corrosion Chimique	4
Figure I.2. : Une Corrosion Electrochimique	4
Figure I.3. : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	5
Figure I.4. : Corrosion localisée	6
Figure I.5. : Corrosion Caverneuse	7
Figure I.6. : Conditions requises à la corrosion galvanique	7
Figure I.7. : Représentation schématique de fissures de CSC observées au Microscope	8
Figure I.8. : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	9
Figure I.9. : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution	13
Figure II.1. : Mécanisme d'inhibiteur anodique	16
Figure II.2. : Mécanisme d'inhibiteur cathodique	17
Figure III.1 : Dispositif des mesures électrochimiques	25
Figure III.2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)	28
Figure III.3 : Illustration du concept de résistance de polarization	29
Figure III.4 : diagramme de Nyquist	30
Figure III.5 : Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans une solution de 1M HCl, avec et sans addition d'inhibiteur avec différentes concentrations	31
Figure III.6 : la densité du courant en fonction de la concentration	33
Figure III.7 : la résistance de polarisation en fonction de la concentration	34

Figure III.8 : L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur	34
Figure III.9 : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur	35
Figure III.10 : Le circuit équivalent	36
Figure III.11 : La résistance de transfert de charge en fonction de la concentration de l'inhibiteur	38
Figure III.12 : représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température	40
Figure III.13 : Diagrammes d'Arrhenius de $\ln(w_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ en l'absence et la présence de l'inhibiteur à différentes températures	41
Figure III.14 : Les différents modèles d'isotherme d'adsorption (A) Langmuir (B) Temkin et (C) Frundlich de l'Acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. I.1 : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux	9
Tableau III.1 : les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier XC52 dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentrations	32
Tableau III.2 : Paramètres d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteur	37
Tableau III.3 : Les paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte de masse pour différents temps d'immersion et avec une température ambiante	38
Tableau III.4 : les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour différentes températures	39
Tableau III.5 : Les paramètres thermodynamiques	42

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

E :	Potentiel
E_{corr} :	Potentiel de corrosion
I :	Densité du courant
I_{corr} :	Courant de corrosion
Θ :	Taux de recouvrement
Δm :	Perte de masse
W :	Vitesse de corrosion
$E\%$:	Efficacité
Ppm :	Partie par million
SIE :	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R_s :	Résistance de solution
R_{tc} :	Résistance de transfert de charge
L :	Inductance
CPE :	Élément à phase constant
Q_{dl} :	Capacité de la double couche
ΔG° :	Energie libre standard d'adsorption
E_a :	Energie d'activation
ΔH_{ads} :	Entropie d'adsorption
ΔS_{ads} :	Enthalpie d'adsorption

Introduction
Générale

Introduction

Le phénomène de la corrosion est aussi vieux que l'histoire des métaux et a été considéré comme une menace qui détruit les métaux et les structures[1]. La corrosion se produit à partir du moment où le métal entre en contact avec l'environnement (ou vice versa)[2].

Les graves conséquences du processus de corrosion sont devenues un problème d'ampleur mondiale. Outre les conséquences quotidiennes de cette forme de dégradation, la corrosion entraîne des arrêts d'usines, le gaspillage de ressources précieuses, la perte ou la contamination de produits, une baisse d'efficacité, des coûts de maintenance élevés et une conception excessivement coûteuse[3].

Afin de réduire les pertes dues à la corrosion. De nombreuses recherches ont été faites pour lutter contre la corrosion, notamment le revêtement, le choix des matériaux, la modification des conditions environnementales, la conception, la peinture, la protection anodique et cathodique, et l'ajout d'inhibiteurs dans le milieu corrosif[4].

La mesure la plus répandue, la plus économique et la plus efficace contre la corrosion des surfaces métalliques en milieu agressif est l'utilisation d'inhibiteurs. Les inhibiteurs de corrosion sont ajoutés pour réduire efficacement la vitesse de corrosion d'un métal exposé à une solution corrosive[5].

L'objectif de ce travail est d'étudier la corrosion de l'acier XC52 en milieu acide (HCl) 1M en utilisant une base de Schiff (composée organique azotée) comme un inhibiteur de protection.

Ce mémoire se compose de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection et lutte contre la corrosion.

Le deuxième chapitre traite un aperçu général sur les inhibiteurs de corrosion leurs propriétés, etc....

Le troisième chapitre présente dans sa première partie les différentes techniques utilisées dans l'étude des phénomènes de corrosion, et pour la deuxième partie elle est consacrée pour l'ensemble des résultats obtenus.

*Références
bibliographique de
l'introduction générale*

- [1] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier, 2006.
- [2] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [3] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, 3rd edition. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2019.
- [4] M. Aliofkhazraei, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. BoD – Books on Demand, 2018.
- [5] C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, et C. Mustansar Hussain, « Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications », *Mater. Adv.*, vol. 2, n° 12, p. 3806-3850, 2021, doi: 10.1039/D0MA00681E.

Chapitre I

Introduction

La corrosion est un phénomène physico-chimie qui consiste à la dégradation des matériaux métalliques lorsqu'ils sont soumis à un environnement agressif, C'est un phénomène souvent difficile à éviter et quasi-impossible de l'arrêter.

C'est pourquoi dans ce chapitre nous allons aborder la définition et les différents type de corrosion avec ces principaux facteurs, et bien sur les méthodes de lutte contre la corrosion.

I.1 Définition de la corrosion

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu 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, 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[1].

I.2 Réactions fondamentales de la corrosion métallique

Ce sont des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnant. En milieu aqueux, toute corrosion qui provoque l'oxydation du métal est une réaction électrochimique avec transfert d'électrons cédés par le métal (réaction partielle anodique) et captés par l'agent oxydant (réaction partielle cathodique). On notera M le métal, M^+ ses ions métalliques. La demi-équation anodique s'écrit [2] :



Pour écrire la demi-équation cathodique, il faut distinguer plusieurs milieux [18] :

En milieu acide et désaéré :



En milieu acide et aéré :



En milieu neutre ou basique :



I.3 Principaux facteurs de la corrosion

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion sont[3]

:

- La présence d'eau.
- La présence des espèces réductibles dissoutes dans l'eau.
- La présence d'agents agressifs tels que les ions de chlorure
- Les paramètres physiques (température, pression).
- Les conditions hydrodynamiques.
- L'absence des espèces chimiques inhibitrices.
- La présence des gaz dissouts tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

I.4 Types de corrosion

I.4.1 Corrosion chimique

C'est une réaction d'oxydoréduction effectuée en milieu gazeux ou aqueux, entre un métal (M) et un agent corrosif non métallique (H_2O , O_2 , Cl_2 , F_2 , CO_2 , CO , SO_2 ...), entraînant la formation de certains composés (oxyde, sulfure, chlorure, fluorure ...).

Cependant, dans le cadre de la corrosion chimique, à la fois l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent simultanément. Autrement dit, les atomes métalliques sont directement liés chimiquement à l'oxydant qui capte leurs électrons de valence[4].



Figure I.1. : Une Corrosion Chimique

I.4.2 Corrosion électrochimique

Se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal anodique, et les zones qui constituent les anodes sont donc attaquées. La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations (dissolution du métal), à la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide la réaction cathodique est une réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Les métaux, même les plus purs, ne sont en général pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent siège d'une corrosion électrochimique qui se superpose à la corrosion chimique proprement dite[5].



Figure I.2. : Une Corrosion Electrochimique

I.4.3 Corrosion biologique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal[6].

I.5 Les formes de corrosion

I.5.1 Corrosion généralisée

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux soit sélectivité ou non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts (Figure I.3.)[7].



Figure I.3. : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

I.5.2 Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions,

protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

I.5.3 Corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre", est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre[8].



Figure I.4. : Corrosion localisée

I.5.4 Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ .

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité[9].



Figure 1.5. : Corrosion Caverneuse

I.5.5 Corrosion galvanique (bimétallique)

C'est une des formes la plus courante de la corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface[10].



Figure 1.6. : Conditions requises à la corrosion galvanique

I.5.6 Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou trans-granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible[11].

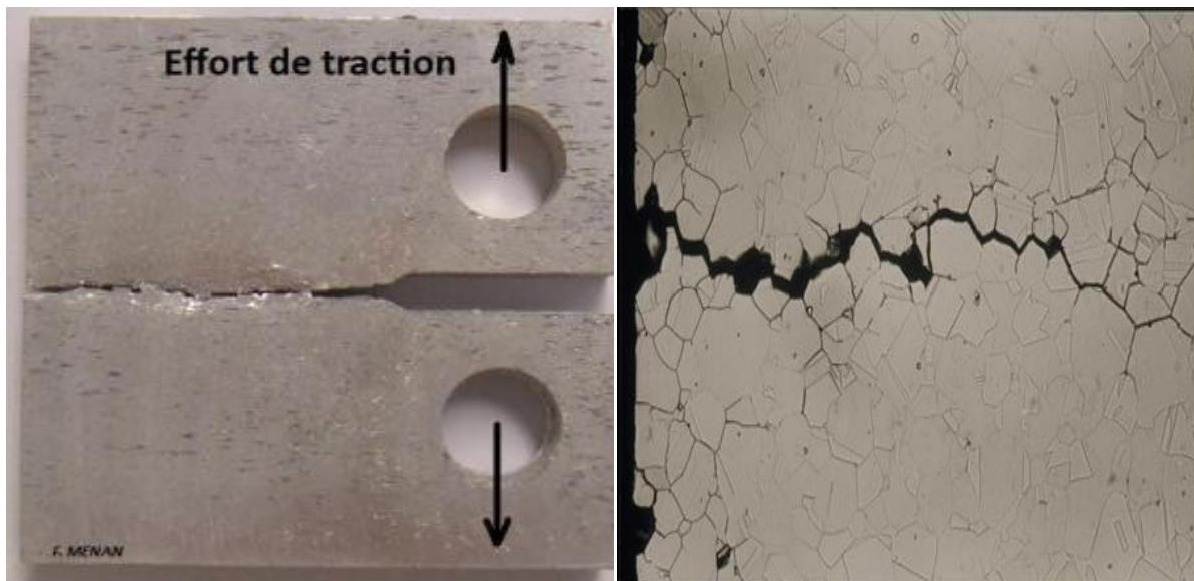


Figure I.7. : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope

I.5.7 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique, ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est le cas des aciers

inoxydables après sensibilisation par précipitation du carbure de chrome aux joints de grains[12].

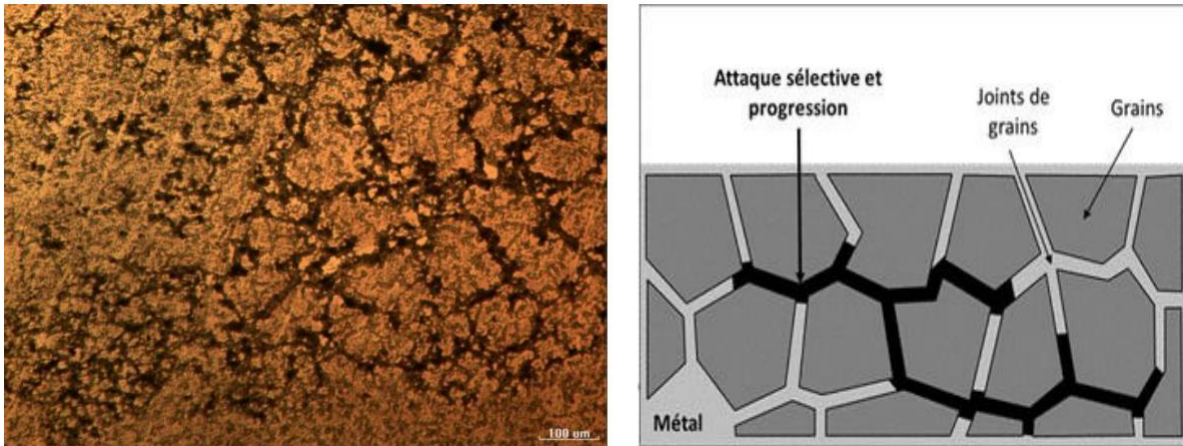


Figure I.8. : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique

I.6 Les facteurs de la corrosion

Il y a plusieurs facteurs qui affectent la corrosion :

Tableau. I.1 : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux [3]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> -concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression 	<ul style="list-style-type: none"> -composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice. 	<ul style="list-style-type: none"> -état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -emploi d'inhibiteurs -procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> -vieillesissement -tension mécanique -température -modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend de[3] :

Effet de la température : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

Effet de l'acidité : La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

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

La salinité : Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de rompre localement.

I.7 Protection et lutte contre la corrosion

I.7 Protection électrochimique

I.7.1.1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les installations chimiques, les structures en béton armé, les plateformes de forage pétrolier en mer, les navires, les conduites enterrées, etc[13].

I.7.1.2. Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{pass}}$.

A l'aide d'un générateur de courant, on provoque dans un premier temps la passivation du métal par un courant relativement intense (environ 5 A/m^2), puis on entretient cette passivation par un courant plus faible ($< 1 \text{ A/m}^2$). Cette méthode n'est employée que pour les milieux très corrosifs, pour lesquels la protection cathodique nécessite des intensités trop élevées.

Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant [14].

I.7.2 Protection par revêtements

Le revêtement organique anti-corrosion permet de constituer une barrière entre le milieu corrosif et le matériau métallique. On utilise surtout les peintures pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphérique.

La protection contre la corrosion par des revêtements organiques ou non métalliques dépasse de loin celle des autres méthodes puisque la plupart des objets en acier sont protégés par des vernis et des peintures.

Cette protection est obtenue soit par passivation de la surface en utilisant des peintures auxquelles on ajoute des pigments peu solubles ou par formation de complexes avec les ions ferreux et ferriques par addition des tannins aux peintures primaires [15].

I.7.3 Protection par le choix du matériau

La sélectionner des matériaux doit être faites par rapport à leurs résistances à la corrosion à travers des sources de renseignements [16].

- ✓ Les connaissances générales des mécanismes de corrosion.
- ✓ L'expérience antérieure avec des équipements similaires
- ✓ Les normes
- ✓ Les indications des fournisseurs
- ✓ La littérature technique et scientifique
- ✓ Les banques de données les essais en laboratoires.

I.7.4 Protection par inhibiteurs

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

D'une manière générale un inhibiteur doit [4] :

- ✓ abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- ✓ être stable aux températures d'utilisations,
- ✓ être efficace à faible concentration,
- ✓ être compatible avec les normes de non-toxicité,
- ✓ être peu onéreux.

I.8 Aspect thermodynamique de la corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion, selon les équations de (I.5) jusqu'à (I.11), Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal (GC,M) et de son produit de corrosion (GC,S). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$ [5]. Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Les atomes du métal doivent surmonter une barrière d'énergie avant de se passer vers la solution et pratiquement une énergie supplémentaire (ΔG^*) est demandée pour accomplir cette action (Figure I.9)[17].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (I.5)$$

Avec

$$\frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} = Q_r \quad (I.6)$$

Q_r est le quotient de réaction.

D'autre part :

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (\text{I.7})$$

Donc :

$$-nF\Delta E = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I.8})$$

On en déduit que :

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I.9})$$

En posant que :

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (\text{I.10})$$

On obtient :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I.11})$$

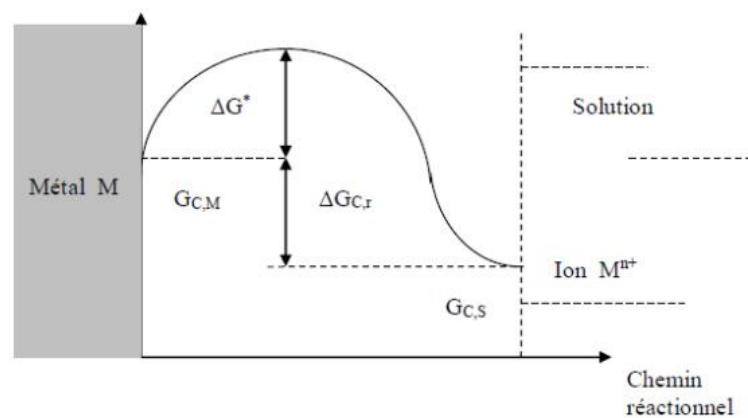


Figure I.9. : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution

*Références
bibliographique de
Chapitre I*

- [1] P.-F. Thomas, *Précis de physique-chimie: cours et exercices*. Editions Bréal, 2006.
- [2] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. Editions TECHNIP, 2009.
- [3] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. EPFL Press, 2004.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. EPFL Press, 2003.
- [5] B. E. Nagay, J. M. Cordeiro, et V. A. R. Barao, « Insight Into Corrosion of Dental Implants: From Biochemical Mechanisms to Designing Corrosion-Resistant Materials », *Curr. Oral Health Rep.*, vol. 9, n° 2, p. 7-21, juin 2022, doi: 10.1007/s40496-022-00306-z.
- [6] T. R. Jack, « Biological Corrosion Failures », janv. 2021, doi: 10.31399/asm.hb.v11.a0006788.
- [7] G. Bellanger, *Corrosion Induced by Low-Energy Radionuclides: Modeling of Tritium and Its Radiolytic and Decay Products Formed in Nuclear Installations*. Elsevier, 2004.
- [8] R. François, S. Laurens, et F. Deby, *La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé*. ISTE Group, 2018.
- [9] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. EPFL Press, 2010.
- [10] J. Guézennec, *Biodégradation des matériaux: Quels risques pour la santé et l'environnement ?* Editions Quae, 2017.
- [11] M. Ashby, H. Shercliff, et D. Cebon, *Matériaux: Ingénierie, science, procédé et conception*. EPFL Press, 2013.
- [12] C. Blanc et I. Aubert, *Couplage « mécanique – microstructure – corrosion »: Concepts, essais, modélisation et cas concrets*. ISTE Group, 2018.
- [13] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, *Protection cathodique (L... Editions OPHRYS*.
- [14] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [15] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel C. des techniciens, *Circuits eau de mer*. Editions OPHRYS.
- [16] S. L. Chawla, *Materials Selection for Corrosion Control*. ASM International, 1993.

[17] M. G. Fontana, « Corrosion Engineering 3rd edition McGraw-Hill Book Company ». Singapore, 1987.

Chapitre II

Introduction

Les inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages, c'est une substance chimique ajoutés qui a pour but de réduire et ralentir la vitesse de corrosion.

Dans ce chapitre, il s'agira d'explorer la définition de l'inhibiteur, ces propriétés, ces classes et son comportement dans notre milieu d'étude.

II.1 Inhibiteurs de corrosion

Selon la norme internationale ISO 8044 [1] et la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [2], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

Les inhibiteurs réagissent avec une surface métallique ou avec l'environnement auquel cette surface est exposée, conférant ainsi à la surface un certain niveau de protection. Les inhibiteurs agissent souvent en s'adsorbant sur la surface métallique, la protégeant en formant un film.

Le plus souvent, les inhibiteurs de corrosion sont classés comme suit anodiques, cathodiques ou mixtes en fonction de leur influence sur la réaction électrochimique impliquant le métal et son environnement [3].

Les inhibiteurs anodiques empêchent l'oxydation du métal tandis que les inhibiteurs cathodiques empêchent la réduction de O_2 ou H_2O [4].

II.2 Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [5] :

- ✓ 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.

II.3 Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines classiques d'application [6]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux des circuits de refroidissement, etc...).
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.4 Les classes d'inhibiteurs

II.4.1 Selon leur nature

II.4.1.1 Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques issus de sous-produits de l'industrie pétrolière, à partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, ils sont synthétisés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre[7].

Leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement

Les inhibiteurs organiques agissent par :

- Adsorption à la surface (cas des composés aminés et soufrés)
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal
- Hydrophobisation de la surface du métal.

II.4.1.2 Inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide[8].

Ces composés sont ioniques et leurs produits de dissociation dans l'eau 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, tungstates, vanadates...

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 composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

II.4.2. Selon mécanismes d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte.

II.4.2.1 Inhibiteurs anodique

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal)[9].

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 corrodé en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

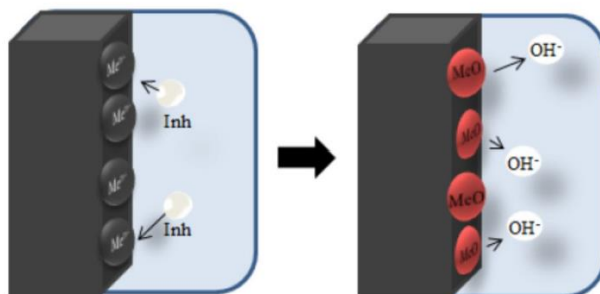


Figure II.1. : Mécanisme d'inhibiteur anodique

II.4.2.2 Inhibiteurs cathodique

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif[10].

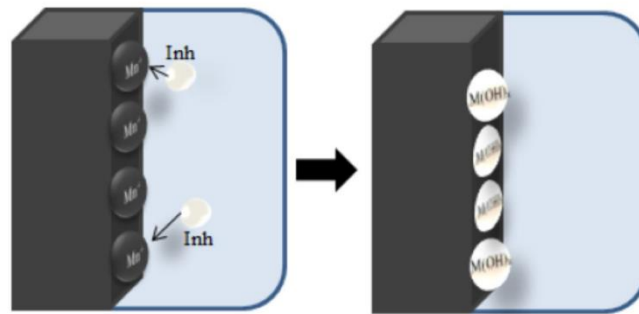


Figure II.2. : Mécanisme d'inhibiteur cathodique

II.4.2.3 Inhibiteurs mixtes

Le troisième type d'inhibiteurs de corrosion est celui des inhibiteurs mixtes qui agissent en améliorant la polarisation des processus cathodiques et anodiques, ce qui entraîne une forte réduction du courant de corrosion[11].

II-5 Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une fonction qui décrit la quantité d'inhibiteur adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif.

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont couramment utilisés, isotherme de Langmuir, de Temkin et celle de Freundlich.

II-5.1 Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule.

Selon l'isotherme Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par la relation suivante [12] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (II.1)$$

Où :

Où C est la concentration de l'inhibiteur, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et θ est la couverture de surface.

II-5.2 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suggère que les interactions (attraction ou répulsion) entre les espèces inhibitrices adsorbées sur la surface du métal ne sont pas négligeables. L'énergie libre d'adsorption est une fonction linéaire du taux de recouvrement[13].

L'équation de l'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme suivante :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (II.2)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II-5.3 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions entre les adsorbats, ce qui permet de comprendre la distribution non uniforme des énergies d'adsorption à travers la surface, encapsulée dans l'équation [14] :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C_{inh} \quad (\text{II.3})$$

II-5.4 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{II.4})$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $\alpha \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir[15].

II.6 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être traitée sous plusieurs aspects, notamment [16] :

- ✓ Les liaisons électrostatiques
- ✓ Les liaisons chimiques
- ✓ Les liaisons π
- ✓ Les complexes de surface
- ✓ Liaison hydrogène

II.6.1 Les liaisons électrostatiques

II.6.1.1 Charge de la surface :

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{ZC}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction

coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{ZC} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs.

La connaissance de E_{ZC} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr}-E_{ZC}$, ou E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur[17].

II.6.1.2 Charge de l'inhibiteur :

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :



Ou de sa protonation



L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment polaire), une molécule non polaire ne pouvant pas s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption des ions (en générale des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en générale des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement[18].

II.6.2 Liaison chimique

Liaison chimique consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité)[19].

II.6.3 Liaison π

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation) [20].

II.6.4 Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [21].

II.6.5 Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide[20].

II.7 Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs expressions pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, Les plus couramment utilisées sont [22] :

le taux d'inhibition : $\tau = \frac{u_0 - u}{u_0}, [\%]$ (II.7)

le coefficient d'inhibition : $\gamma = \frac{u_0}{u}$ (II.8)

II.8 Les applications de Base de Schiff

Les bases de Schiff ont fait l'objet de nombreuses études en raison de l'intérêt qu'elles présentent dans l'industrie[23].et en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications polyvalentes dans divers domaines, notamment la biologie. Ces complexes présentent diverses

activités biologiques, particulièrement des propriétés antivirales, cytostatiques, antibactériennes, anticancéreuses et antifongiques[24].

Les complexes de base de Schiff ont été largement étudiés pour leurs applications industrielles potentielles en tant qu'agents anticorrosion pour les métaux.

S. Brioua et al[25]. Ont explorée l'efficacité d'un nouveau composé de base de Schiff comme inhibiteur de corrosion organique pour l'acier XC38 immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Le nouveau inhibiteur de base de Schiff a démontré une efficacité remarquable, atteignant jusqu'à 98,14 % d'efficacité à une concentration de 100 ppm. Des études avancées d'EIS et de polarisation Tafel ont identifié le composé comme un inhibiteur de type mixte, L'adsorption du composé sur la surface métallique est conforme avec l'isotherme de Freundlich avec $R^2=0,999$. Les études de thermodynamique d'activation et d'isotherme d'adsorption ont montré des valeurs négatives de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, indiquant une adsorption spontanée.

*Références
bibliographique de
Chapitre II*

- [1] D. Feron, C. Richet, et B. Bonin, *Corrosion et altération des matériaux du nucléaire*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2010. Consulté le: 1 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://cea.hal.science/cea-01153155>
- [2] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. EPFL Press, 2003.
- [3] M. Adamu, L. E. Umoru, et O. O. Ige, « Effect of Toluene and Dioctylphthalate on the Rebar Corrosion of Medium Carbon Steel in Seawater and Cassava Fluid », *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, janv. 2014, doi: 10.4236/jmmce.2014.21001.
- [4] P. Cornette, *Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques*. 2018.
- [5] H. Fritz, H. Tschesche, L. J. Greene, et E. Truscheit, *Proteinase Inhibitors: Proceedings of the 2nd International Research Conference*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] M. Aliofkhazraei, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. BoD – Books on Demand, 2018.
- [7] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. EPFL Press, 2010.
- [8] C. Verma, C. M. Hussain, et E. E. Ebenso, *Organic Corrosion Inhibitors: Synthesis, Characterization, Mechanism, and Applications*. John Wiley & Sons, 2021.
- [9] F. Berné, *Traitement des eaux*. Editions OPHRYS.
- [10] A. A. Al-Amiery, E. Yousif, W. Nor Roslam Wan Isahak, et W. Khalid Al-Azzawi, « A Review of Inorganic Corrosion Inhibitors: Types, Mechanisms, and Applications », *Tribol. Ind.*, vol. 45, n° 1, p. 313-339, juin 2023, doi: 10.24874/ti.1456.03.23.06.
- [11] I. S. Makushchenko, D. N. Smirnov, et I. A. Kozlov, « Inhibitors: Classification and Mechanism of Corrosion Protection (Literature Review) », *Steel Transl.*, vol. 53, n° 12, p. 1205-1210, déc. 2023, doi: 10.3103/S0967091224700128.
- [12] A. Belakhdar *et al.*, « Computational and experimental studies on the efficiency of Rosmarinus officinalis polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 606, p. 125458, déc. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125458.
- [13] M. Şahin, S. Bilgiç, et H. Yılmaz, « The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 195, n° 1, p. 1-7, juill. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00783-8.

- [14] O. A. Hatem, « Computational and Experimental Evaluation of Inhibition Potential of a New Ecologically Friendly Inhibitor Leaves of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) for Aluminium Corrosion in an Acidic Media », *Int. J. Corros.*, vol. 2022, n° 1, p. 5953561, 2022, doi: 10.1155/2022/5953561.
- [15] J. Aslam, C. Verma, et R. Aslam, *Grafted Biopolymers as Corrosion Inhibitors: Safety, Sustainability, and Efficiency*. John Wiley & Sons, 2023.
- [16] R. Schmidt, *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie*. PPUR presses polytechniques, 1999.
- [17] E. McCafferty, « Corrosion Inhibitors », in *Introduction to Corrosion Science*, E. McCafferty, Éd., New York, NY: Springer, 2010, p. 357-402. doi: 10.1007/978-1-4419-0455-3_12.
- [18] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. John Wiley & Sons, 2012.
- [19] C. Fiaud, Bensarsa ,S., Aulnois ,I. Demesy des, et M. and Tzinmann, « Inhibiting properties of phosphines against zinc corrosion in acidic media », *Br. Corros. J.*, vol. 22, n° 2, p. 109-112, janv. 1987, doi: 10.1179/000705987798271686.
- [20] A. Mohamed, D. P. Visco, et D. M. Bastidas, « Significance of π -Electrons in the Design of Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution », *Corrosion*, vol. 77, n° 9, p. 976-990, mai 2021, doi: 10.5006/3844.
- [21] Inamuddin, *Theory and Applications of Green Corrosion Inhibitors*. Materials Research Forum LLC, 2021.
- [22] S. Boukerche *et al.*, « Anti-corrosion performance of dehydroacetic acid thiosemicarbazone on XC38 carbon steel in an acidic medium », *Arab. J. Chem.*, vol. 16, n° 9, p. 105061, sept. 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105061.
- [23] C. Boulechfar *et al.*, « Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 150, p. 110451, avr. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110451.
- [24] A. Kahlouche *et al.*, « Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid », *J. Mol. Liq.*, vol. 347, p. 118397, févr. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118397.

- [25] S. Brioua *et al.*, « Enhancing corrosion resistance of XC38 steel using sulfur and nitrogen-containing phenyl thiosemicarbazone: A comprehensive experimental and computational analysis », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 165, p. 105718, déc. 2024, doi: 10.1016/j.jtice.2024.105718.

Chapitre III

CHAPITRE III

Introduction

Le but de ce chapitre s'agit d'introduire les méthodes expérimentales adoptées avec les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, pour assurer une démarche expérimentale qui garantisse une bonne reproductibilité des résultats, nous allons faire description de métal utilisée, de l'électrolyte et des montages effectués.

Dans cette étude nous allons aborder le comportement de l'acier XC52 dans le milieu HCl 1M en présence et en absence de l'inhibiteur (base de schiff) par l'étude de deux techniques expérimentales (méthode gravimétrique "la perte de masse", et méthodes électrochimiques "potentiostatique"), ces méthodes ont pour but d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal. Les paramètres thermodynamiques à partir des isothermes d'adsorption ont été également étudiés.

Partie I –Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

III.I.1 Matériau

Pour cette étude on a utilisée de l'Acier XC52

Les échantillons de l'Acier ont subi un polissage de la surface par du papier abrasif de différentes granulométries (400 jusqu'à 2000) afin d'obtenir une surface lisse ayant un aspect d'un miroir, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis avec de l'acétone.

III.I.2. Milieu d'étude

Concernant le milieu d'étude on a préparé une solution à partir d'une solution commerciale de Acide chlorhydrique 37% et de l'eau distillée. et on a utilisé la base de schiff (composée organique azoté) comme un inhibiteur.

III.I.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

III.I.3.1 Méthode Gravimétrique (la perte de masse)

Cette méthode est simple elle n'a pas besoin de l'appareillage car tout simplement elle consiste a mesuré la perte de poids (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant le temps (t) d'immersion dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

Elle a été réalisée par rapport au effet temps et effet de températures, Le taux de corrosion est donné par l'expression suivant [1] :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{(III.1)}$$

Ou :

m_0 (g): la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (g): la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (g) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La valeur de corrosion W est déterminée par l'équation suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{st} \quad \text{(III.2)}$$

Ou Δm et la perte de masse en g, S et la surface exposée en cm^2 et t le temps d'exposition dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante [2]:

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad \text{(III.3)}$$

W et la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur et W_{inh} la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

Pour l'effet de température les échantillons immergés dans des solutions contenant une seule concentration d'inhibiteur (150 ppm) et des solutions sans l'inhibiteur, sont mesurées après différentes températures (298K, 308K, 318K, 328K) et avec un temps d'immersion de 24h.

Pour l'effet temps les échantillons immergés dans des solutions contenant une seule concentration d'inhibiteur (150 ppm) et des solutions sans l'inhibiteur, sont mesurées après différents temps (6h, 24h, 48h, 72h, 7j) et une température constante 25° .

III.I.3.2 Méthodes électrochimiques (potentiostatique)

Les méthodes électrochimiques sont divisées en deux catégories Méthodes stationnaires, et Méthodes transitoires.

Pour ces méthodes on va avoir besoin d'une cellule électrochimique potentiostat-galvanostat (Voltalab® PGZ 301) de trois électrodes et un ordinateur qui contient un logiciel voltamaster, Figure III.1 pour les électrodes on va avoir besoin de :

L'électrode de référence : Ag/Agcl saturée.

L'électrode auxiliaire (le contre électrode) : En platine.

L'électrode de travail : acier XC 52



Figure III.1 : Dispositif des mesures électrochimiques.

III.I.3.2.1. OCP :

Les courbes OCP jouent un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. L' E_{ocp} agit comme un indicateur, signalant la parité dynamique entre les processus oxydatifs et réducteurs entre le métal et la solution. Les variations de l' E_{ocp} en fonction des

concentrations d'inhibiteurs fournissent une mesure quantitative de la capacité de l'inhibiteur à fortifier l'acier contre la dégradation induite par la corrosion[3].

III.I.3.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel :

Les courbes de polarisation intensité- potentiel sont indispensables pour interpréter qualitativement les phénomènes d'électrolyse, de corrosion et de passivation. Une courbe intensité potentielle permet de relier la vitesse d'une demi-réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode (intervenant ou non dans la réaction) et le potentiel de cette électrode. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence [4].

Les courbes de polarisation intensité- potentiel permettent d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail.

III.I.3.2.2.1 Droites de Tafel :

Les courbes de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\text{Log } i = f(E)$. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{cor}), mais aussi, à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique hétérogène en oxydation (α) et en réduction (β)[5].

La forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer (eq.III.4) qui s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface[4].

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.4})$$

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à l'équation de Butler-Vollmer III.4 qui devient [4] :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{III.5})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{III.6})$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique a_a b_a , aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad (\text{III.7})$$

$$a_a = -2,303 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2,303 \beta_a$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i = i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$\eta = -\beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln i \quad (\text{III.9})$$

Ceci permet d'exprimer les constantes de Tafel cathodiques a_c , et b_c de l'équation de Tafel d'une réaction cathodique :

$$\eta = a_c - b_c \log |i| \quad (\text{III.10})$$

$$a_c = 2,303 \beta_c \log i_0$$

$$b_c = 2,303 \beta_c$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par denombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

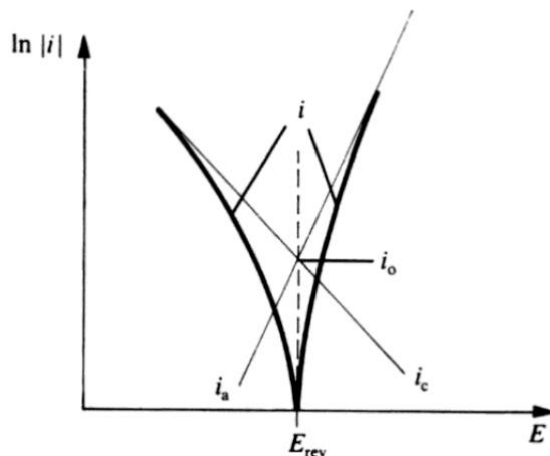


Figure III.2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

III.1.3.2.2 Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary) :

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente) Elle est définie par la relation de Stern et Geary [6]:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2,3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (\text{III.11})$$

En posant :

$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2,3 (\beta_a \times \beta_c)} \quad (\text{III.12})$$

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III.13})$$

Figure III.3 Représente l'illustration du concept de résistance de polarisation [7].

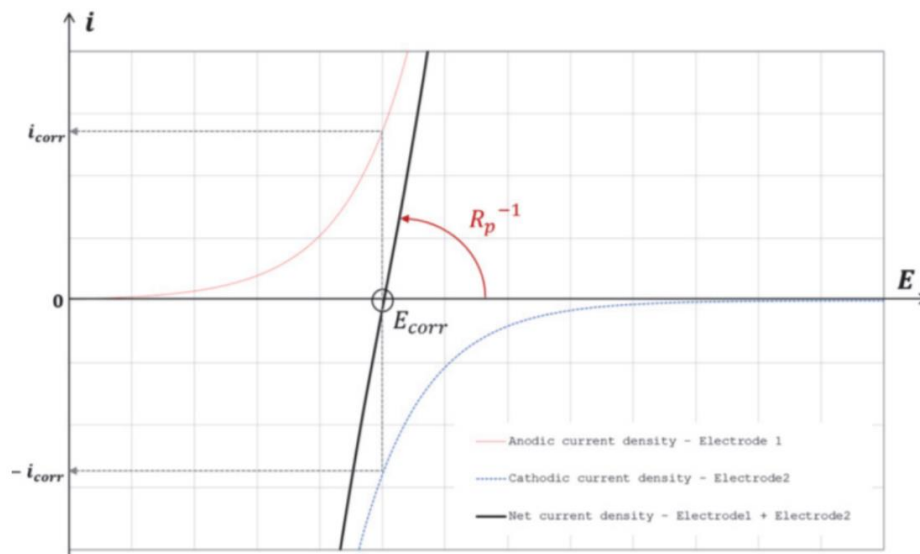


Figure III.3 : Illustration du concept de résistance de polarisation.

III.I.3.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique très sensible permettant d'étudier les systèmes électrochimiques tels que la corrosion sans les endommager. Elle est également utilisée pour examiner les activités à l'interface métal/solution, la formation des films et leur efficacité comme mesure de protection. Cette mesure est un instrument non destructif utile pour comparer le comportement des matériaux métalliques corrosifs protégés et non protégés[8].

Cette technique consiste à surimposer à la tension continue appliquée une tension sinusoïdale de faible amplitude entre l'échantillon et l'électrode de référence, puis à analyser la réponse en courant, en faisant varier la fréquence. La réponse obtenue à hautes fréquences ne rend compte que des phénomènes rapides et celle à basses, voire très basses fréquences, de l'ensemble du processus (phénomènes rapides et lents). Il est ainsi possible de séparer les diverses contributions d'un mécanisme réactionnel par leur cinétique : étapes de transfert de charges, de diffusion, d'adsorption, de désorption[9].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation (ou un courant sinusoïdal) et à mesurer le courant résultant (ou la tension E).

La représentation graphique d'une impédance est présentée dans le plan complexe de Nyquist [10].

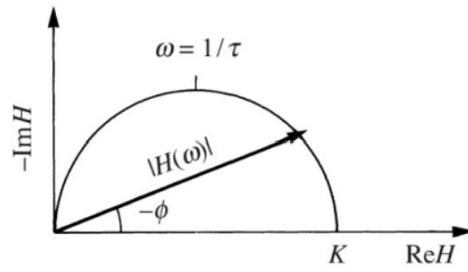


Figure III.4 : Diagramme de Nyquist

Partie II- Résultats et discussions

III.II.1. Etude électrochimique :

III.II.1.1 Les courbes de polarisations

Les courbes Tafel de l'acier XC52 ont été tracées dans les conditions suivantes : une solution de HCl 1M avec une température ambiante en absence et en présence des inhibiteurs avec différentes concentrations.

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de -250 à +250 mV, et une vitesse de balayage de 1mV/sec. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail (Acier XC52) est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 45 minutes. Ces courbes sont représentées dans la (Figure III.5)

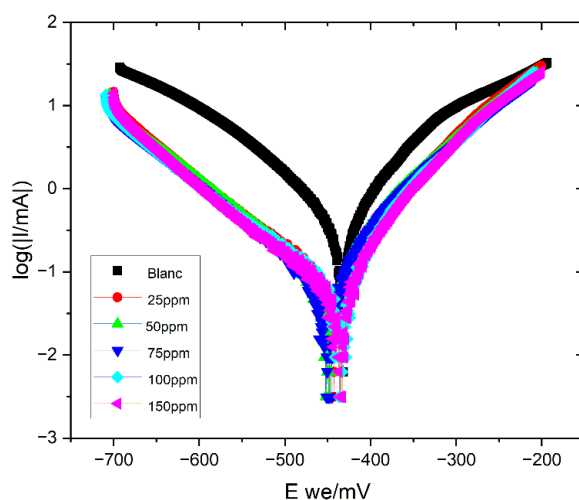


Figure III.5 : Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans une solution de 1M HCl, avec et sans addition d'inhibiteur avec différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation (tableau III.1) les densités de courant de corrosion (I_{cor}), Le potentiel de corrosion (E_{cor}), β_a , β_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel respectivement et l'efficacité inhibitrice (E%) qui résulte de l'équation[11] :

$$E(\%) = \frac{(i_{cor} - i_{inh})}{i_{cor}} \times 100 \quad (III.14)$$

i_{cor} et i_{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur à différentes concentrations respectivement, qui sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice déterminée par la résistance de polarisation est calculée par la relation suivante [12]:

$$E(\%) = \frac{(R_p^{inh} - R_p)}{R_p^{inh}} \times 100 \quad (III.15)$$

R_p^{inh} et R_p sont les résistances de polarisation de l'acier avec et sans addition de l'inhibiteur.

Tableau III.1 : Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier XC52 dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations

Paramètre	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	R_p (ohm.cm ²)	θ	IEp%	IE _{Rp} %
Blanc	-431.282	845	119.9	161.7	43.9	/	/	/
25ppm	-443.802	250.66	76.3	144.8	150	0.7033	70.34	70.73
50ppm	-448.197	159.01	60.9	104.6	230	0.8118	81.18	80.91
75ppm	-449.391	87.01	59.3	101.6	359	0.8970	89.70	87.77
100ppm	-434.611	61.20	63.1	134.7	520	0.9276	92.76	91.56
150ppm	-434.036	41.63	56.1	125.1	680	0.9507	95.07	93.54

On distingue 2 domaines anodique et cathodique, et par l'observation de (Figure III.5) on a pu voir que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur déplace légèrement le potentiel de corrosion (E_{cor}) vers le domaine anodique et diminue les densités de courant (I_{cor}) des branches cathodiques et anodiques, cela conduit à l'augmentation de la résistance, l'efficacité inhibitrice augmentée est atteinte 95.07% à 150 ppm, ce qui indique que les molécules de l'inhibiteur forment une couche sur la surface de l'acier bloquant le processus de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont classés comme inhibiteur anodique cathodique et mixte et pour les distinguer on a selon [13]:

Si le déplacement de (E_{cor}) est à $>85\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion du blanc donc le type de l'inhibiteur est cathodique ou anodique, et si le déplacement de (E_{cor}) est à $<85\text{mV}$ donc l'inhibiteur est de type mixte[14].

D'après nos résultats on a pu confirmer que l'inhibiteur utilisé peut être classée comme inhibiteur mixte.

La densité du courant et la résistance de polarisation de l'acier XC52 dans HCl avec et sans l'addition de l'inhibiteur nous permet d'avoir des concepts essentiels sur l'efficacité de film formé lors du phénomène d'inhibition, les figures ci-dessus (Figure III.6) (Figure III.7) montre que la densité du courant diminue et que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

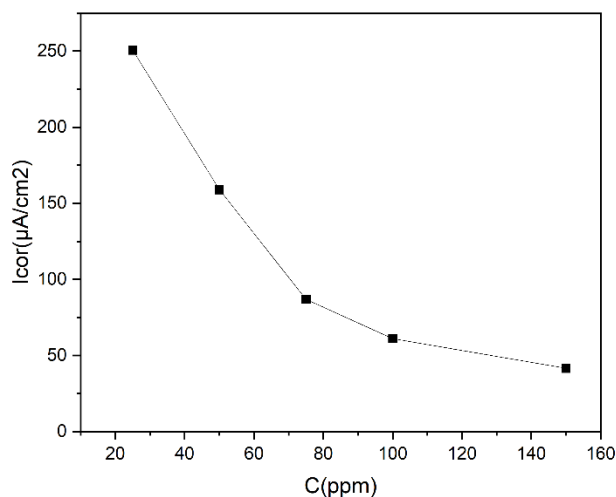


Figure III.6 : La densité du courant en fonction de la concentration

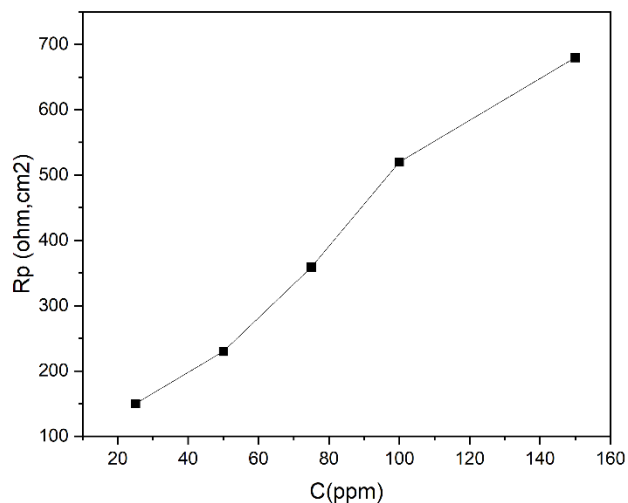


Figure III.7 : La résistance de polarisation en fonction de la concentration

L'évolution de la résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs, la figure ci-dessus présente le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

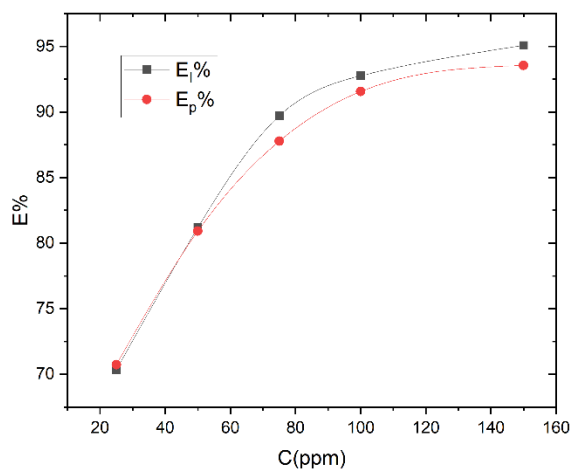


Figure III.8 : L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur

D'après cette figure on peut constater que ces résultats montrent une cohérence élevée entre les efficacités inhibitrice E_{corr} et E_{Rp} , tandis que l'efficacité E_{corr} augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint jusqu'à 95.07% à 150 ppm.

III.II.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'impédance permettant d'analyser les caractéristiques électrochimiques des surfaces métalliques en milieu corrosif, et aussi permet d'approfondir les connaissances sur les phénomènes à la surface de l'acier[15]. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence de 100KHz à 0.1Hz et une amplitude de 10mV.

La Figure III.9 représente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier/solution, avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur.

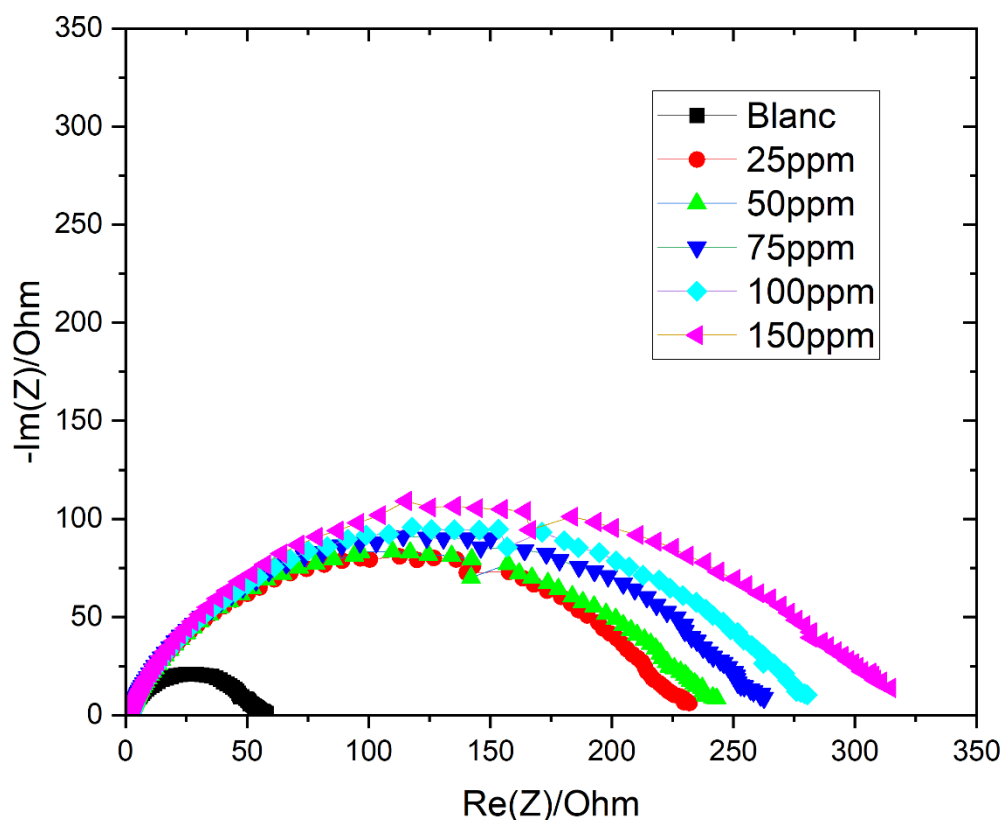


Figure III.9 : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.

Les variations du diamètre des boucles capacitatives sont représentées par des diagrammes de Nyquist. Les demi-cercles ne sont pas tout à fait ronds. Ces boucles capacitatives reflètent la

corrosion du substrat, contrôlée par le mécanisme de transfert de charge de la corrosion. Le diamètre du cercle capacitif augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ce qui indique une résistance supérieure à la corrosion[16].

Le circuit équivalent théorique représenté sur la Figure III.10 est utilisé pour analyser les spectres d'impédance.

Dans ce circuit, R_s correspond à la résistance non compensée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. La résistance (R_f) et le Q_f a été rapporté au film formé à la surface métallique. R_{tc} et Q_{tc} ont été associés respectivement à la résistance de transfert de charge et à l'élément de phase constante de la double couche.

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par le logiciel EC-lab (Z fit).

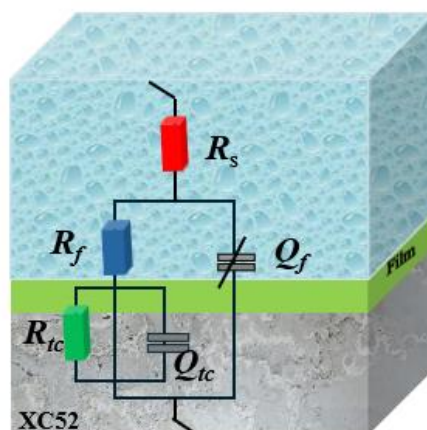


Figure III.10 : Le circuit équivalent.

Les paramètres d'impédance déterminées par modélisation, des diagrammes d'impédance de l'électrode d'acier avec et sans l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations sont classés dans le Tableau III.2

Dans la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert[17] :

$$IE_z \% = \left(1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct}^0}\right) \times 100 \quad \text{(III.16)}$$

Où R_{ct} et R_{ct}^0 sont la résistance au transfert de charge dans le milieu HCl en présence et en l'absence d'inhibiteur.

Tableau III.2 : Paramètres d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteur.

	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	ndl	$Q_{tc} * 10^{-4}$ ($F.s^{nd-1}.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	Nf	$Q_f * 10^{-4}$ ($F.s^{nd-1}.cm^{-2}$)	$IE_z(\%)$
Blanc	2.230	49.11	0.89	188	5,29	0.86	436	-
25ppm	1.762	169.40	0.80	94	17.67	0.81	116	71.01
50ppm	1.911	255.30	0.81	63	5 .00	0.89	74	80.76
75ppm	1.678	383.90	0.80	28.6	7	0.88	31	87.21
100ppm	2.169	589.32	0.80	19.3	19	0.88	23.5	91.66
150ppm	1.923	652.65	0.80	1.82	38,84	0.81	1.173	92.47

A partir du tableau on peut observer qu'avec l'addition de l'inhibiteur, il y'a une augmentation dans la résistance de transfert de charge R_{tc} et une diminution dans la capacité de la double couche Q_{tc} , Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur augmente de la même manière que la résistance de transfert de charge R_{tc} et atteint une valeur maximale de 92.47% à 150 ppm[18].

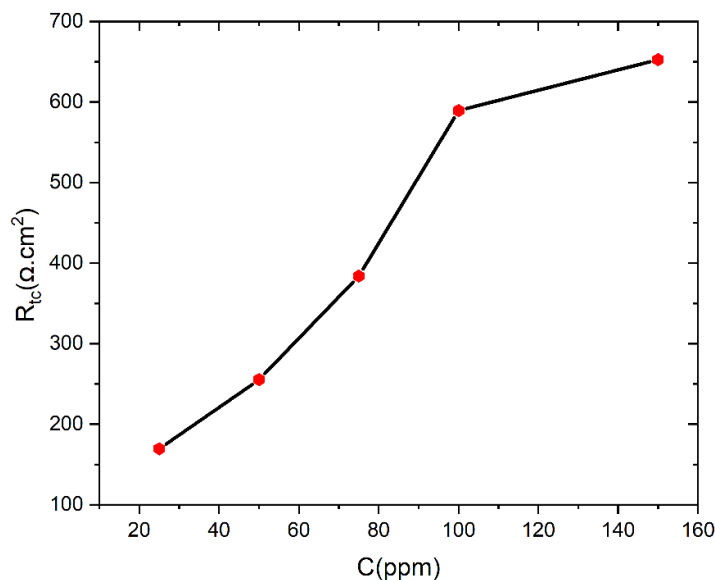


Figure III.11 : La résistance de transfert de charge en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

III.II.2. Etude gravimétrique :

III.II.2.1 Effet de Temps :

Le tableau suivant présente l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de l'Acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau III.3 : Les paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte de masse pour différents temps d'immersion et avec une température ambiante.

Temps	Δm (mg)	ΔS (cm^2)	W ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) $\times 10^{-6}$	E%
6h HCl	0.0275	0.342	223.36	
6h inh	0.0025	0.430	16.150	92.77
24h HCl	0.0658	0.427	106.89	
24h inh	0.0051	0.513	6.9715	93.48
48h HCl	0.1090	0.405	93.450	
48h inh	0.0070	0.594	4.0918	95.62
72h HCl	0.1345	0.450	69.213	
72h inh	0.0038	0.322	2.7339	96.05
7j HCl	0.1497	0.216	68.756	
7j inh	0.0072	0.299	2.3869	96.53

A partir du Tableau III.3 on constate que la perte de masse est considérable en absence de l'inhibiteur, l'efficacité inhibitrice augmente en fonction du temps et en présence d'inhibiteur elle atteint 96.53% pour une durée d'immersion de 7 jours.

III.II.2.2 Effet de Température :

Pour cette étude on a mis des pièces d'acier XC52 dans des solutions qui contiennent de l'inhibiteur et d'autre sans inhibiteur, à différentes températures de 25°C jusqu'à 55°C, les résultats obtenus sont placés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour différentes températures.

Températures	Δm (mg)	ΔS (cm ²)	$W(g.cm^{-2}.h^{-1}) \times 10^{-6}$	E%
25° HCl	0.0658	0.428	106.89	
25° inh	0.0051	0.513	6,9715	93.48
35° HCl	0.0664	0.293	157.16	
35° inh	0.0095	0.257	25.585	83.72
45° HCl	0.1695	0.380	309.76	
45° inh	0.0595	0.405	102.02	67.06
55° HCl	0.1800	0.389	321.34	
55° inh	0.0595	0.315	131.17	59.18

On constate que la vitesse de corrosion de l'acier XC52 est modifiée par l'accroissement de la température, elle augmente contrairement au taux de recouvrement (θ) et de l'efficacité inhibitrice EI (%) qui subissent une diminution, donc l'inhibiteur s'affecte à la température.

III.II.3. Paramètres thermodynamiques d'activation :

Pour réaliser les calculs des paramètres d'activation du processus de corrosion E_a avec différentes températures, en présence et en absence d'inhibiteur, on détermine en premier lieu la valeur de l'énergie d'activation par l'équation d'Arrhenius[19] :

$$W_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.17})$$

Où E_a signifie l'énergie d'activation, A est une constante (le facteur pré-exponentiel) d'Arrhenius, T est la température, R est la constante des gaz parfaits, et W_{corr} désigne la vitesse de corrosion.

La Figure III.12 représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. À partir de la pente ($-E_a/R$) du graphique, les valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour le processus de corrosion en présence et en l'absence de solution d'inhibiteurs sont classées dans le Tableau III.4.

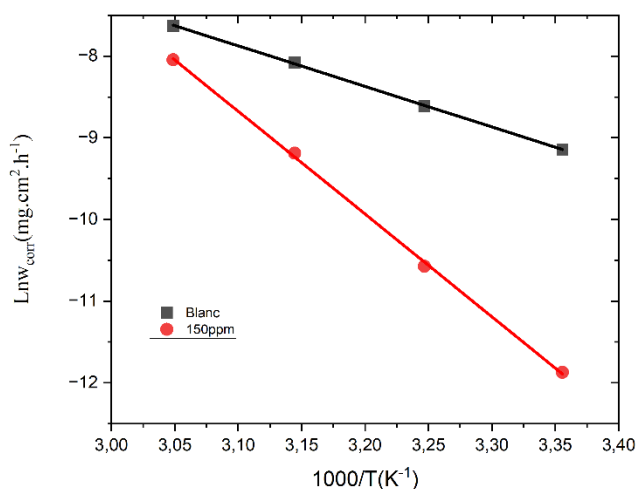


Figure III.12 : Représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.

L'observation du tableau III.5, Nous montre que l'addition de 150 ppm d'inhibiteur fait augmenter l'énergie d'activation. Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier XC52 [20].

Pour la détermination de l'enthalpie d'activation (ΔH) et l'entropie d'activation (ΔS) ont été obtenus à partir des tracés de $\ln(W_{corr}/T)$ par rapport à $1/T$ présentés à la Figure III.13 à partir de la relation de Gibbs-Helmhoits selon l'équation suivante [21]:

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a}{RT}\right) \quad (\text{III.18})$$

Où h la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J. s), N le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹), l'enthalpie standard d'activation (J. mol⁻¹), l'entropie standard d'activation (J.mol⁻¹. K⁻¹), T la température (°K), et R la constante des gaz parfaits ($8,314$ J mol⁻¹. K⁻¹).

Les tracés obtenus sont des droites et les valeurs de ΔH sont calculées à partir de leur gradient ($\Delta H_a = -\text{pente} \times 2.303R$) et ΔS_a à partir de l'ordonnée à l'origine [$\ln(R/Nh) + \Delta S_a/2.303R$]. Les données calculées sont classées dans le Tableau III.5

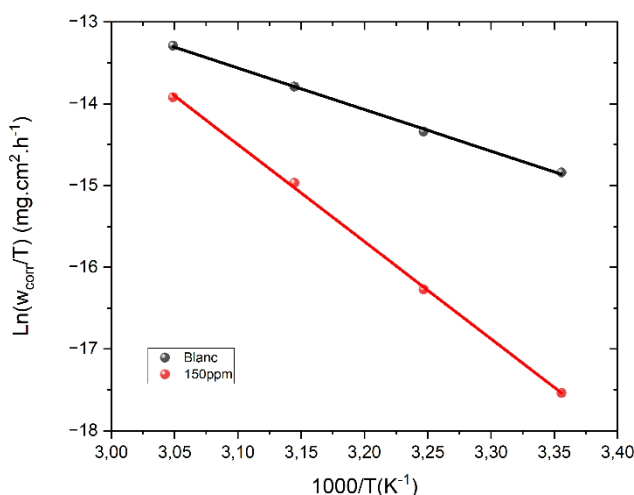


Figure III.13 : Diagrammes d'Arrhenius de $\ln(w_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$ en l'absence et la présence de l'inhibiteur à différentes températures.

Les signes positifs des enthalpies dévoilent d'abord le caractère endothermique de la réaction de dissolution de l'acier XC52 [22], de plus, l'addition de 150 ppm d'inhibiteur provoque une augmentation de ΔH_a

Les valeurs de l'entropie ΔS_a sont négative ce qui indique que le processus de corrosion est contrôlé par le complexe d'activation[23].

Tableau III.5 : Les paramètres thermodynamiques.

Paramètres	Ea (J.mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	41.261	97.269	-179.4
150ppm	104.585	227.577	-11.75

III.II.4. Isotherme d'adsorption :

Pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur on peut effectuer plusieurs mesure cette étude est faite dans le but d'avoir des informations sur l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques, comme dit précédemment pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frundlich.

Le choix de type d'isotherme dépend de la valeur du coefficient de corrélation R². Ainsi l'isotherme, ayant la plus haute valeur de R², peut être choisie pour expliquer les changements dans la performance d'adsorption des inhibiteurs.

La plus fréquente et « l'isotherme de Langmuir » Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement. Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de molécules inhibitrices a été calculé à partir de l'équation suivante [24]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad \text{(III.19)}$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne l'équation II.1 :

Les autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Temkin II.2 ou de Frundlich II.3 permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface.

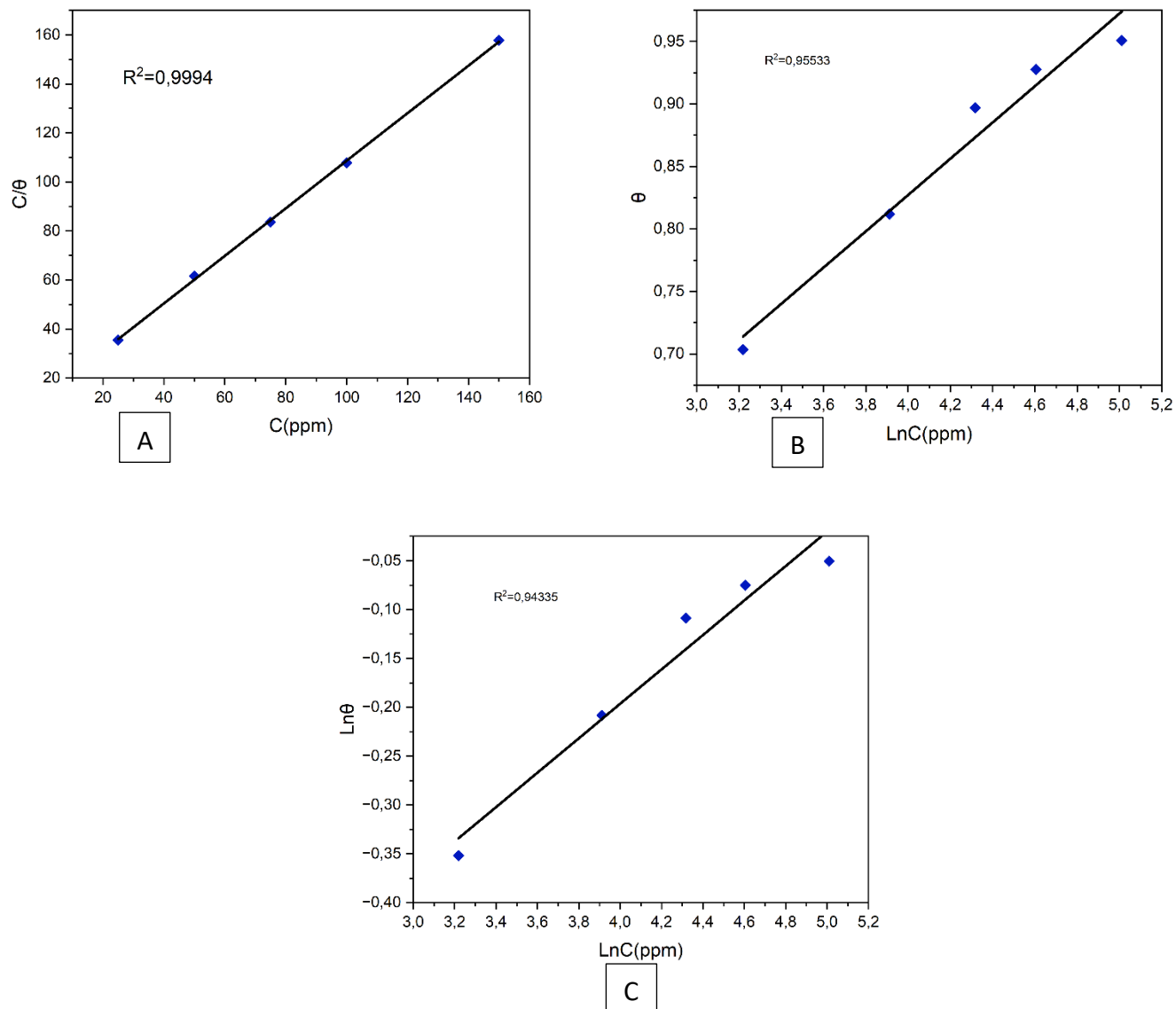


Figure III.14 : Les différents modèles d'isotherme d'adsorption (A) Langmuir (B) Temkin et (C) Frundlich de l'Acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

L'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} et la constante d'équilibre d'adsorption / désorption sont reliée l'une avec l'autre par l'équation suivante [25]:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad \text{(III.20)}$$

Ou :

R : constante des gaz.

T : température.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}).

On calculant l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ depuis la formule III.20 on a obtenu la valeur suivante $-28,14795 \text{ KJ.mol}^{-1}$: La valeur négative de ΔG° obtenu indique la spontanéité des processus d'adsorption qui prouvent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Les valeurs de ΔG_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[26].

Dans notre cas la valeur obtenu est proches de -20 kJ mol^{-1} donc c'est physisorption.

*Références
bibliographique de
Chapitre III*

- [1] A. Belakhdar, « Corrosion Inhibition Performance of Rosmarinus officinalis Methanolic Extract on Carbon Steel XC48 in Acidic Medium (2M HCl) », p. 8, 2020.
- [2] A. Amdjed, H. Lahbib, A. Delimi, A. Belakhdar, et H. Ferkous, « Behavior of Mild Steels by the Action of Corrosion Inhibitors Alone or in Combination in a NaCl Environment », *J. Eng. Res. Appl. Sci.*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, juin 2024.
- [3] N. Mouats *et al.*, « Comprehensive Investigation of the Adsorption, Corrosion Inhibitory Properties, and Quantum Calculations for 2-(2,4,5-Trimethoxybenzylidene) Hydrazine Carbothioamide in Mitigating Corrosion of XC38 Carbon Steel under HCl Environment », *ACS Omega*, vol. 9, n° 26, p. 27945-27962, juill. 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c10240.
- [4] R. Keshavamurthy, C. S. Ramesh, G. S. Pradeep Kumar, et V. Tambrallimath, « Chapter 2 - Experimental investigation of tribocorrosion », in *Tribocorrosion*, A. Siddaiah, R. Ramachandran, et P. L. Menezes, Éd., Academic Press, 2021, p. 17-42. doi: 10.1016/B978-0-12-818916-0.00001-8.
- [5] X. L. Zhang, Zh. H. Jiang, Zh. P. Yao, Y. Song, et Zh. D. Wu, « Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 3, p. 581-587, mars 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.005.
- [6] M. Stern et A. L. Geary, « Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, n° 1, p. 56, janv. 1957, doi: 10.1149/1.2428496.
- [7] R. François, S. Laurens, et F. Deby, *La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé*. ISTE Group, 2018.
- [8] A. Madaci *et al.*, « Experimental and theoretical study of polysaccharides extracted from prickly pear nopales Pulp (PPUN) of *Opuntia ficus-indica* as corrosion inhibitors », *J. Mol. Liq.*, vol. 384, p. 122272, août 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.122272.
- [9] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. EPFL Press, 2010.
- [10] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, et R. Méallet-Renault, *Électrochimie - 4e éd.: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2019.
- [11] H. M. Abd El-Lateef, M. A. Abo-Riya, et A. H. Tantawy, « Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini

- surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes », *Corros. Sci.*, vol. 108, p. 94-110, juill. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.03.004.
- [12] H. Lahbib, S. Ben Hassen, H. Gerengi, M. Rizvi, et Y. Ben Amor, « Corrosion inhibition performance of dwarf palm and *Cynara cardunculus* leaves extract for St37 steel in 15% H₂SO₄: a comparative study », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 7, p. 691-722, avr. 2021, doi: 10.1080/01694243.2020.1819701.
- [13] M. Belkhaouda *et al.*, « Avogadro Nuts Extract (ANE) : An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid », 2013.
- [14] A. Zarrouk *et al.*, « A Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Copper by Quinoxaline Derivatives in Nitric Acid Solution », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 12, 2012.
- [15] C. Blanc et I. Aubert, *Couplage « mécanique – microstructure – corrosion »: Concepts, essais, modélisation et cas concrets*. ISTE Group, 2018.
- [16] Y. B. Amor *et al.*, « Electrochemical study of the tarnish layer of silver deposited on glass », *Electrochimica Acta*, vol. 131, p. 89-95, juin 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.011.
- [17] C. Boulechfar *et al.*, « DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 344, p. 117874, déc. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117874.
- [18] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, H. Behloul, K. Saoud, et A. Çukurovali, « Electrochemical Impedance Spectroscopy and Adsorption Study of Carbon Steel in 1 M HCl Solution Containing 2-(2-Methoxybenzylidene) Hydrazine-1-Carbothioamide », in *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration*, Springer, 2019, p. 53-58.
- [19] A. Belakhdar *et al.*, « Computational and experimental studies on the efficiency of *Rosmarinus officinalis* polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 606, p. 125458, 2020.
- [20] Y. El Kacimi *et al.*, « Corrosion inhibition studies for mild steel in 5.0 M HCl by substituted phenyltetrazole », *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.*, vol. 2, n° 1, p. 1, janv. 2017, doi: 10.1007/s41207-016-0011-8.
- [21] K. Alaoui *et al.*, « Molecular Dynamics, Monte-Carlo Simulations and Atomic Force Microscopy to Study the Interfacial Adsorption Behaviour of Some Triazepine Carboxylate Compounds as Corrosion Inhibitors in Acid Medium », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 5, n° 1, p. 1, oct. 2018, doi: 10.1007/s40735-018-0196-2.

- [22] A. Benzai *et al.*, « Anti-Corrosive Properties and Quantum Chemical Studies of (Benzoxazol) Derivatives on Mild Steel in HCl (1 M) », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 135-135, janv. 2021, doi: 10.4152/pea.202102135.
- [23] G. Al-Senani, « Study the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1 M HCl Using Extracts of Date Palm Waste », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, p. 3777-3788, avr. 2018, doi: 10.20964/2018.04.03.
- [24] E. B. Ituen, M. M. Solomon, S. A. Umoren, et O. Akaranta, « Corrosion inhibition by amitriptyline and amitriptyline based formulations for steels in simulated pickling and acidizing media », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 174, p. 984-996, mars 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2018.12.011.
- [25] A. Kokalj, « On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition », *Corros. Sci.*, vol. 217, p. 111112, juin 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111112.
- [26] L. R. Tolulope et O. Olowoyo, « Corrosion inhibition properties of the combined admixture of essential oil extracts on mild steel in the presence of SO₄²⁻ anions », *South Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 26, n° 1, p. 35-41, déc. 2018, doi: 10.1016/j.sajce.2018.09.002.

Conclusion
Générale

Conclusion

L'objectif de cette étude était de mettre en valeur l'efficacité de l'inhibiteur sur l'acier XC52 dans le milieu HCl 1M par l'utilisation d'une base de schiff (composée organique azoté) comme un inhibiteur.

Les principales conclusions sont décrites ci-dessous :

- ✓ Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur l'efficacité inhibitrice augmente, avec une valeur maximale de 95.07% pour une concentration de 150 ppm. et les mesures de polarisation potentiodynamique montrent que cet inhibiteur peut être du type mixte.
- ✓ Les résultats de SIE montrent que l'efficacité de l'inhibiteur, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 92.47% à une concentration de 150 ppm.
- ✓ Pour l'effet du temps la vitesse de corrosion diminue lors de l'addition de l'inhibiteur durant le temps d'immersion, et l'efficacité inhibitrice augmente en fonction du temps avec une concentration de 150 ppm, Ce qui montre clairement une performance remarquable de base de schiff (composée organique azoté) comme un inhibiteur de corrosion. Contrairement au effet de température car ça vitesse de corrosion augmente et l'efficacité inhibitrice subit une diminution, donc l'inhibiteur s'affecte à la température.
- ✓ L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M cède à l'isotherme de Langmuir. et pour ΔG° on a obtenu une valeur négative indiquant la spontanéité des processus d'adsorption qui prouvent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Les valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont proches de -20 kJ.mol^{-1} ce qui confirme que les molécules sont physiosorption sur la surface métallique.

Résumé

La corrosion est une menace qui détruit les métaux et les structures, pour cela de nombreuses tentatives ont été faites pour réduire les pertes dues à la corrosion. Parmi ces tentatives, l'utilisation d'inhibiteur pour réduire efficacement la vitesse de corrosion d'un métal exposé à une solution corrosive.

Le travail de cette étude a pour but d'étudier l'effet d'une base de schiff (composée organique azoté) comme un inhibiteur de corrosion de l'acier XC52 en milieu acide HCl 1M en utilisant différentes techniques : les courbes de polarisation, les diagrammes d'impédance électrochimique(SIE) et l'étude gravimétrique (la mesure de perte de masse). Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que la base de schiff (composée organique azoté) agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl 1M, et que L'adsorption des molécules inhibitrices agissent par physisorption sur la surface métallique suivant le modèle de Langmuir. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et pris une valeur de rendement maximale de 95.07% pour une concentration de 150 ppm.

Mots clés : Acier, SIE, Base de schiff (composée organique azoté), Polarisation potentiodynamique,

ملخص

يعتبر التآكل تهديداً يدمر المعادن والهياكل، لذلك تم إجراء العديد من المحاولات لتقليل الخسائر الناجمة عن التآكل. ومن بين هذه المحاولات استخدام مثبطات لتقليل معدل التآكل في المعدن المعرض لمحلول تآكلي بشكل فعال.

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير قاعدة شيف (مركب النيتروجين العضوي) كمثبط للتآكل في فولاذ XC52 في وسط حمضي HCl 1M باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مخططات الممانعة الكهروكيميائية والدراسة الوزنية (قياس فقدان الكتلة). تشير بيانات الاستقطاب الجهدية الديناميكية إلى أن قاعدة شيف (مركب النيتروجين العضوي) تعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط M1 من حمض الهيدروكلوريك، وأن امتصاص جزيئات المثبط يعمل عن طريق الامتزاز الفيزيائي

على سطح المعدن وفقاً لنموذج لانجمير. وأظهرت النتائج التجريبية المتحصل عليها أن الكفاءة المثبطة تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتم الحصول على قيمة كفاءة قصوى بلغت 95.07% لتركيز 150مغ/ل.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ، مخططات الممانعة الكهروكيميائية، قاعدة شيف (مركب النيتروجين العضوي)، الاستقطاب الجهدي الديناميكي.

Abstract

Corrosion is a threat that destroys metals and structures, and many attempts have been made to reduce corrosion losses. Among these attempts is the use of inhibitors to effectively reduce the corrosion rate of a metal exposed to a corrosive solution.

The aim of this work is to study the effect of a Schiff base (organic nitrogen compound) as a corrosion inhibitor on XC52 steel in HCl 1M using different techniques: polarization curves, electrochemical impedance diagrams (EIS), and gravimetric study (mass loss measurement). Potentiodynamic polarization data indicate that the Schiff base (organic nitrogen compound) acts as a mixed-type inhibitor in HCl 1M, and that the adsorption of inhibitor molecules acts by physisorption on the metal surface following the Langmuir model. The experimental results obtained show that the inhibitory efficiency increases with increasing inhibitor concentration, reaching a maximum efficiency value of 95.07% for a concentration of 150 ppm.

Keywords: Steel, SIE, Schiff base (organic nitrogen compound), Potentiodynamic polarization,