

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Chimie

*Laboratoires Chimie Analytique et d'Electrochimie & Spectrochimie et
Pharmacologie Structurale*

MEMOIRE DE MASTER
EN CHIMIE

Option : chimie physique et analytique

Sur le thème :

**ETUDE GRAVIMETRIQUE ET ELCTROCHIMIQUE DE
L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER XC38 PAR LE
BENZOPHENONE HYDRAZONE DANS LE MILIEU HCl 1M**

Présenté Par :

M^{elle}. ZITOUNI Sarah

Soutenu le: 22/09/2015 devant le jury:

| | | |
|---|--------------------------------------|------------------|
| M^r .DAHMANI Benamar | Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen | Président |
| M^r. LARABI Lahcène | Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen | Examineur |
| M^r. REGUIG Abdellatif | M.C.B. à l'U.A.B.B - Tlemcen | Examineur |
| M^r. HAREK Yahia | Professeur à l'U.A.B.B - Tlemcen | Encadrant |
| M^{elle}. FELLAH Amel | Doctorante en chimie U.A.B.B-Tlemcen | Invitée |

Année universitaire 2014/2015

Remerciements :

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire « Chimie analytique et d'électrochimie » de l'université de Tlemcen, dirigé par le professeur Harek Yahia professeur à l'U.A.B.T.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Harek Yahia, professeur à l'U.A.B.T, Directeur de ma mémoire, pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises dans le domaine de l'électrochimie- corrosion. Je tiens également à le remercier pour l'autonomie qu'il m'a accordée, sa grande disponibilité, la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ce temps.

Que Monsieur Dahmani Benamar professeur à l'U.A.B.T. qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Larabi Lahcene professeur à l'U.A.B.T et Monsieur Reguig Abdellatif d'avoir bien voulu consacrer une partie de leur précieux temps à la lecture et à l'évaluation de ce travail pour participer au jury et être examinateurs de ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à Melle Fellah Amel, pour le temps et la patience qu'elle m'a accordé, pour son soutien moral, son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je voudrais la remercier de m'avoir toujours soutenu pendant les moments difficiles, je lui souhaite beaucoup de courage et j'espère qu'elle soutiendra bientôt sa thèse et qu'elle atteindra tous ses buts et ses rêves.

La réalisation de ce travail doit aussi beaucoup au Dr. O.BENALI, que je le remercie pour toutes les discussions, ses encouragements et son implication dans cette étude.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation :Mr H.Yahia, Mr B.Dahmani, Mr S.Mekelleche, Melle L.Negadi, Mr C.Selles, Melle A.Negadi, Mr H.Bensaoula ,Mr A.Kadum , Mr Benosman. Que ce travail soit un témoignage de mon estime et ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr T.Attar pour ses encouragements et aussi pour les moments de détente que nous avons partagés ensemble.

Un grand merci à tous les membres du Laboratoire sans exception

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et mes amis. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a, permis d'aboutir.

Dédicaces

À la mémoire de ma défunte mère,

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices de ton vivant que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. Repose en paix MAMAN.

À mon très cher papa,

Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

À mon cher frère Aboubakar et mes chères sœurs (Nacera, Meriem),

Pour leur présence à tous les instants, pour le soutien qu'ils m'ont apporté

À mes très chers oncles, tantes, cousins et cousines,

Pour tous que vous m'avez donné, pour vos sacrifices, votre soutien moral et matériel, votre gentillesse sans égal, votre profond attachement m'ont permis de réussir mes études. Sans votre aide, vos conseils et vos encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

À ma très chère Fellah Amel,

Tu m'as bien accueilli au laboratoire, tu m'as appris les premiers pas et tu m'as bien suivi, je te remercie pour toute l'affection et la gentillesse que tu as sommée en mon cœur, la joie de vivre, et les conseils si doux que je n'ai jamais entendu.

À mon très cher Faycel,

Tu m'as soutenu dans mes pires moments sans cesse et tu m'as tendu la main au moment de l'échec, merci d'être là.

À mes meilleurs amis (es),

Qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Avec toute mon affection et ma reconnaissance

À tous ceux qui me sont chers.

Zitouni Sarah

| | |
|---|-----------|
| Tableau II-1 : Composition massique de l'acier XC38 | 25 |
| Tableau III-1 : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du BH..... | 32 |
| Tableau III-2 : Variations de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du BH..... | 35 |
| Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en BH..... | 37 |
| Tableau III-4 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en KI..... | 40 |
| Tableau III-5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différents concentrations de KI à la solution corrosive ($7,5.10^{-4}$ M)..... | 42 |
| Tableau III-6 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 0,15% KI aux différentes concentrations en BH..... | 43 |
| Tableau III-7 : Efficacités inhibitrices de l'acier dans HCl 1M en présence du BH seul à différentes concentrations et en combinaison avec KI 0,15 %..... | 45 |
| Tableau III-8 : Paramètres de synergie pour différentes concentrations du BH..... | 47 |

| | |
|--|-----------|
| Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal | 05 |
| Figure I-2 : Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique..... | 09 |
| Figure I-3 : Mécanisme de formation des hydrazones..... | 10 |
| Figure I-4 : classement des inhibiteurs..... | 11 |
| Figure I-5: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique..... | 15 |
| Figure I-6 : double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés..... | 17 |
| Figure I- 7: Détermination graphique de la résistance de polarisation... | 20 |
| Figure I-8 : dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de travail, CE : contre électrode..... | 21 |
| Figure II-1 : Structure du benzophenone hydrazone | 26 |
| Figure II-2 : Montage utilisé pour les mesures gravimétriques..... | 27 |
| Figure II-3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel..... | 28 |
| Figure II- 4: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode..... | 29 |
| Figure II-5 : dispositif expérimental des mesures électrochimiques..... | 30 |
| Figure III-1- : Variations de la perte de masse moyenne Δm de l'acier XC38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion sans et avec addition du BH..... | 32 |
| Figure III-2 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion sans et avec addition du BH..... | 33 |
| Figure III-3 : Variations de l'efficacité inhibitrice du BH en fonction du temps d'immersion dans le HCl 1M | 34 |
| Figure III-4 : Variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du BH..... | 35 |
| Figure III-5 : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du BH..... | 36 |

| | |
|--|-----------|
| Figure III-6 : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans addition de différentes concentrations en BH..... | 37 |
| Figure III-7 : Variations de l'efficacité inhibitrice du BH en fonction de concentration dans HCl 1M obtenues par les trois méthodes d'études ... | 38 |
| Figure III-8 : courbes de polarisation après l'ajout de différentes concentrations de KI à l'acide chlorhydrique molaire..... | 40 |
| Figure III-9 : courbes de polarisation après l'ajout de différentes concentrations de KI à la solution corrosive ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M)..... | 41 |
| Figure III-10 : courbes de polarisation après l'ajout de 0,15% KI aux différentes concentrations du BH. | 43 |
| Figure III-11 : Comparaison entre les efficacités inhibitrices $E_{I_{corr}}$ entre BH seul et BH+0,15% KI..... | 45 |
| Figure III-12 : comparaison entre les efficacités inhibitrices R_p entre BH seul et BH+ 0,15% KI..... | 46 |

SOMMAIRE :

| | |
|---|-----------|
| <i>Introduction générale</i> | 01 |
| <i>Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et méthodes d'évaluation</i> | |
| <i>I- Introduction.....</i> | 03 |
| <i>I-1-Notions de corrosion des métaux</i> | 03 |
| <i>I-1-1- Types de la corrosion.....</i> | 03 |
| <i>I-1-2- Morphologie de la corrosion.....</i> | 04 |
| <i>I-1-2-1- Corrosion uniforme.....</i> | 04 |
| <i>I-1-2-2- Corrosion localisée.....</i> | 04 |
| <i>I-1-3- Réactions de corrosion.....</i> | 05 |
| <i>I-1-4-Facteurs de la corrosion.....</i> | 06 |
| <i>I-1-5-Protection contre la corrosion.....</i> | 06 |
| <i>I-1-5-1- Applications de revêtements.....</i> | 06 |
| <i>I-1-5-2- Emploi d'alliage passivable.....</i> | 07 |
| <i>I-1-5-3- Protection par inhibition.....</i> | 07 |
| <i>I-2-Inhibition de la corrosion.....</i> | 07 |
| <i>I-2-1-Historique.....</i> | 07 |
| <i>II-2-2- Définition.....</i> | 08 |
| <i>I-2-3- propriétés.....</i> | 08 |
| <i>I-2-4-domaines d'application.....</i> | 08 |
| <i>I-2-5- Nature des molécules de l'inhibiteur.....</i> | 09 |
| <i>I-2-5-1- Les inhibiteurs organiques.....</i> | 09 |
| <i>I-2-5-2- Les inhibiteurs minéraux.....</i> | 10 |
| <i>I-2-6- inhibition des métaux ferreux.....</i> | 10 |
| <i>I-2-7-classes d'inhibiteurs.....</i> | 11 |
| <i>I-2-7-1- Domaine d'application.....</i> | 11 |
| <i>I-2-7- 2- Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....</i> | 12 |
| <i>I-2-7- 3- Mécanismes d'inhibition (adsorption ou formation de film).....</i> | 12 |
| <i>I-2-7- 3-1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....</i> | 12 |
| <i>I-2-7-3-2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....</i> | 12 |
| <i>I-2-8- Inhibition de la corrosion en milieu acide.....</i> | 13 |

| | |
|---|------------------|
| <i>I-2-8- 1- Types d'adsorption.....</i> | <i>13</i> |
| <i>I-2-8- 1- 1- Adsorption physique.....</i> | <i>14</i> |
| <i>I-2-8- 1- 2- Chimisorption.....</i> | <i>14</i> |
| <i>I-2-9- Structure moléculaire des inhibiteurs.....</i> | <i>15</i> |
| <i>I-2-9- 1- Influence de la densité électronique.....</i> | <i>16</i> |
| <i>I-2-9-2- Influence de la concentration.....</i> | <i>16</i> |
| <i>I-3-Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....</i> | <i>19</i> |
| <i>I-3-1- La gravimétrie.....</i> | <i>20</i> |
| <i>I-3-2- Méthodes électrochimiques.....</i> | <i>20</i> |
| <i>I-3-2-1- Méthode stationnaire.....</i> | <i>20</i> |
| <i>I-3-2-2-Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique.....</i> | <i>22</i> |
| <i>I-4-Effet de synergie.....</i> | <i>23</i> |
| <i>I-5- Techniques d'analyse de surface.....</i> | <i>24</i> |
| <i>I-5-1 - Microscopie électronique a balayage (MEB).....</i> | <i>24</i> |
| <i>I-5-2 - Spectroscopie des photo-electrons (XPS).....</i> | <i>24</i> |
| <i>I-5-3- Microscope à force atomique (AFM).....</i> | <i>24</i> |
| <i>I-6-Conclusion.....</i> | <i>25</i> |
| <i>Chapitre II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes</i> | |
| <i>II-Introduction.....</i> | <i>26</i> |
| <i>II-1- Matériau, milieu d'étude et inhibiteur.....</i> | <i>26</i> |
| <i>II-1-1- Matériau.....</i> | <i>26</i> |
| <i>II-1-2- Préparation de l'échantillon.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II-1-3- Milieu d'étude.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II-1-4- inhibiteur.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II-2- Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II-2-1- La gravimétrie.....</i> | <i>27</i> |
| <i>II-2-2- Méthodes électrochimiques.....</i> | <i>28</i> |
| <i>Chapitre III : Résultats et discussions</i> | |
| <i>III- Introduction.....</i> | <i>32</i> |
| <i>III-1- Etude gravimétrique.....</i> | <i>32</i> |
| <i>III-1-1- Effet du temps d'immersion.....</i> | <i>32</i> |
| <i>III-1-2- Effet de la concentration de l'inhibiteur.....</i> | <i>35</i> |

| | |
|--|-----------|
| III-2- Etude électrochimique..... | 37 |
| III-3- Etude comparative entre les trois méthodes utilisées..... | 39 |
| III-4- Etude synergétique..... | 40 |
| <i>III-4-1- Iodure de potassium en tant qu'inhibiteur seul.....</i> | <i>41</i> |
| <i>III-4-2- Détermination de la concentration optimale en KI.....</i> | <i>42</i> |
| <i>III-4-3- Effet de synergie entre le benzophenone hydrazone et les ions I.....</i> | <i>44</i> |
| <i>III-4-4- Comparaison entre les efficacités inhibitrices et l'effet de synergie.....</i> | <i>46</i> |
| <i>III-4-5- Paramètre de synergie.....</i> | <i>48</i> |
| III-5- Conclusion..... | 49 |
| Conclusion générale | 51 |
| Références bibliographiques | |

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

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. La protection contre ce fléau, souci majeur pour les pays industrialisés ou les coûts de la corrosion représentent trois à quatre-pourcent du produit brut constitue l'une des plus importantes recherches scientifiques et techniques actuelles. Les constructions mécaniques y sont particulièrement sensibles. Plusieurs solutions ont été utilisées pour résoudre ce problème, nous pouvons citer :

- L'application de revêtement
- La protection électrochimique
- L'utilisation des inhibiteurs

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives utilisées avec succès dans un environnement donné peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Introduction générale :

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Le but de ce travail est d'évaluer l'efficacité inhibitrice d'un hydrazone, à savoir le « benzophenone hydrazone », vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide chlorhydrique molaire, ainsi l'étude synergétique des ions iodures sur cette dernière en faisant appel aux méthodes gravimétrique et électrochimiques.

Le chapitre 1 est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide.

Le chapitre 2 présente le matériel utilisé et les techniques d'étude employées (gravimétriques et électrochimiques et les conditions expérimentales adoptées).

Le chapitre 3 regroupe les résultats des études gravimétriques, électrochimiques et synergétique.

I- Introduction :

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable à cause de l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Dans de nombreuses situations la corrosion peut engendrer des incidents ayant un impact fâcheux et direct sur l'environnement tel que la pollution de l'air, de l'eau et des sols. Les conséquences prennent souvent une ampleur qui peut atteindre le dysfonctionnement ou même l'arrêt des installations de production. Il en résulte alors des pertes économiques considérables se chiffrant à plusieurs milliards de dollars annuellement [1] et voir même des pertes de vie.

I-1-Notions de corrosion des métaux :

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [2]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est un phénomène spontané suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [3]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée.....etc. peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

I-1-1- Types de la corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou biochimique.

- **La corrosion chimique:** peut être causée par les agents atmosphérique (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

- **La 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.

- **La corrosion biochimique (bactérienne) :** est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnantes et certains produits organiques.

Il faut noter qu'en général les métaux purs présentent une meilleure résistance à la corrosion comparée aux métaux qui contiennent des impuretés ou alliages (appelés métaux hétérogènes).

I-1-2- Morphologie de la corrosion :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion uniforme et la corrosion localisée [4 - 6].

I-1-2-1- Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée (**figure I-1**)

I-1-2-2- Corrosion localisée :

La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles: un état actif et un état passif. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

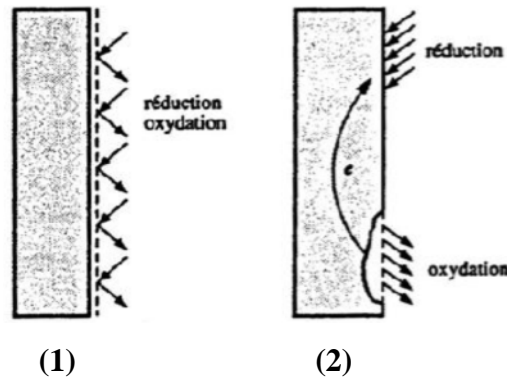


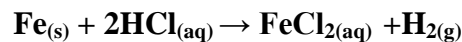
Figure I-1 : Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

I-1-3- Réactions de corrosion :

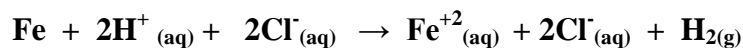
À quelques exceptions près, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant :



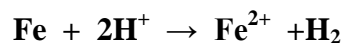
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réduction suivante :



En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :

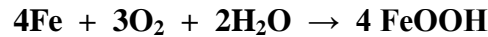


l'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$) et l'hydrogène gazeux ($\text{H}_{2(g)}$). Pour simplifier, on met généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorures ne participent pas directement à la réaction.



Chapitre I: Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et méthodes d'évaluation

En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille, FeOOH :



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige la plus souvent son effet. L'équation précédente fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température.

I-1-4-Facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- Facteurs métallurgiques (structure du métal ou alliage, la composition chimiques...)
- Facteurs définissant les conditions d'emploi (la surface, la formes des pièces, l'emploi des inhibiteurs, les sollicitations mécaniques : chocs, contraintes, frottements...)
- Facteurs définissant le milieu corrosif (la composition chimique de l'environnement, la teneur en oxygène dans le milieu, le pH de ce dernier, la température et la pression)
- Facteurs qui dépendent du temps (vieillessement, les tensions mécaniques et les modifications des revêtements mécaniques).

I-1-5-Protection contre la corrosion :

Comme la corrosion est le résultat de l'interaction entre le métal et la solution il sera possible de lutter contre ce phénomène en agissant sur l'un ou l'autre des partenaires, le choix de telle ou telle méthode est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'elle procure. Les méthodes de protection contre la corrosion les plus utilisées sont les suivantes :

I-1-5-1- Applications de revêtements :

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- Des oxydes protecteurs.

I-1-5-2- Emploi d'alliage passivable :

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I-1-5-3- Protection par inhibition :

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.

I-2-Inhibition de la corrosion :

I-2-1-Historique :

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948 [7], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954.

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [8].

II-2-2- Définition :

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ” [9].

La définition d’un inhibiteur de corrosion n’est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [10].

I-2-3- propriétés :

D’une manière générale, un inhibiteur doit:

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

I-2-4-domaines d’application :

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [11].

Leurs domaines traditionnels d’application sont :

- ✓ le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels) ;
- ✓ l’industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) ;
- ✓ l’industrie des peintures sur métaux ;
- ✓ la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l’installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

I-2-5- Nature des molécules de l'inhibiteur :

I-2-5-1- Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [12]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

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

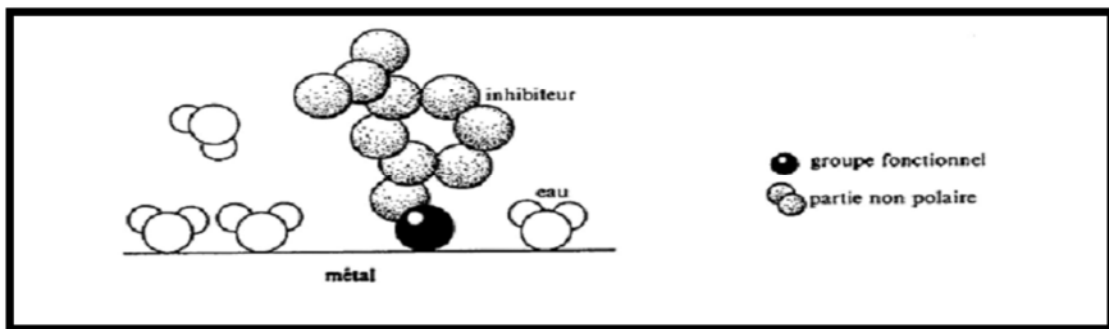


Figure I-2 : Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I-2-5-2- Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XOⁿ⁻₄ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I-2-6- Inhibition des métaux ferreux :

Toutes ces molécules inhibitrices contenant les atomes N, O, S ou P permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH₂, S et OH).

La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [13-17].

Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [18, 19]. Machu [18] a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Hackerman [20] a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [21-26]. Dans notre travail, nous intéressons aux hydrazones qui sont une famille de composés organiques comportant une structure de type $R_1R_2C=NNH_2$. Elles sont généralement formées par l'action de l'hydrazine sur une cétone ou un aldéhyde comme c'est montré dans la **figure I-3**.

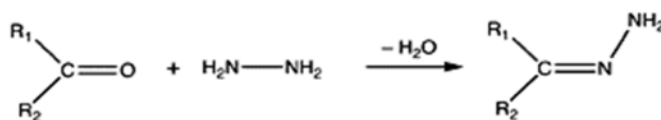


Figure I-3 : Mécanisme de formation des hydrazones.

I-2-7-Classes d'inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (**Figure I-4**):

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel

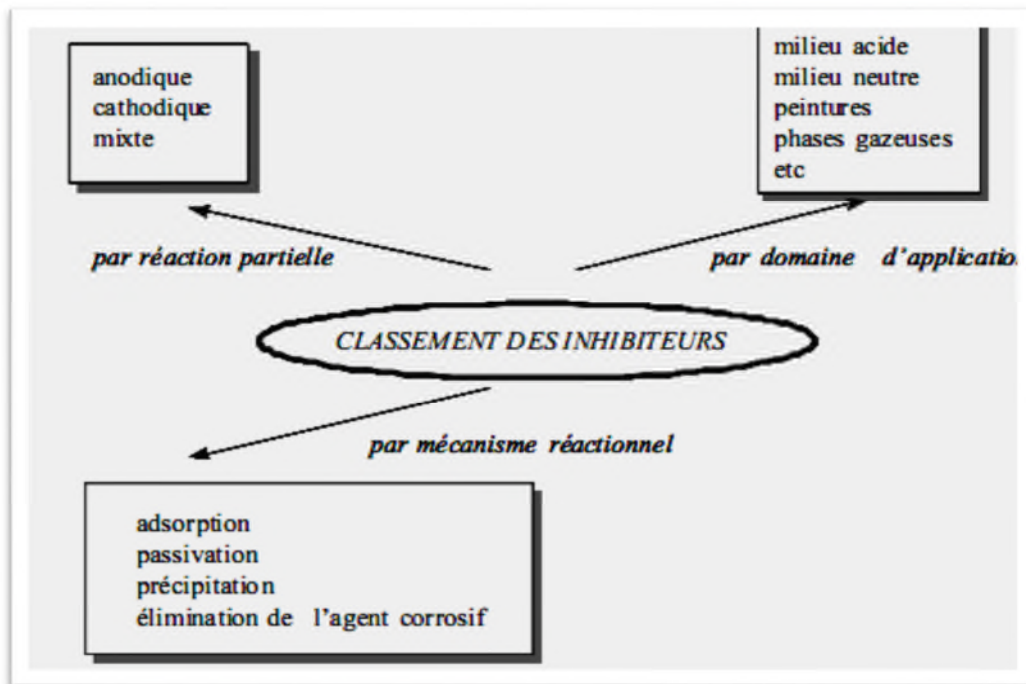


Figure I-4 : classement des inhibiteurs

I-2-7-1- Domaine d'application :

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

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I-2-7- 2- Influence sur les réactions électrochimiques partielles :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [3].

I-2-7- 3- Mécanismes d'inhibition (adsorption ou formation de film) :

I-2-7- 3-1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [27].

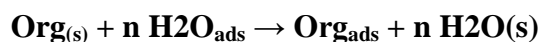
I-2-7- 3-2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal/oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [3].

I-2-8- Inhibition de la corrosion en milieu acide :

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

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [28], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



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

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

I-2-8- 1- Types d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [29].

I-2-8- 1- 1- Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [30].

Le phénomène de synergie [31] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce

résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H₂SO₄ [32].

I-2-8- 1- 2- Chimisorption :

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

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

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

I-2-9- Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [33 , 52]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO₃²⁻ (phosphonate)...

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et méthodes d'évaluation

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (**figure I-5**).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. **figure I-3**) [53].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [54],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [55],
- L'importance de la configuration moléculaire [56].

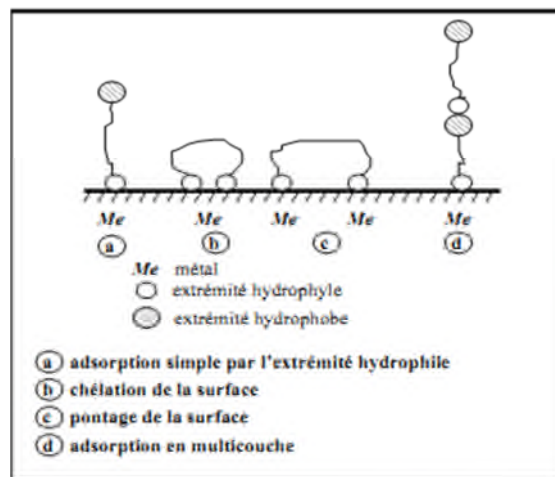


Figure I-5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I-2-9- 1- Influence de la densité électronique :

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [57, 58]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$

I-2-9-2- Influence de la concentration :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

➤ **Langmuir:**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [1]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$. [59].

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (2)$$

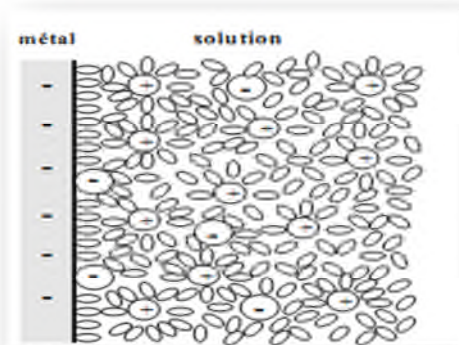


Figure I-6 : double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés

➤ **Temkin:**

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (10)$$

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.

I-3-Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

I-3-1- La gravimétrie :

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système.

C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée bien définie. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement. L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue (le taux de corrosion).

I-3-2- Méthodes électrochimiques :

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

- ✓ Méthodes stationnaires,
- ✓ Méthodes transitoires.

. I-3-2-1- Méthode stationnaire:

- **Courbes de polarisation :**

Un métal plongé dans un milieu électrolyte quelconque tend à se dissoudre et se charger électriquement avec 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 la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}).

Ce potentiel ne peut être connu 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

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et méthodes d'évaluation

nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.

- **Resistance de polarisation :**

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 I correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par suite assimiler la courbe courant- tension globale à une droite dont la pente est égale à R_p (**Figure I-7**).

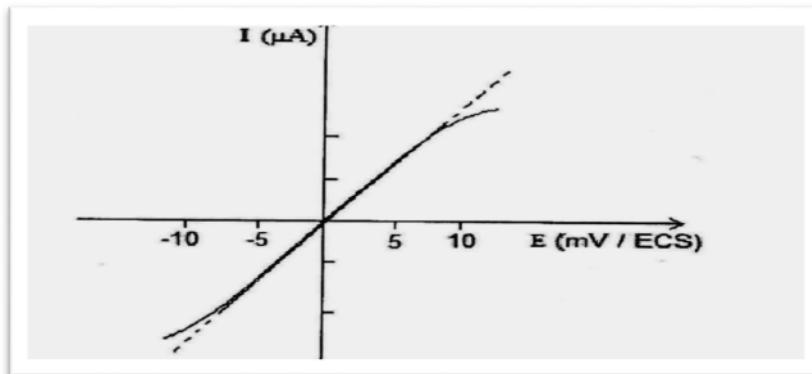


Figure I- 7 : Détermination graphique de la résistance de polarisation

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (**Figure I-8**) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

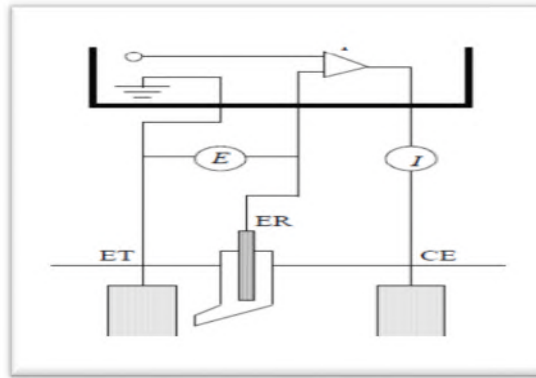


Figure I-8 : dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

ET : électrode de travail, **ER:** électrode de travail, **CE :** contre électrode

I-3-2-2-Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [50] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- ✓ 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 S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

I-4-Effet de synergie :

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène, appelé effet de synergie, a été étudié par plusieurs auteurs tels que Larabi [113], Merah[114], Putilova [61], Hackerman [62-67],

Conway [68], Kolotyркиn [69], Schmidt [70], Rajendran [71] Umoren [72-73], Asefi [74], Li [75].

Rajendran et al. [76] ont étudié l'effet de synergie du polyacrylamide (PAA), phenylphosphonate (PPA) et de Zn^{2+} sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu neutre contenant 60 ppm de Cl^- . Ils ont démontré, via des techniques d'analyse de surface, que la combinaison de l'un des deux composés (PAA ou PPA) avec Zn^{2+} permet une amélioration du film formé (complexe Fe^{2+} -PAA ou Fe^{2+} -PPA) à la surface du métal.

Dans les mêmes conditions, d'autres composés contenant des phosphonates (carboxymethyl phosphonic acid (CMPA) et 2- carboxyethyl phosphonic acid (2-CEPA)) ont été étudiés. La présence de Zn^{2+} contribue positivement à l'amélioration de la stabilité des complexes (Fe^{2+} -CMPA, Fe^{2+} -CEPA) formés à la surface de l'acier [77].

Demadis et al. [78] ont montré que la combinaison de l'amino-tris-méthylénephosphonate et de Zn^{2+} produit une bonne inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, cette action inhibitrice est influencée par le pH du milieu d'étude.

I-5- Techniques d'analyse de surface :

Les différentes techniques couramment employées se caractérisent toutes par l'envoi d'un faisceau (d'électrons, d'ions, de rayons X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis en retour.

I-5-1 - Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), en anglais Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe du balayage repose sur l'exploration de la surface de l'échantillon par lignes successives et la transmission du signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

I-5-2 - Spectroscopie des photo-électrons (XPS) :

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné.

I-5-3- Microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique fonctionne sur le même principe que le microscope électronique à balayage, mais on mesure dans ce cas la force d'attraction ou de répulsion entre la pointe et les atomes de la surface au lieu d'un courant électrique.

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisées d'atomes et de structures atomique superficielles, dans une grande variété d'environnement (ultra vide, air, huile, eau,...) pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un cout modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, on aboutit à proposer des produits ou des mélange de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple métal-milieu corrosif) donné. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leur limite d'utilisation, leur toxicité particulière et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide. Pour pouvoir utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

II-Introduction :

Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par les composés organiques contenant de l'azote et /ou le soufre [79-88]. La plupart des composés étudiés ont manifestés une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés.

Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes intensité-potentiel, la résistance de polarisation.

Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques gravimétriques et électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

II-1- Matériau, milieu d'étude et inhibiteur :

II-1-1- Matériau :

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie ; leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux [2]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinés sont en grande majorité constitués de métaux ferreux.

Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérable face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique...).

Le matériau testé dans cette étude est l'acier XC38. Les lettres C signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. La composition massique de l'acier XC38 est donnée dans le **tableau II-1**.

Tableau II-1 : Composition massique de l'acier XC 38.

| Éléments (autre que Fe) | C | Si | Mn | S | P |
|-------------------------|-----------|-----------|-------|-------|-------------|
| (%) en masse | 0,15-0,35 | 0,15-0,35 | 0,5-1 | 0,035 | 0,015-0,035 |

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

II-1-2- Préparation de l'échantillon :

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (180-320-400-600-1200) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'acétone et enfin un séchage avec un séchoir électrique.

II-1-3- Milieu d'étude :

La solution molaire d'acide chlorhydrique est préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) (PROLAB) en utilisant de l'eau distillée.

II-1-4- inhibiteur :

La molécule inhibitrice testée pour cette étude est le benzophenone hydrazone, abrégée (BH), avec une pureté de 96% (ALDRICH chemistry), de masse molaire $M=196,25$ g/mol dont la structure $(C_6H_5)_2C=NNH_2$ est représentée dans la figure II-1

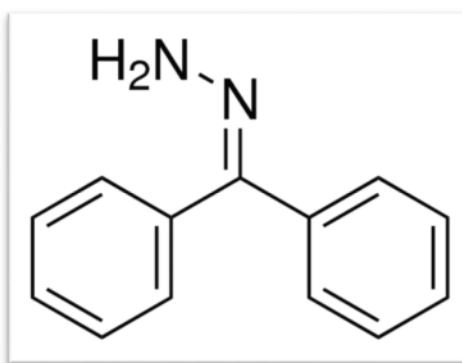


Figure II-1 : Structure du benzophenone hydrazone

La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de 10^{-4} M à 10^{-3} M ; gamme qui a été déterminée après l'étude de la solubilité de la molécule dans le milieu corrosif.

II-2- Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

II-2-1- Méthode gravimétrique :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

W peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

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

Où W et W_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Avant toute mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200 suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, les pièces subissent un deuxième polissage au papier abrasif (grain 1200) suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte. La température de ce dernier a été maintenue constante à 30 °C à l'aide d'un bain thermostaté à circulation de marque JULABO. Ces échantillons sont immergés dans une position inclinée et attachée avec un fil en nylon dans des petites flacons contenant du HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de benzophenone hydrazone. Après une durée d'immersion bien déterminée la pièce est lavée, séchée et enfin pesée.

La figure suivante montre le dispositif utilisé pour les mesures gravimétriques.

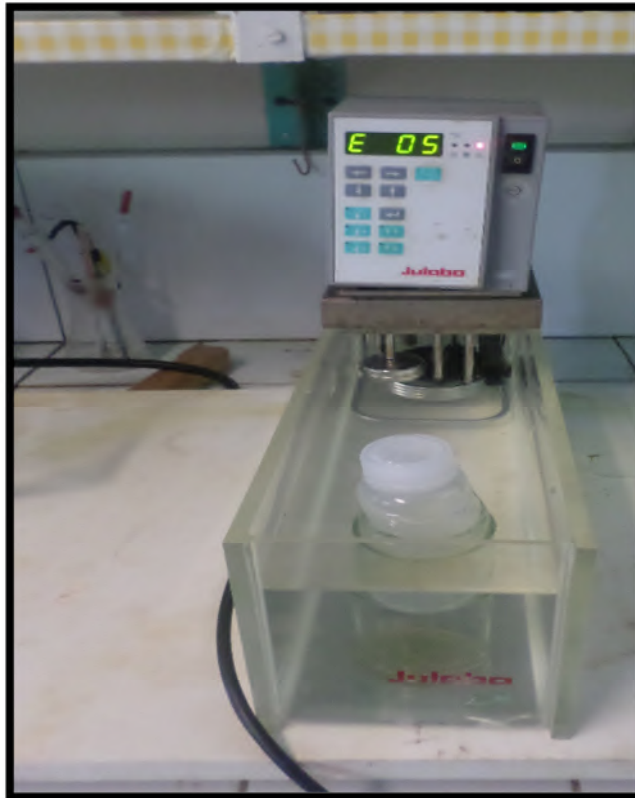


Figure II-2 : Montage utilisé pour les mesures gravimétriques.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à une température de 30°C à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

II-2-2- Méthodes électrochimiques :

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.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (**figure II-3**).

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

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} a été présentée par A.Caprani et all [3]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**Figure II-3**).

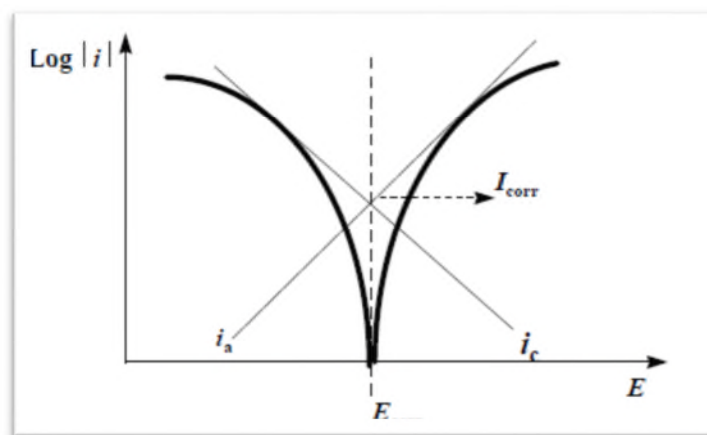


Figure II-3- : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes intensité-potentiel (**figure II-4**) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

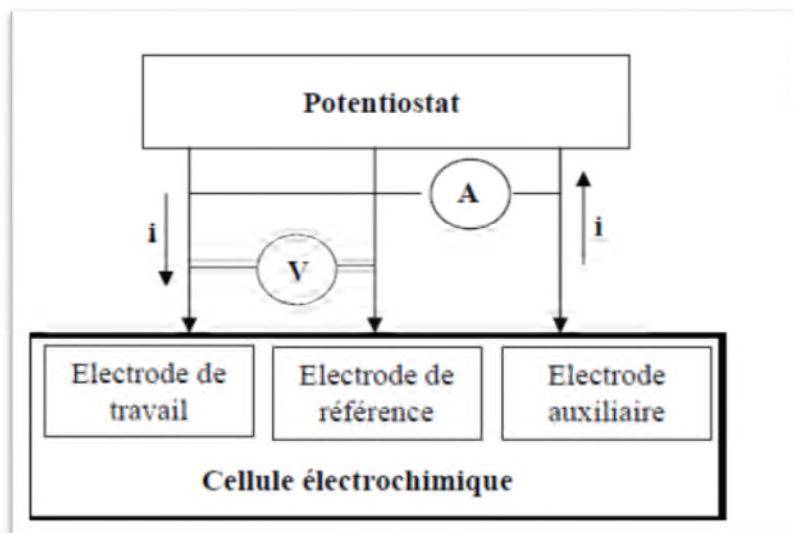


Figure II- 4-: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. **ET:** électrode de travail, **ER:** électrode de référence, **CE:** contre électrode.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex thermostatée (a double paroi) et équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- L'acier comme électrode de travail (*ET*)
- Le platine comme électrode auxiliaire (*CE*)
- Une électrode au calomel $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ saturé (*ECS*) comme électrode de référence.

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique 1M maintenue à 30°C.

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel, type Radiomètre PGP 201, piloté par un logiciel «Voltmaster 4». L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier, dont la surface active $S=0,95\text{cm}^2$ et la composition est donnée au début du chapitre, est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine en contact avec la solution.

L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (*ECS*), qui est disposée dans un

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux, milieu et méthodes

réceptacle en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à $30 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$, de -600 mV jusqu'à -300 mV vs. ECS.

Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes intensité-potentiel. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ($\pm 10 \text{ mV}$) centré au potentiel d'abandon.

La figure ci-dessous montre le dispositif expérimental des mesures électrochimiques.



Figure II-5 : dispositif expérimental des mesures électrochimiques.

III- Introduction :

Plusieurs travaux ont été réalisés au niveau de notre laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie (L.C.A.E) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par les composés organiques contenant de l'oxygène, l'azote et /ou le soufre [89-97]. La plupart des composés étudiés ont manifesté une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés.

En revanche, les hydrazones - bases de Schiff- n'ayant pas de tout fait l'objet de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux corrosifs, ont été étudiés uniquement pour leurs propriétés électrochimiques, complexantes et biologiques [98-101].

C'est dans cette optique, que nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du benzophenone hydrazone (BH), une première au laboratoire concernant la famille des hydrazones, sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé différentes techniques (gravimétrique et électrochimiques). Ce chapitre se décompose en trois parties :

La 1^{ère} partie est consacrée à l'étude gravimétrique

La 2^{ème} partie comporte l'étude électrochimique par l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel, et par la résistance de polarisation.

La 3^{ème} partie traite l'effet de synergie sur le taux d'inhibition par l'addition de l'ion Iodure (I⁻) sous forme de d'iodure de potassium (KI).

La température a été fixée à 30°C pour toutes les manipulations.

Notons que la limite de solubilité du benzophenone hydrazone est de 10^{-3} M.

III-1- Etude gravimétrique

III-1-1- Effet du temps d'immersion :

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier XC38 en milieu HCl 1M pour une seule concentration de 10^{-3} M en BH à différents temps d'immersion (1h, 2h, 4h, 6h et 24h).

Le **tableau III-1** donne les valeurs de la perte de masse (Δm), la vitesse de corrosion (V) de l'acier XC38 et le pourcentage d'efficacité inhibitrice (E%) calculés par perte de masse pour une concentration de 10^{-3} M du BH en milieu chlorhydrique molaire.

Tableau III-1 : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du BH

| Concentration | Temps d'immersion (h) | Δm (mg) | W_{inh} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) | W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) | P(%) |
|--------------------|-----------------------|-----------------|---|---|-------|
| 10 ⁻³ M | 1 | 0,0042 | 0,7207 | 0,8574 | 15,94 |
| | 2 | 0,0076 | 0,5813 | 0,8179 | 28,93 |
| | 4 | 0,0088 | 0,3490 | 0,5460 | 36,07 |
| | 6 | 0,0088 | 0,4000 | 0,5861 | 31,75 |
| | 24 | 0,0365 | 0,2533 | 0,3388 | 25,23 |

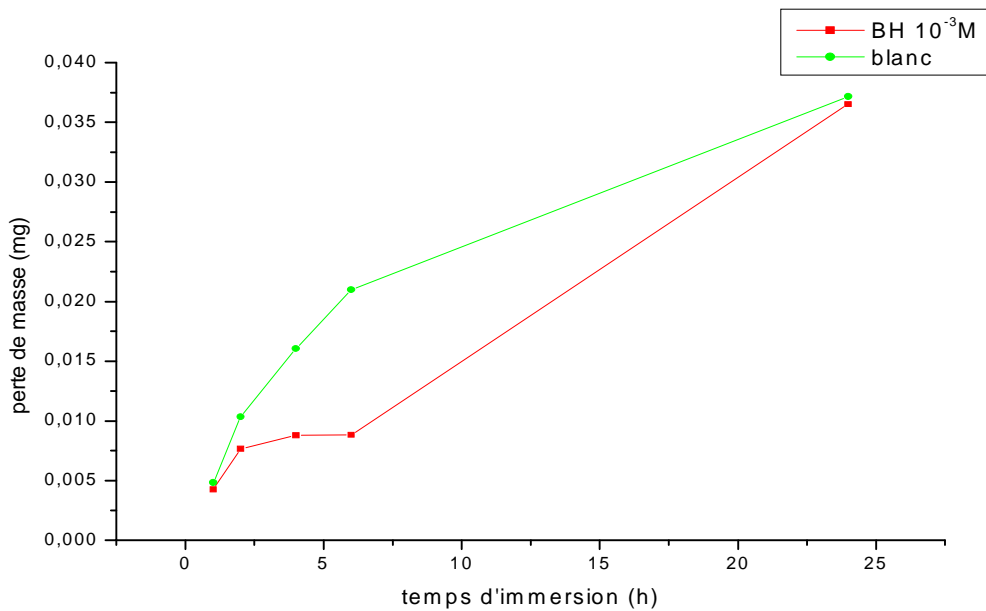


Figure III-1- : Variations de la perte de masse moyenne Δm de l'acier XC38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion sans et avec addition du BH.

La **Figure III-2** illustre les variations de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et présence du BH à 10⁻³ M dans HCl 1M.

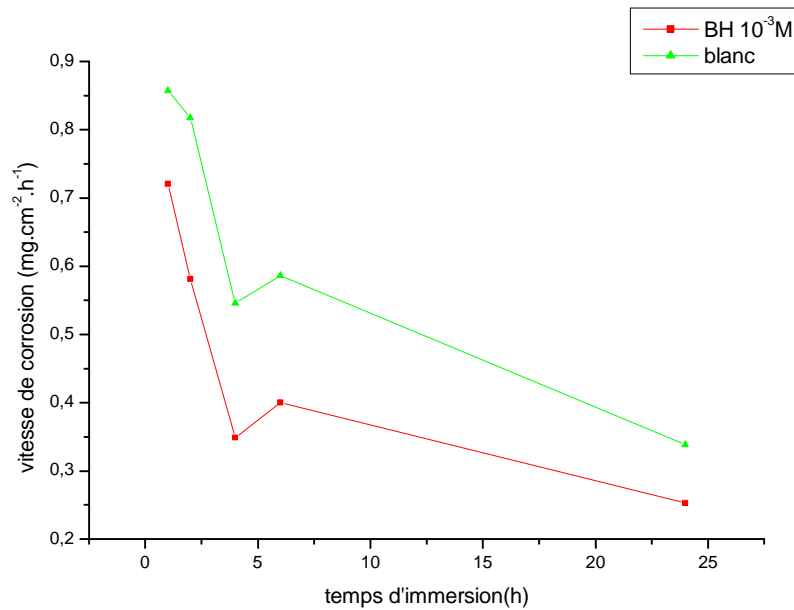


Figure III-2 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion sans et avec addition du BH.

L'analyse des deux **figures III-1** et **III-2** nous permet de constater qu'en l'absence du BH, la perte de masse moyenne du XC38 dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu acide. En revanche, en présence du BH, la perte de masse diminue en fonction du temps [92]. De même, la vitesse de corrosion de l'acier XC38 diminue avec le temps d'immersion.

Les variations de l'efficacité inhibitrice du BH en fonction du temps d'immersion sont illustrées sur la **figure III-3**.

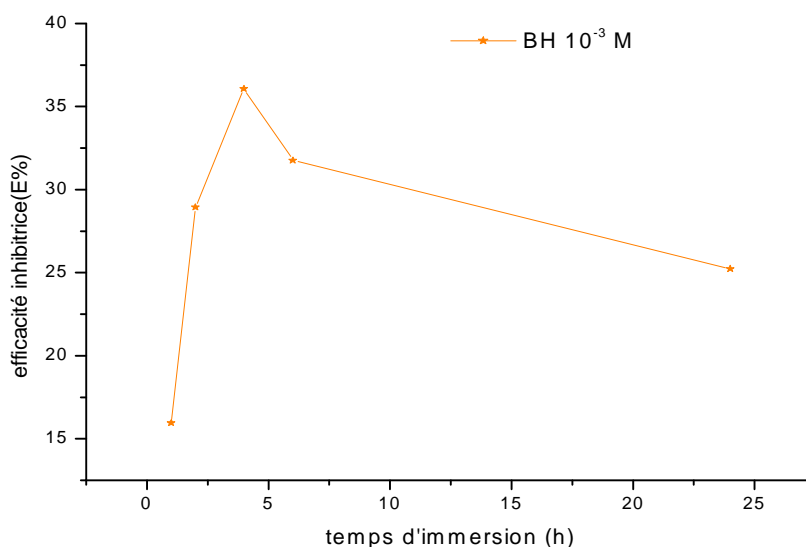


Figure III-3 : Variations de l'efficacité inhibitrice du BH en fonction du temps d'immersion dans le HCl 1M.

Nous remarquons, d'après l'analyse de cette figure ci-dessus, que l'efficacité de l'inhibition maximale de (36,07%) est atteinte en un temps de 4h. Nous pouvons voir également que l'efficacité d'inhibition diminue légèrement et reste relativement stable durant toute la période d'étude de 24h. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

Par conséquent, toute l'étude gravimétrique sera réalisée avec le temps optimal de 4heures.

III-1-2- Effet de la concentration de l'inhibiteur :

Le **tableau III-2** donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage d'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du BH en milieu chlorhydrique molaire pendant une durée d'immersion de 4 heures.

Nous remarquons, d'après ce tableau, que le BH inhibe très faiblement la corrosion de l'acier XC38 dans ce milieu, parce que le pouvoir inhibiteur maximal est égal à 44,63%.

Tableau III-2 : Variations de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du BH.

| | Concentration (M) | Vitesse de corrosion (mg cm ⁻² h ⁻¹) | P (%) |
|--------|----------------------|--|-------|
| HCl 1M | _____ | 0,5460 | _____ |
| BH | 10 ⁻⁴ | 0,4572 | 16,25 |
| | 2,5.10 ⁻⁴ | 0,4305 | 21,14 |
| | 5.10 ⁻⁴ | 0,3929 | 28,03 |
| | 7,5.10 ⁻⁴ | 0,3023 | 44,63 |
| | 10 ⁻³ | 0,3490 | 36,07 |

Les **figures III-4** et **III-5** représentent respectivement les variations de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du BH.

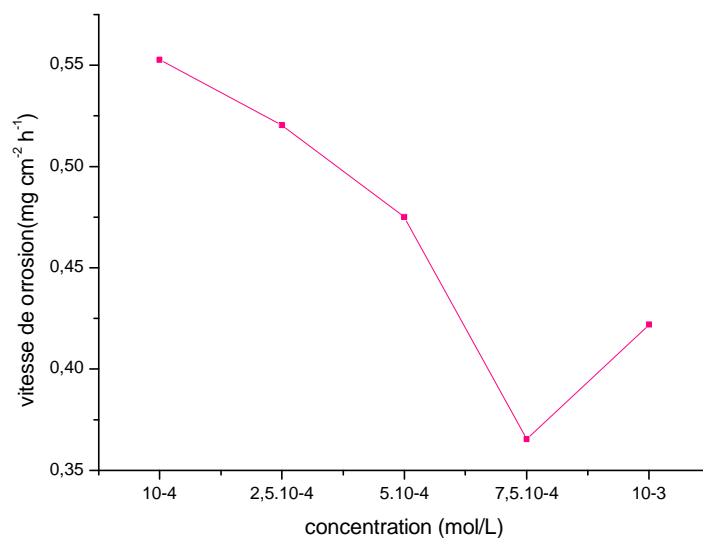


Figure III-4 : Variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du BH.

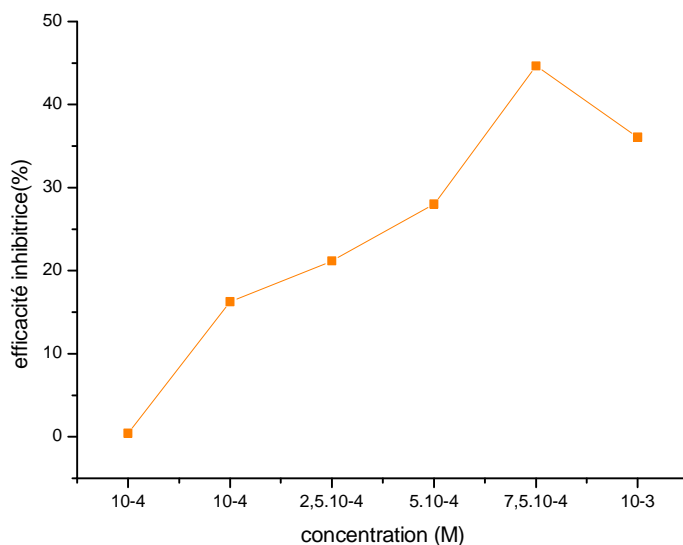


Figure III-5 : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du BH.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en BH, et atteint une valeur maximale de 44,63% à $7,5.10^{-4}$ M (**figure III-4** et **III-5**).

III-2- Etude électrochimique :

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique.

Les courbes intensité-potentiel de l'acier XC38 dans des solutions de HCl 1M avec et sans addition de différentes concentrations en BH sont présentées dans la **figure III-6**.

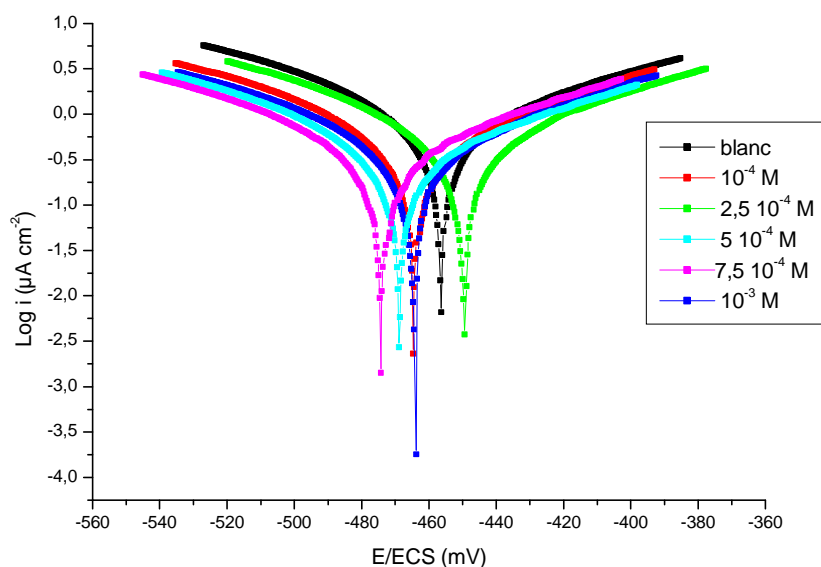


Figure III.6 : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en BH

Le **tableau III-3** regroupe les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} , R_p et b_c) obtenus à partir de droites de Tafel et des mesures de la résistance de polarisation pour l'électrode en acier XC38 dans une solution de HCl 1M sans et avec différentes concentrations en BH.

Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en BH.

| [inhibiteur] (M) | E_{corr} (mV/ECS) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | R_p ($\Omega.cm^2$) | b_c (mV.dec ⁻¹) | P_{icorr} (%) | P_{Rp} (%) |
|---------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------|
| Blanc | -454,30 | 757,00 | 21,76 | -75,90 | — | — |
| 10^{-4} | -468,30 | 477,00 | 30,23 | -78,00 | 36,98 | 28,01 |
| $2,5 \cdot 10^{-4}$ | -449,60 | 476,90 | 32,59 | -73,80 | 37,00 | 31,49 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -456,60 | 407,00 | 32,67 | -68,30 | 46,23 | 31,66 |
| $7,5 \cdot 10^{-4}$ | -468,70 | 310,70 | 37,95 | -67,30 | 58,95 | 41,18 |
| 10^{-3} | -474,00 | 440,90 | 34,27 | -87,30 | 41,75 | 34,86 |

Nous remarquons d'après la **figure III-6** et le **tableau III-3** qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont légèrement déplacées vers les valeurs anodiques. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur BH.

- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques (b_c) varient dans l'intervalle 67.3 - 87,3 mV/décade, ce qui nous permet de supposer que ces valeurs restent relativement constantes en absence et en présence de l'inhibiteur. Ceci indique que la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pur et que l'inhibiteur s'y adsorbe par simple blocage des sites actifs. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives selon le mécanisme de Volmer-Heyrovsky [103] :



- L'addition du BH au milieu chlorhydrique molaire conduit à une très légère diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente. Ceci reflète que l'inhibiteur testé ne présente pas de bonnes propriétés inhibitrices.

- L'efficacité inhibitrice ($P_{I_{corr}}$) augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 58,95 % à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M.

- De même, P_{Rp} , augmente avec la concentration et atteint une valeur optimale de 41.18 % à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M.

III-3- Etude comparative entre les trois méthodes utilisées :

A l'issue des résultats obtenus par gravimétrie, par courbe de polarisation et par la résistance de polarisation, nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les trois méthodes sont en bon accord (**figure III-7**).

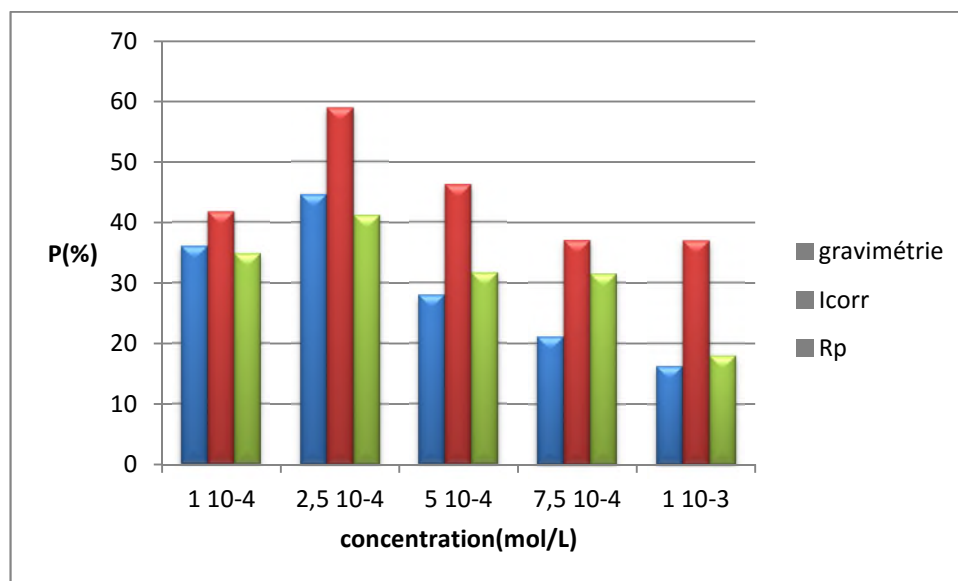


Figure III-7 : Variations de l'efficacité inhibitrice du BH en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenues par les trois méthodes d'études.

III-4- Etude synergétique :

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie. L'utilisation des halogènes a été reconnue pour la première fois par Walpert [2] en 1930, qui montre que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans H₂SO₄. De nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que Putilova [61], Hackerman [62-67], Conway [68], Kolotyркиn [69] et Schmidt [70].

L'équipe de Fouda de l'université de Mansoura (Egypt) compte diverses publications concernant l'inhibition de la corrosion par les hydrazones [104-107]. Ainsi, l'effet de synergie est abordé dans de nombreux travaux [108-112].

Concernant les études établies sur l'effet de synergie au niveau de notre laboratoire (L.C.A.E), nous citons :

- L'influence des ions (I) sur l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu H₂SO₄ 0,5M par le poly(4-vinylpyridine) [113].
- L'effet des ions (I) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) en milieu H₂SO₄ 0,5M par le rouge de méthyle [114].

Le présent travail est consacré à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du BH dans le milieu corrosif HCl 1M en présence de KI.

Nous avons réalisé toute l'étude synergétique par les deux techniques électrochimiques, à savoir les droites de Tafel et la résistance de polarisation.

III-4-1- Iodure de potassium en tant qu'inhibiteur seul :

Cette étude est réalisée en utilisant le KI seul comme inhibiteur avec différentes concentrations dans HCl 1M.

La **figure III-8** représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques après l'ajout de différentes concentrations de KI à l'acide chlorhydrique molaire.

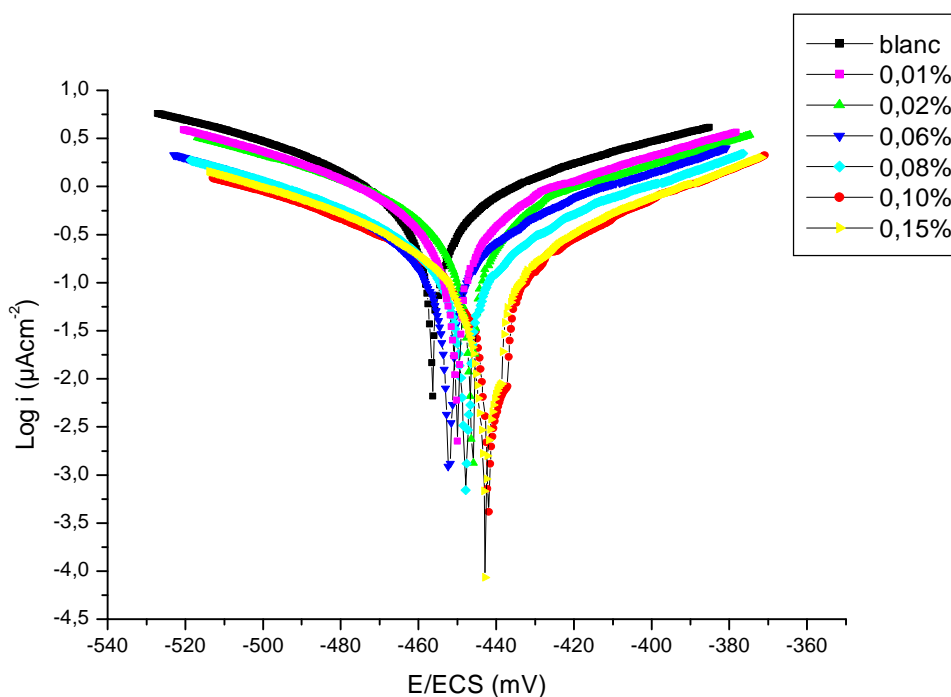


Figure III-8: courbes de polarisation après l'ajout de différentes concentrations de KI à l'acide chlorhydrique molaire

Tableau III-4 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en KI

| [KI] (%) | E_{corr} (mV/ECS) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | R_p ($\Omega.\text{cm}^2$) | b_c (mV.dec ⁻¹) | $P_{\text{icorr}}(\%)$ | $P_{\text{Rp}}(\%)$ |
|----------|-------------------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------|
| blanc | -454,30 | 757,00 | 21,76 | -75,90 | _____ | _____ |
| 0,01 | -450,40 | 525,90 | 27,910 | -79,70 | 30,52 | 22,03 |
| 0,02 | -446,60 | 435,10 | 31,89 | -80,90 | 42,52 | 31,76 |
| 0,06 | -452,30 | 313,20 | 53,13 | -82,80 | 58,62 | 59,04 |
| 0,08 | -448,00 | 261,10 | 59,99 | -81,90 | 65,50 | 63,72 |
| 0,10 | -441,10 | 96,00 | 146,40 | -77,50 | 87,31 | 80,93 |
| 0,15 | -442,60 | 174,30 | 161,50 | -78,40 | 76,97 | 86,52 |

Ces données expérimentales nous permettent de tirer quelques remarques :

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites quasi-parallèles indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- L'action du KI se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de cet inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺.

- L'ajout des inhibiteurs fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique (b_c). Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition du KI.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, confirmant ainsi le caractère mixte de ce dernier.

III-4-2- Détermination de la concentration optimale en KI :

Afin de déterminer la concentration optimale en KI pour réaliser l'étude de la synergie, nous avons utilisé la concentration de l'inhibiteur dont le taux d'inhibition est maximal c'est-à-dire ($7,5.10^{-4}$ M) avec différentes concentrations de KI (de 0,01% jusqu'à

0,15%).

La **figure III-9** représente les courbes de polarisation après l'ajout de différentes concentrations de KI à la solution corrosive ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M).

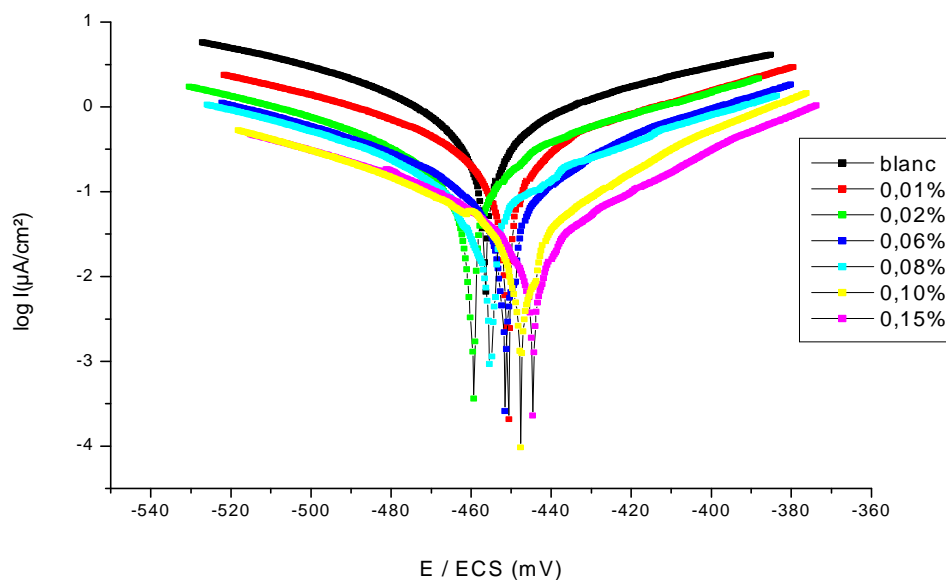


Figure III.9 : courbes de polarisation après l'ajout de différentes concentrations de KI à la solution corrosive ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M).

Nous remarquons que l'addition du KI à la solution corrosive ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M) diminue les densités de courant cathodique. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en composé ajouté à la solution HCl est élevée. Les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée dans le domaine cathodique. La décharge du proton se fait alors selon une cinétique d'activation pure.

Les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} , b_c et $P_{I_{\text{corr}}}$) issus des mesures de polarisation aux différentes concentrations du KI à la solution corrosive de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M en BH sont regroupés dans le **tableau III-5**.

Les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier (R_p), obtenues par polarisation linéaire dans la solution corrosive de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M en l'absence et en présence du KI à différentes concentrations, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice (P_{R_p}) qui en découlent, sont également reportées dans le **tableau III-5**.

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différents concentrations de KI à la solution corrosive ($7,5 \cdot 10^{-4}$ M).

| [KI] (%) | E_{corr} (mV/ECS) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | b_c (mV.dec ⁻¹) | $P_{I_{corr}}$ (%) | P_{R_p} (%) |
|-------------|------------------------|---|---|----------------------------------|--------------------|---------------|
| Blanc | -454,30 | 757,00 | 21,76 | -75,90 | — | — |
| 0,01 | -451,10 | 305,80 | 37,20 | -80,90 | 59,60 | 41,50 |
| 0,02 | -460,00 | 233,60 | 58,57 | -78,60 | 69,14 | 62,84 |
| 0,06 | -451,30 | 161,30 | 116,00 | -74,50 | 78,69 | 81,24 |
| 0,08 | -455,30 | 85,49 | 163,40 | -76,70 | 88,70 | 86,68 |
| 0,10 | -447,70 | 26,76 | 230,80 | -80,60 | 96,46 | 90,57 |
| 0,15 | -444,40 | 24,05 | 274,70 | -73,70 | 96,82 | 92,07 |

L'analyse du **tableau III-5** nous permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette diminution du courant de corrosion et d'une augmentation de la résistance de polarisation. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le BH et les ions Γ . Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 0.15% ($P_{I_{corr}} = 96,82\%$ et $P_{R_p} = 92,07\%$).

Par conséquent, nous utiliserons par la suite la concentration de 0.15% en KI pour réaliser l'étude de l'effet de synergie entre le BH et Γ

III-4-3- Effet de synergie entre le benzophenone hydrazone et les ions Γ :

Cette étude est réalisée à différentes concentrations en BH (de 10^{-4} à 10^{-3} M) avec addition de 0,15% de KI.

La **figure III-10** illustre les courbes de polarisation en milieu HCl 1M après l'ajout de 0,15% KI aux différentes concentrations de BH.

Pour mieux éclaircir les résultats, nous avons reporté les valeurs propres aux paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de polarisation et des mesures de

la résistance de polarisation dans le **tableau III-6**.

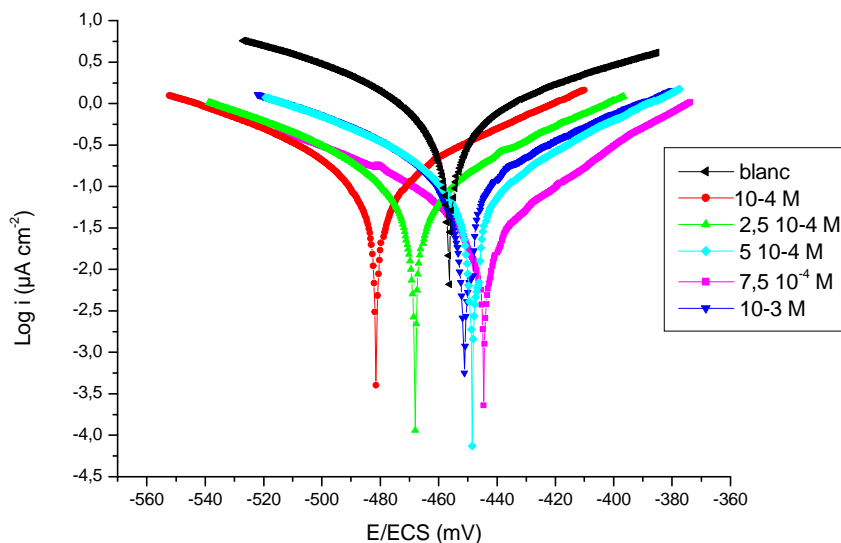


Figure III-10 : courbes de polarisation après l'ajout de 0,15% KI aux différentes concentrations du BH.

Tableau III-6 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de 0,15% KI aux différentes concentrations en BH

| [inhibiteur] (M) | E_{corr} (mV/ECS) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | R_p ($\Omega.\text{cm}^2$) | b_c (mV.dec ⁻¹) | $P_{\text{icorr}}(\%)$ | $P_{R_p}(\%)$ |
|---------------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------|
| Blanc | -454,30 | 757,00 | 21,70 | -75,90 | — | — |
| 10^{-4} | -451,00 | 104,40 | 82,86 | -89,50 | 72,50 | 73,73 |
| $2,5 \cdot 10^{-4}$ | -471,40 | 24,05 | 91,40 | -78,70 | 77,23 | 76,19 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -468,20 | 141,60 | 116,70 | -81,30 | 81,29 | 81,07 |
| $7,5 \cdot 10^{-4}$ | -444,40 | 172,30 | 274,70 | -73,70 | 96,82 | 92,07 |
| 10^{-3} | -481,40 | 208,10 | 115,00 | -78,00 | 86,20 | 81,35 |

L'analyse du **tableau III-6** et des courbes de polarisation précédemment obtenues (**figure III-10**) nous permet de constater qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les courbes de polarisation cathodiques dans le milieu agressif se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- L'ajout du produit organique testé en présence du KI ne change pas beaucoup la valeur de la pente de Tafel (b_c). Ce résultat laisse suggérer que le mécanisme de réduction du proton (l'étape la plus lente) n'est pas modifié par l'ajout du BH.

Donc le processus et le mécanisme d'inhibition implique une réaction simple bloquant les sites actifs sans modifier le mécanisme [116].

- L'addition du BH au milieu acide HCl 1M en présence du KI 0.15% conduit à une diminution importante des densités de courant cathodique. Cette dernière atteint toutefois une valeur limite dès la concentration $7,5 \cdot 10^{-4}$ M en inhibiteur. En revanche, les efficacités inhibitrices ($P_{I_{corr}}$ et P_{Rp}) augmentent avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur et atteignent respectivement 96,82% et 92,07%. Ces dernières sont nettement plus grandes que celles du BH seul.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration du BH, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur.

- Dans le domaine anodique, l'action conjointe du BH et KI se traduit par une diminution significative des courants.

- Enfin, nous remarquons que les valeurs de la résistance de polarisation R_p , pour les différentes concentrations en BH avec l'ajout du KI, augmentent lorsque la concentration en inhibiteur croît. Par ailleurs, les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées à partir des valeurs de R_p sont en très bon accord avec celles déterminées à partir du courant de corrosion.

III-4-4- Comparaison entre les efficacités inhibitrices et l'effet de synergie

Afin de bien illustrer le rôle de synergie, c'est à dire l'effet des ions iodures sur la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du BH, nous avons effectué cette comparaison entre les efficacités inhibitrices ($P_{I_{corr}}$ et P_{Rp}) avec respectivement BH seul et BH+KI par le biais d'histogrammes (**figures III-11** et **III-12**). Ces résultats sont également résumés dans le **tableau III-7**.

Tableau III-7 : : Efficacités inhibitrices de l'acier dans HCl 1M en présence du BH seul à différentes concentrations et en combinaison avec KI 0,15 %.

| Concentration (mol/L) | $P_{I_{corr}}$ (%) | | P_{Rp} (%) | |
|--------------------------|--------------------|---------|--------------|---------|
| | Avec KI | Sans KI | Avec KI | Sans KI |
| 10^{-4} | 72,50 | 36,98 | 73,73 | 28,01 |
| $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 77,23 | 37,00 | 76,19 | 31,49 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 81,29 | 46,23 | 81,07 | 31,66 |
| $7,5 \cdot 10^{-4}$ | 96,82 | 58,95 | 92,07 | 41,18 |
| 10^{-3} | 86,20 | 41,75 | 81,35 | 34,86 |

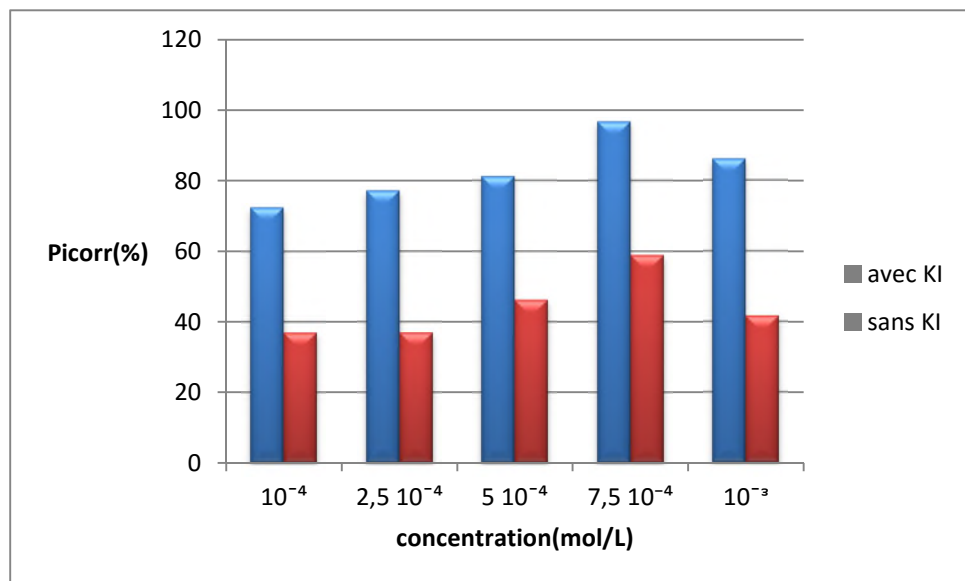


Figure III-11 : Comparaison entre les efficacités inhibitrices $P_{I_{corr}}$ entre BH seul et BH+0,15% KI

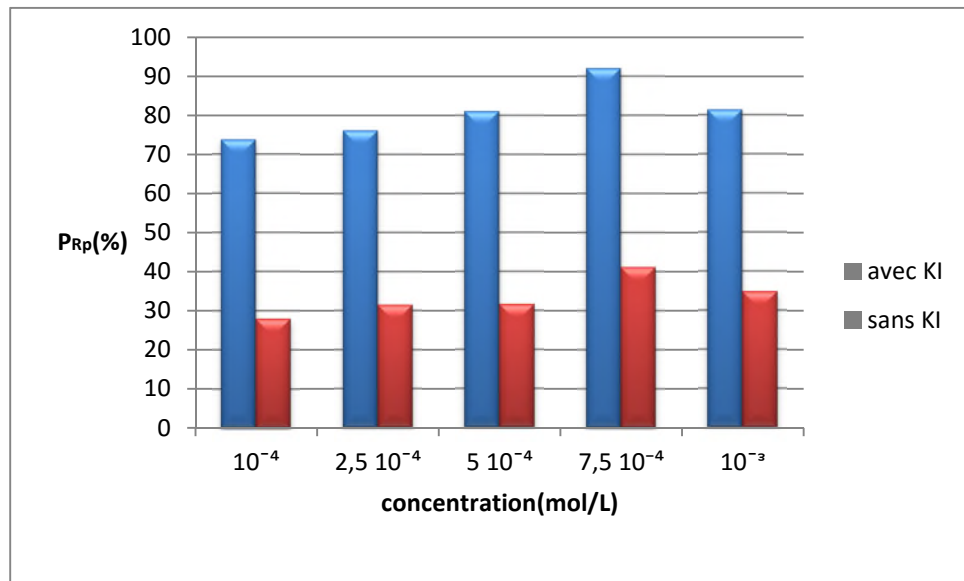


Figure III-12 : comparaison entre les efficacités inhibitrices R_p entre BH seul et BH+ 0,15%KI

D'après ces histogrammes(**figures III-11** et **III-12**) et le **tableau III-7** . On peut voir clairement que la présence de KI dans la solution contenant (HCl+ BH) influe considérablement sur les efficacités inhibitrices ($P_{i_{corr}}$ et P_{Rp}).

Par exemple, pour une concentration $7,5 \cdot 10^{-4}M$, nous avons un taux d'efficacité inhibitrice $P_{i_{corr}}$ de 58,95% alors que à la présence de l'ion iodure nous avons 96,82% . Meme chose pour P_{Rp} nous avons un pourcentage de 92,07% à la présence de KI tandis que en absence de ce dernier nous avons 41,18%.

Ceci, montre l'existence d'un effet bénéfique de synergie entre BH et le KI.

III-4-5- Paramètre de synergie

Le paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations en BH dans HCl 1M est déterminé à partir de la relation proposée par Aramaki et Hackerman [117] (**équation III**).

$$S_P = \frac{1-P_{1+2}}{1-P'_{1+2}} \quad \text{(Equation III)}$$

$$\text{Avec : } P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 * P_2)$$

Où : P_1 est l'efficacité inhibitrice des anions, P_2 celle des cations et P'_{1+2} est celle des

cations en combinaison avec les anions déterminée expérimentalement.

Tableau III-8 : Paramètres de synergie pour différentes concentrations du BH.

| Concentration du BH (mol/L) | Parametre de synergie S_p |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 10^{-4} | 0,5 |
| $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,63 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,66 |
| $7,5 \cdot 10^{-4}$ | 2,97 |
| 10^{-3} | 0,97 |

Les valeurs de S_p sont données dans le **tableau III-8**. Nous remarquons qu'il y a des valeurs inférieures à l'unité et une valeurs supérieures à l'unité (à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M). Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange (BH + KI) est due uniquement à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer S_p nous avons utilisé les valeurs de $E\%$ tirées à partir des courbes de polarisation. A titre indicatif, la valeur de E_1 est égale à 76,97% pour une concentration de KI égale à 0,15 %. Par ailleurs, il est important de souligner qu'Aramaki [127] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Si $S_p < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive. Si par contre $S_p > 1$, une adsorption coopérative se produit. Dans cette étude les valeurs inférieures à 1 (pour les concentrations 10^{-4} ; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3}) montrent qu'on est en présence d'une adsorption compétitive par contre pour la concentration $7,5 \cdot 10^{-4}$ M la valeur de S_p est supérieure à donc on est en présence d'une adsorption coopérative cela explique la grande efficacité inhibitrice pour $7,5 \cdot 10^{-4}$ M.

III-5- Conclusion :

Dans le présent travail, nous avons réalisé l'étude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de l'acier XC38 en milieu HCl 1M par le BH, notamment l'effet de synergie entre le BH et I a été abordé. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'efficacité inhibitrice du BH augmente avec l'augmentation de la

Chapitre III : Résultats et discussions

concentration pour atteindre une valeur maximale de 36.51% à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M (mesure gravimétriques).

- Concernant les mesures électrochimiques, les valeurs maximales sont obtenues à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M et sont de l'ordre de ($P_{I_{corr}} = 58,95\%$) et ($P_{Rp} = 41,18\%$).
- L'analyse des courbes de polarisation montre que le BH est un inhibiteur mixte.
- La combinaison du BH avec KI augmente l'efficacité inhibitrice, à savoir ($P_{I_{corr}} = 96,82\%$) et ($P_{Rp} = 92,07\%$).
- L'étude de polarisation a montré que l'ajout du BH en combinaison avec KI ne change pas le mécanisme de décharge des protons H^+ .

Les résultats trouvés par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques sont en bon accord.

Conclusion générale :

Nous avons réalisé une étude sur l'évaluation du pouvoir inhibiteur du benzophenone hydrazone (BH) sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaires (les courbes de polarisation et la résistance de polarisation).

Le travail mené sur le BH a révélé que cet inhibiteur ne présente pas de bonnes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Cette efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 44,63% à $7,5 \cdot 10^{-4}$ M (gravimétrie). Le temps d'immersion est un autre paramètre qui peut notamment influencer sur son activité inhibitrice.

L'étude électrochimique nous a montré que les valeurs de potentiel de corrosion sont légèrement déplacées vers les valeurs anodiques ce qui nous confirme que le BH est un inhibiteur mixte.

Les courbes de polarisation cathodiques se sont présentées sous formes de droites quasi-parallèles, ainsi que pour les valeurs des pentes de Tafel cathodiques sont relativement constantes en absence et en présence du BH, ce qui indique que la réduction se fait selon un mécanisme d'activation pur et que l'inhibiteur s'y adsorbe par simple blocage des sites actifs.

L'ajout du KI à des concentrations croissantes de l'inhibiteur a entraîné une diminution des courants cathodiques et anodiques ce qui montre que l'addition du KI réduit la dissolution anodique du fer et retarde la décharge des ions H^+ , cette diminution des courants est accompagnée par une augmentation des efficacités inhibitrices pour atteindre une valeur maximale à une concentration de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M ($P_{I_{corr}}=96,82\%$ et $P_{R_p}=92,07\%$) donc l'effet de synergie de l'ion I⁻ joue un rôle important et bénéfique dans l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38, cet effet est présenté soit par une adsorption compétitive ou une adsorption coopérative.

Enfin il est intéressant que cette étude soit poursuivie en examinant entre autres :

- L'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs par le même composé.
- L'état des surface métalliques en faisant appel par exemples aux techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal à savoir la spectroscopie des photoélectrons XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) et au Microscopie Electronique à balayage MEB .

Références bibliographiques :

- [1] D.Landolt,Corrosion et Chimie de Surfaces de Métaux, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Alden Press. Oxford (1993).
- [2] R.M. Latanision, Mater. Perform., 26, 9 (1987).[3] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs,(1969).
- [4] K . Rouibah. Mémoire de magistère "Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle" : (2003).
- [5] D. Landolt. Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12. Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [6] J.J.Lamoureux, Précis de corrosion, édition Beau chemin, Canada (1994).
- [7] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 4, 611 (1948).
- [8] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [9] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [10] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79 (1965).
- [11] E.W. Flick, Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide (2nd Edition), Noyes NP (1993).
- [12] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, vol 53,pp.491-498, 1995
- [13] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized, Korz., 29, 231 (1986).

Références bibliographiques :

- [14] S.L. Granese, B.M. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, 2733 (1987).
- [15] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Corros. Sci., 52, 198 (2010).
- [16] V. Likhanova, A. Dominguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, Corros. Sci., (In press), (2010).
- [17] E. Machnikova, H. Whitmire, N. Hackerman, Electrochim. Acta., 53, 6024 (2008).
- [18] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [19] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Electrochim. Acta., 54, 1881 (2009).
- [20] N. Hackerman, R.M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [21] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, Bri. Corros. J., 5, 270 (1970).
- [22] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, J. Electrochem. Soc. India, 32, 47 (1983).
- [23] A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, Corros. Sci., 52, 1684 (2010).
- [24] S.A. Umoren, O. Ogbobe, I.O. Igwe, E.E. Ebenso, Corros. Sci., 50, 1998 (2008).
- [25] K. Stanly Jacob, G. Parameswaran, Corros. Sci., 52, 224 (2010).
- [26] M. Mahdavian, S. Ashhari, Electrochim. Acta., 55, 1720 (2010).
- [27] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par méthodes électrochimiques » INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15-24.
- [28] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111, 736 (1965).

Références bibliographiques :

- [29] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [30] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147 (1962).
- [31] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981)
- [32] T. Murakawa, N. Hackerman, Corros. Sci., 4, 387 (1964).
- [33] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J., 5, 270 (1970).
- [34] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Brunoro, Corros. Sci., 33, 1135 (1992).
- [35] J. Uhrea, K. Aramaki, J. Electrochem. Soc., 138, 3245 (1991).
- [36] J. O'M. Bockris, B. Yang, J. Electrochem. Soc., 138, 2237 (1991).
- [37] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corrosion, 48, 10 (1992).
- [38] S. El Hajjaji, A. Lgamri, D. Aziane, A. Guenbour, E.M. Essassi, M. Akssira, A. Ben Bachir. Progress in Organic Coating, 38, 207 (2000).
- [39] G. Lewis, Corros. Sci., 22, 579 (1982).
- [40] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, Ind. J. Technol., 31, 519 (1993).
- [41] A.B. Tadros, B.A. Abdenaby, J. Electroanal. Chem., 246, 433 (1988).
- [42] R.J. Chin, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 118, 545 (1971).
- [43] R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, J. Appl. Electrochem., 22, 383 (1972).
- [44] N. Elkadar, K. Nobe, Corrosion, 32, 128 (1976).
- [45] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci., 40, 391 (1998).
- [46] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, Corros. Sci., 41, 789 (1999).
- [47] G. Xue, J. Ding, Appl. Surf. Sci., 40, 327 (1990).
- [48] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci., 20, 88 (1978).
- [49] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, J. Electrochem. Soc., 136, 58 (1989).

Références bibliographiques :

- [50] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.* 95, 7380 (1991).
- [51] R. Walker, *Corrosion*, 31, 97 (1975).
- [52] A. Lgamri Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).
- [53] D. C. Zoicher, *Mater. Perform.*, 15, 33 (1976).
- [54] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [55] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, 20, 407 (1968).
- [56] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Eletrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968).
- [57] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [58] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 11 (1987).
- [59] K.J. Kretchner, C.H. Hammann, B. Fassbinder, *Electroanal. And Interf. Chem.*, 60, 231 (1975).
- [60] C. Grabrielli, M. Keddani, *Electrochimica. Acta.*, **19** (1974) 355.
- [61] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*. Pergamon Press, New York (1960).
- [62] N. Hackerman, T. Murakawa, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
- [63] N. Hackerman, G. M. Schmid, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 243 (1962).
- [64] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annand, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [65] N. Hackerman, E.S. Snively, J.S. Payen, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 677 (1966).
- [66] N. Hackerman, H. Kaesche, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 191 (1958).
- [67] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).

Références bibliographiques :

- [68] B.E. Conway, Transactions of the symposium on Electrode Process. John Wiley, New York (1961).
- [69] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [70] M. Schmid, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 243 (1962).
- [71] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, *Electrochim. Acta*, 44, 533 (1998).
- [72] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *Corros. Sci.*, 52, 1777 (2010).
- [73] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, *Corros. Sci.*, (Accepted) (2010).
- [74] D. Asefi, M. Arami, N. Mahmoodi, *Corros. Sci.*, 52, 794 (2010).
- [75] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, *Corros. Sci.*, 52, 1167 (2010).
- [76] S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, V. Periasamy, G. Karthikeyan. *Corros. Sci.*, 43, 1345 (2001).
- [77] D. Demadis, D. Katarachia, M. Koutmos, *Inorg. Chem. Communi.*, 8, 254 (2005)
- [78] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.
- [79] F. Smith, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 41.
- [80] M. Amir and K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, 39 (2004) 535.
- [81] J. A. Bladin, *Ber.*, 18 (1885) 1544.
- [82] F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1 (2006).
- [83] K.T. Potts, *Chemical Reviews.*, (1961) 61.
- [84] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [85] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [86] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **3** (1982) 307.

Références bibliographiques :

- [87] M. Neelima, A. P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **22** (1983) 79.
- [88] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [89] L. Larabi, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen (2004), Algérie.
- [90] O. Benali, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2007), Algérie.
- [91] H. Harek-Rouabhi, Thèse de doctorat, Université de tlemcen (2010), Algérie.
- [92] H.B. Ouici, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2013), Algérie.
- [93] S. Merah, Mémoire de magister, Université de Tlemcen,(2007), Algérie.
- [94] I. Ichchou, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2011), Algérie.
- [95] A. Khenadeki, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2013), Algérie.
- [96] T. Attar, Mémoire d'ingénieur d'état, Université de Tlemcen (2006), Algérie.
- [97] F. Beldjilali, Mémoire d'ingénieur d'état, Université de Tlemcen (2006), Algérie.
- [98] A. Reguig, Thèse de doctorat, , Université de Tlemcen (2013), Algérie.
- [99] Y. Benmansour-Baba Haamed, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2015), Algérie.
- [100] A. Reguig, M.M. Mostafa, L. Larabi, Y. Harek. *Journal of Applied Sciences*, 8 (18) :3191-3198, 2008.
- [101] Y. Baba Hamed, T. Attar, Y. Harek, H. Merzouk, L. Larabi. *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A*, May 2014 – July 2014; Vol.4, No.3; 1952-1959.
- [103] I.A. Ammar, S. Darwish. *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967).
- [104] A. S. Fouda, M. M. Gouda, and S. I. Abd El-Rahman. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000, Vol. 21, No. 11. 1085-1089. 2-Hydroxyacetophenone-aroyle Hydrazone Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper Dissolution in Nitric Acid Solution
- [105] A.S. Fouda, H. A. Mostafa, S. E. Ghazy and S. A. El- Farah. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 182- 194. Use of Hydrazone Derivates as Inhibitors for the Corrosion of Nickel in Hydrochloric Acid Solution

Références bibliographiques :

[106] A. S. Fouda¹, M. Abdallah² and Z. El-Badrawy. African Journal of Pure and Applied Chemistry Vol. 5(8), pp. 224-236, August 2011. Some hydrazone derivatives as corrosion inhibitors for iron in 3.5% H₃PO₄ solution

[107] A. S. Foudaa, M. Abdallahb, and M. Medhat. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2012, Vol. 48, No. 4, pp. 477–486.. Some Schiff Base Compounds as Inhibitors for Corrosion of Carbon Steel in Acidic Media

[108] A. S. Fouda, G. E. Badr, and M. N. El-Haddad, Journal of the Korean Chemical Society 2008, Vol. 52, No. 2. 124-132. The Inhibition of C-steel Corrosion in H₃PO₄ Solution by Some Furfural Hydrazone Derivatives

[109] M.Abdallah , Basim H. Asghar, I. Zaafarany, and A.S.Fouda, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 282 – 304

[110] M. Abdallah, M. Al- Agez and A.S. Fouda, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 336 – 352. Phenylhydrazone Derivatives as Corrosion Inhibitors for -a- Brass in Hydrochloric Acid Solutions

[111] M. Abdallah, I. Zaafarany, A.S. Fouda, and D. Abd El-Kader, JMEPEG (2012) 21:995–1002. Inhibition of Zinc Corrosion by Some Benzaldehyde Derivatives in HCl Solution.

[112] A.S. Fouda, H. A. Mostafa, S. E. Ghazy and S. A. El- Farah, Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 182- 194. Use of Hydrazone Derivates as Inhibitors for the Corrosion of Nickel in Hydrochloric Acid Solution.

[113] Lahcène Larabi, Yahia Harek, Portugaliae Electrochimica Acta 22 (2004) 227-247.

[115] Merah, S., Larabi, L., Benali, O., Harek, Y., 2008. Synergistic effect of methyl red dye and potassium iodide on inhibition of corrosion of carbon steel in 0.5M H₂SO₄. Pig. Res. Tech. 37 (5), 291–298.

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

[117] K. Aramaki, *Corros. Sci.* 44 (2002) 871.

Résumé

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés. Du fait de leur agressivité, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du Benzophénone Hydrazone (BH) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M.

Les études gravimétriques et électrochimiques montrent que l'addition du BH au milieu induit une légère diminution de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. D'autres paramètres peuvent influencer son activité inhibitrice comme le temps d'immersion. . L'ajout d'ions métalliques tel que l'ion iodure améliore l'efficacité inhibitrice BH.

Summary

Acid solutions are widely used in the industry, the main fields of application are stripping or cleaning with acid, the stimulation of oil wells and the elimination of localized deposits. Because of their aggressiveness, the use of corrosion inhibitors became indispensable to limit the attack of metallic materials.

The objective of this work is to study the effect of Benzophenone Hydrazone (BH) on the corrosion inhibition of steel XC38 in environment 1 M HCl.

Electrochemical and gravimetric studies showed that the addition of the HB in the Middle induced a slight decrease in the rate of corrosion of steel in mid 1 M HCl. Other parameters may influence his inhibiting activity as immersion time. . The addition of metal ions such as the iodide ion improves inhibitory efficiency BH.

ملخص

حمض حلول تستخدم على نطاق واسع في الصناعة، و من اهم ميادين تطبيقها التخليل أو التنظيف الحمضي والحث على آبار النفط والقضاء على الرواسب. و بسبب اضرار الاحماض أصبح استخدام مثبطات التآكل إجباريا للحد من الهجوم الذي يقع على المواد المعدنية.

والهدف من هذا العمل دراسة تأثير بنزوفينون هيدرازون (BH) في تثبيط التآكل الصلب XC38 في وسط 1 M HCl. دراسات قياس الجاذبية الكهروكيميائية أظهرت أن إضافته الى الوسط يؤدي الى انخفاض طفيف في سرعة تآكل صلب. عوامل أخرى قد تؤثر على نشاطه المثبط كوقت الغمر. . إضافة أيونات المعادن مثل أيون يوديد يحسن الكفاءة المثبطة ل BH .