



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

M^r

GAFOUR Kheir-eddine

Sur le thème

Synthèse d'un nouveau copolymère et application à la lutte contre la corrosion

Soutenu publiquement le ...08...octobre...2020.....à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOURAS Brahim	MCA	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} BENHACHEM Fatima-Zahra	MCB	CUM-Maghnia	Encadrante
Mr BENABADJI Ismat	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr TAYEB Hocine	MCB	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur Medjahed Kouider.

Je tiens particulièrement à remercier Allah le tout puissant, ce mémoire N'aurait jamais été réalisé sans sa bénédiction.

J'adresse mes remerciements à mon encadrante Mme BENHACHEM FATIMA-Zahra, pour son aide consistante, ses conseils judicieux, et pour ses remarques objectives.

Je remercie les membres du jury, Mr I.BENABADJI et Mr T.HOCINE de l'université de Tlemcen d'avoir examiner et juger ce travail sans oublier le président de jury, Mr B. BOURAS pour sa participation.

Je profite de cette opportunité pour exprimer mon gratitude à tous les enseignants qui ont contribué par leurs collaborations, disponibilités et sympathies, à notre formation. J'exprime ma reconnaissance à tous les doctorants avec qui j'ai pu bénéficier de leurs aides. Je tiens à remercier ma famille de m'avoir soutenu, je ne serai jamais assez reconnaissant envers mes parents qui ont toujours tout mis en œuvre pour qu'on s'épanouisse dans tous ce qu'on entreprend.

Enfin, je tiens à remercier toute personne qui m'a aidée de près ou de loin durant mon travail et en particulier tous mes collègues de la promotion 2020.

Dédicaces

Ce mémoire est dédié à :

Mes parents,

Ma famille,

Mes ami(e)s,

Tous ceux qui m'aiment et qu'on aime.

Liste des tableaux

Tableau II-1: Composition massique de l'acier XC 38.....	27
Tableau II-2 : Paramètres électrochimiques de l'électrode de travail immergée dans différents environnements électrolytiques à 25°C.	31
Tableau II-3: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.....	35
Tableau II-4: résultats utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption.	36
Tableau II-5: Les valeur de coefficient R^2 des modèles d'adsorption de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.....	38

Liste des figures

Figure I.1: Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal.....	6
Figure I.2: Principe de corrosion par piqûres.....	7
Figure I.3: Principe de corrosion intergranulaire.	7
Figure I.4: Classification des inhibiteurs.....	12
Figure I.5: Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution avec inhibiteur anodique (a) versus sans inhibiteur (b).	12
Figure I.6: Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et de leur mécanisme d'action.	13
Figure I.7: Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b).	14
Figure I.8: L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.....	15
Figure I.9: Diagramme de polarisation potentiostatique théorique: comportement électrochimique d'un métal sur une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b).	16

Figure I.10: Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique: action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Où I_{inh} représente les molécules inhibitrices.....	16
Figure I.11: Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure.	24
Figure I.12: Détermination graphique de la résistance de polarisation.....	25
Figure I.13: Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.	25
Figure II.1: Les étapes de polissage.....	27
Figure II.2: Structure de copolymère AM-MMA.	28
Figure II.3 : Influence du temps sur la stabilité du potentiel de corrosion.	30
Figure II.4 : courbes de polarisation cathodique et anodique de l'électrode de travail immergée dans différents environnements électrolytiques à 25°C.	31
Figure II.5 : diagramme de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur à 25°C.	33
Figure II.6: Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.....	34
Figure II.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.	36
Figure II.8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.	37
Figure II.9: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.	37

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION

I.1. Corrosion	3
I.1.1 définition de la corrosion.....	3
I.1.2. Types de la corrosion	3
I.1.2.1. Corrosion chimique	3
I.1.2.2. Corrosion électrochimique.....	3
I.1.2.3. Corrosion biologique	3
I.1.3. Réactions de corrosion	4
I.1.4. Morphologie de la corrosion	4
I.1.4.1. Corrosion uniforme.....	5
I.1.4.2. Corrosion localisée	5
I.1.4.3. Corrosion galvanique.....	5
I.1.4.4. Corrosion caverneuse.....	6
I.1.4.5. Corrosion par piqûre	6
I.1.4.6. Corrosion intergranulaire.....	6
I.1.4.7. Corrosion sélective	7
I.1.4.8. Corrosion érosion	7
I.1.4.9. Corrosion sous contrainte	7
I.1.5. Les facteurs de la corrosion.....	7
I.1.6. Protection contre la corrosion	8
I.1.6.1. Protection par un revêtement	9
I.1.6.2. Emploi d'alliage passivable	9
I.1.6.3. Protection par inhibition	9
I.2. Les inhibiteurs de corrosion	9

I.2.1. Généralité	9
I.2.2. Définition	10
I.2.3. Propriétés.....	10
I.2.4. Classification des inhibiteurs	11
I.2.4.1. Inhibiteurs inorganiques	11
I.2.4.2. Inhibiteur organique.....	15
I.3. Adsorption	18
I.3.1. Généralité	18
I.3.2. Inhibition de la corrosion en milieu acide	18
I.3.3. Type d'adsorption	19
I.3.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)	19
I.3.3.2. Adsorption physique.....	19
I.3.4. Isothermes d'adsorption	20
I.3.4.1. Isotherme de Langmuir.....	20
I.3.4.2. Isotherme de Temkin	21
I.3.4.3. Isotherme de Frumkin.....	21
I.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	21
I.4.1. La méthode gravimétrique	21
I.4.1.1. Avantages et inconvénients de la méthode pondérale	22
I.4.2. Les méthodes électrochimiques	22
I.4.2.1. Méthodes stationnaires	23
I.4.2.2. Méthodes transitoires	26
 Chapitre II : PROCEDURES EXPERIMENTALES	
II.1. Matériau, milieu d'étude et inhibiteur	27
II.1.1. Matériau	27
II.1.1.1. Préparation de l'échantillon de l'acier.....	27
II.1.2. Milieu d'étude	28

II.1.3. Inhibiteur.....	28
II.1.3.1. Produits utilisés	28
II.1.3.2. Préparation de copolymère.....	29
II.2. Résultats et discussions	29
II.2.1. Etude électrochimique	29
II.2.1.1. Etude en fonction de la concentration de l'inhibiteur	30
II.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
II.2.1.3. Isothermes d'adsorption	35
Conclusion générale	40
Références bibliographiques.....	41

***INTRODUCTION
GENERALE***

La corrosion des matériaux métalliques et alliages est un phénomène naturel qui sert chaque année à des pertes matérielles considérables, ce phénomène est un gros problème pour l'industrie (perte de production) et la société. La corrosion peut entraîner des graves dommages irréversibles à l'environnement et aussi des pertes humaines puisqu'elle est susceptible de causer des maladies (pollution, contamination,..).

On estime que la corrosion détruit environ 150 millions de tonnes d'acier chaque année ou encore 5 tonnes/seconde, ce qui représente un quart de la production annuelle mondiale [4]. Cela oblige les industries à rechercher de nombreuses façons de prolonger la durée de vie de ce métal.

En matière de protection, on peut citer plusieurs solutions et procédures utilisées pour la résolution de ce problème de corrosion, tel que :

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

Dans ce travail, on s'intéresse à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui constituent un moyen indispensable pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique ajouté en faible quantité au milieu en raison de diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être utilisé soit pour une protection permanente de la pièce, soit pour une protection provisoire (particulièrement quand la pièce est sensible à la corrosion) [5].

L'étude de la corrosion de l'acier est une question théorique, et préoccupation pratique, et en tant que tel a reçu un montant des intérêts. Les Solutions acides, largement utilisées dans l'industrie, le nettoyage acide, le détartrage acide, le décapage acide et puits d'huile acidifiants, nécessitent l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pour limiter leur attaque par corrosion sur les matériaux.

Le choix d'un inhibiteur en accord dépend de la nature de l'acide, de la température, de sa concentration, de la présence de substances soient organiques ou inorganiques dissoutes et particulièrement du type de matériau métallique qui est exposé à l'action de la solution acide. Généralement, l'acide chlorhydrique est considéré parmi les acides les plus fréquemment utilisés et commercialement disponibles, ainsi que l'acide sulfurique.

Plusieurs travaux [38-39] ont été consacrés à l'étude de l'effet des inhibiteurs macromoléculaires sur les matériaux métalliques dans la solution d'acide sulfurique et chlorhydrique telle que le polyvinylpyrrolidone, le polyéthylèneimine et des polyvinylimidazoles a été largement adoptée. Dans ce présent travail, on s'intéresse à l'étude de l'efficacité d'un nouveau copolymère qui combine entre l'acrylamide (AM) et le méthacrylate de méthyle (MMA) que l'on utilise dans l'inhibition de la corrosion des métaux.

Dans le premier chapitre, on fait une rappelle bibliographique sur la corrosion des métaux ainsi que les méthodes utilisées pour l'inhibition de ce phénomène.

Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale avec les résultats et leurs discussions.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LA CORROSION

I.1. Corrosion

I.1.1. définition de la corrosion

La corrosion est définie de différentes manières, mais l'interprétation habituelle du terme est « une attaque d'un matériau métallique par réaction avec son environnement ». Le concept de la corrosion peut également être utilisé dans un sens plus large, où cela inclut les attaques contre les matériaux non métalliques [1].

I.1.2. Types de la corrosion

Il existe trois types de la corrosion :

I.1.2.1. Corrosion chimique

Elle résulte de la réaction chimique à des températures élevées [12] entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Elle est influencée par les agents atmosphériques (oxygène, anhydride sulfureux, humidité anhydride carbonique et d'autres produits provenant de l'industrie) [2]. Elle exclut le passage d'un courant électrique [3].

I.1.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est sûrement l'oxydation d'un métal dans la structure par des ions ou des oxydes. Elle se produit par des transferts numériques entre un acier ou un électrolyte en réponse au contact avec celui-ci (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un agent abaisseur ; H_2O , H_2 ... Sans lui, la consommation concernant le métal (réaction anodique) ne peut avoir lieu. Dans la corrosion électrochimique, les réactions cathodique et anodique sont inséparables. Elles se produisent simultanément. La désintégration électrochimique se produit : 1. corrosion égale ; 2. corrosion localisée ; 3. corrosion par piqûres ; 4. corrosion en caverne ; 5. corrosion inter-granulaire ; 6. corrosion par force ; 7. corrosion par douleur ; 8. corrosion sélective ; 9. consommation atmosphérique [5].

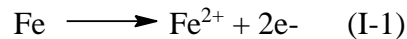
I.1.2.3. Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [6].

I.1.3. Réactions de corrosion

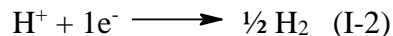
Les principales réactions de corrosion de l'acier sont les réactions de corrosion du fer dans des milieux agressifs. Elles sont dues à des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement.

A l'anode, l'acier se dissout selon la réaction suivante :

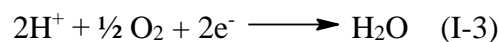


Lorsque le fer se corrode, le contrôle cathodique s'effectue, c'est-à-dire la vitesse est contrôlée généralement par la réaction cathodique, qui est en principe beaucoup plus lente [43].

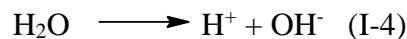
La réaction cathodique est décrite de la manière suivante :



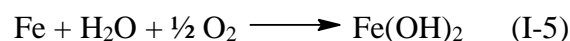
Dans les acide, cette réaction est rapide, au contraire des milieux alcalins dont elle est lente. L'oxygène dissous peut accélérer la réaction cathodique comme suite :



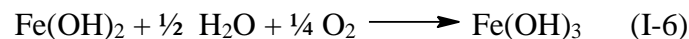
Les équations (I-1) et (I-3) font intervenir la réaction:



On obtient l'équation :



Qui se transforme en rouille en présence d'oxygène suffisant:



Le HCl acidifie l'environnement anodique, accélérant encore le processus de corrosion.

I.1.4. Morphologie de la corrosion

En fonction de l'aspect du métal corrodé, on peut citer différentes formes de corrosion :

- La corrosion uniforme

- La corrosion localisée
- La corrosion galvanique
- La corrosion caverneuse
- La corrosion par piqûre
- La corrosion intergranulaire
- La corrosion sélective
- La corrosion érosion
- La corrosion sous contrainte

I.1.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal (**figure I.1.a**) [7].

I.1.4.2. Corrosion localisée

C'est un phénomène où certaines parties de la surface du métal se corrodent plus que d'autres grâce à l'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement (**figure I.1.b**) [3].

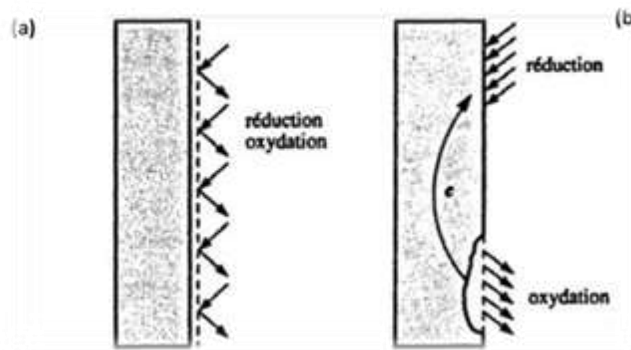


Figure I.1: Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal.

I.1.4.3. Corrosion galvanique

Dans ce cas il y'a la formation d'une pile électrochimique lors du contact entre deux matériaux métalliques différents ou alliages dans un milieu corrosif conducteur. La dégradation du métal le moins noble s'intensifie [8].

I.1.4.4. Corrosion caverneuse

Aussi appelée corrosion par crevasse, il s'agit d'une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [9].

I.1.4.5. Corrosion par piqûre

Elle concerne les métaux ou alliages protégés par un film passif (film d'oxyde mince) et se produit en présence de certains ions spécifiques, notamment le chlorure [10]. La corrosion par piqûre est caractérisée par une attaque fortement localisée.

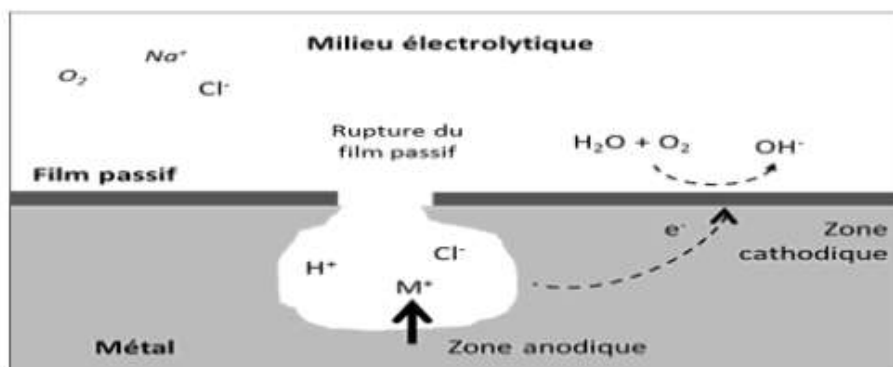


Figure I.2: Principe de corrosion par piqûres.

I.1.4.6. Corrosion intergranulaire

Elle correspond à une attaque sélective aux joints de grains, Souvent il y'a une précipitation lors d'un traitement thermique [8].

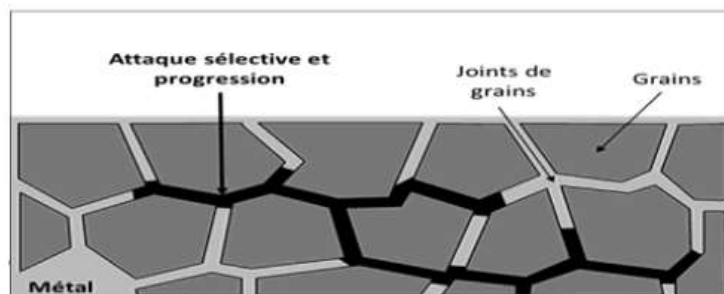


Figure I.3: Principe de corrosion intergranulaire.

I.1.4.7. Corrosion sélective

C'est le résultat du fait qu'un composant de l'alliage est s'oxydé conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11].

I.1.4.8. Corrosion érosion

C'est l'action conjointe d'une réaction électrochimique, et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle est favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide [12].

I.1.4.9. Corrosion sous contrainte

Elle est due à la fissuration du métal à cause de l'action commune d'une réaction électrochimique et d'une contrainte mécanique.

I.1.5. Les facteurs de la corrosion

Le comportement de la corrosion dépend de plusieurs facteurs qui sont classés comme suit :

- **Facteurs métallurgiques** : composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique.
- **Facteurs du milieu corrosif** : concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température, pression.
- **Facteurs définissant les conditions d'emploi** : état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procédés d'assemblage.
- **Facteurs dépendant du temps** : vieillissement, tensions mécaniques, modification des revêtements protecteurs.

La vitesse de corrosion d'un matériau métallique trouvé dans un milieu corrosif dépend de deux paramètres: le pH et la température qui influent directement sur la vitesse de corrosion, et indirectement à travers la phase aqueuse. Le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [13,14].

- **Effet d'acidité :**

La susceptibilité du métal à corroder dépend du pH de l'électrolyte. L'agressivité du milieu augmente lorsque la concentration en protons est forte dans la solution, ce qui modifie les équilibres réactionnels chimiques et électrochimiques. La corrosion est inversement proportionnelle avec le pH du milieu [15].

- **Effet de la température :**

L'élévation de la température accélère généralement le phénomène de la corrosion à cause de la diminution du domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réactions et aussi de transport. L'importance de son influence diffère dépendamment du milieu corrosif où se trouve le matériau [16].

- **Régime hydrodynamique :**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte a modifié la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche de limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [17].

- **La salinité :**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [17].

I.1.6. Protection contre la corrosion

Les surfaces métalliques sont soumises à de sévères conditions environnementales. Elles ont donc besoin d'une protection suffisante contre la corrosion pour préserver leur intégrité structurale à long terme. Pour ce faire, quelques approches sont typiquement utilisées :

I.1.6.1. Protection par un revêtement [2]

Pour ne pas produire les réactions cathodiques et anodiques, il faut isoler le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements, qu'ils sont classés en trois familles soit:

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

I.1.6.2. Emploi d'alliage passivable

Cette technique consiste à choisir un alliage formant une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette dernière protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome Cr et de l'aluminium Al [2].

I.1.6.3. Protection par inhibition

Les inhibiteurs de corrosion fonctionnent clairement en devenant associée à la surface du métal et il semble logique, par conséquent, l'efficacité de l'inhibiteur devrait être liée à la résistance de la liaison métal-inhibiteur; plus l'attachement est fort, plus l'efficacité sera grande [18].

I.2. Les inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Généralité

Au fil des années, des efforts considérables ont été déployés pour trouver des inhibiteurs de corrosion appropriés d'origine organique dans divers milieux corrosifs [1–4]. En milieux acides, matériaux à base azotée et leurs dérivés, composés soufrés, aldéhydes, thioaldéhydes, composés acétyléniques, et divers alcaloïdes, par exemple la papavérine, la strychnine, la quinine et la nicotine sont utilisées comme inhibiteurs. Dans les milieux neutres, le benzoate, le nitrite, le chromate et le phosphate agissent comme bons inhibiteurs. Les inhibiteurs diminuent ou empêchent la réaction du métal avec les médias. Ils réduisent le taux de corrosion par :

- (i) adsorption d'ions / molécules sur une surface métallique,
- (ii) augmenter ou diminuer la réaction anodique et / ou cathodique,
- (iii) diminuer la vitesse de diffusion des réactifs vers la surface du métal,
- (iv) diminuer la résistance électrique de la surface métallique.
- (v) des inhibiteurs qui sont souvent faciles à appliquer et qui présentent un avantage d'application in situ.

Plusieurs facteurs, dont le coût et la quantité, la disponibilité facile et la sécurité la plus importante pour l'environnement et ses espèces, doivent être pris en compte lors du choix d'un inhibiteur.

Le rôle des inhibiteurs est de former une barrière d'un ou plusieurs couches moléculaires contre l'attaque acide. Cette action protectrice est souvent associée à une adsorption chimique et / ou physique impliquant une variation de la charge de la substance adsorbée et transfert de charge d'une phase à l'autre [19].

I.2.2. Définition

On ne peut se limiter à une seule définition d'un inhibiteur, cependant celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est qu'un inhibiteur est un composé chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajouté à un environnement faiblement concentré [20].

I.2.3. Propriétés [2]

Il faut que l'inhibiteur doive remplir les conditions suivantes :

L'abaissement de la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, et particulièrement la résistance mécanique.

La stabilité en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

La stabilité aux températures d'utilisations.

L'efficacité à faible concentration.

Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Être peu onéreux.

I.2.4. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques naturels ou synthétiques et peuvent être classés par:

- la nature chimique en tant qu'organique ou inorganique;
- le mécanisme d'action sous forme de mélange cathodique, anodique ou cathodique-anodique et par action d'adsorption, ou;
- comme oxydants ou non oxydants [21].

En général, les inhibiteurs organiques ont à la fois des actions, cathodique et anodique et la protection par une adsorption par film. Les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques.

Ce chapitre est subdivisé en fonction de la classification des inhibiteurs indiquée sur la **figure1.4** :

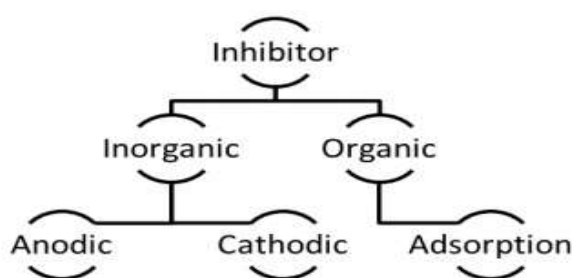


Figure 1.4: Classification des inhibiteurs.

I.2.4.1. Inhibiteurs inorganiques

I.2.4.1.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (appelés également inhibiteurs de passivation) agissent par une réaction anodique réductrice, c'est-à-dire bloque la réaction anodique et soutient la réaction naturelle de la surface métallique de passivation, également, en raison de la formation d'un film adsorbé sur le métal. Généralement, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion formé initialement, résultant en un film cohésif et insoluble sur la surface du métal [21] [24].

La **figure1.5** montre un diagramme de polarisation potentiostatique d'une solution avec inhibiteur de comportement anodique. La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal passe à des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant dans la courbe diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion.

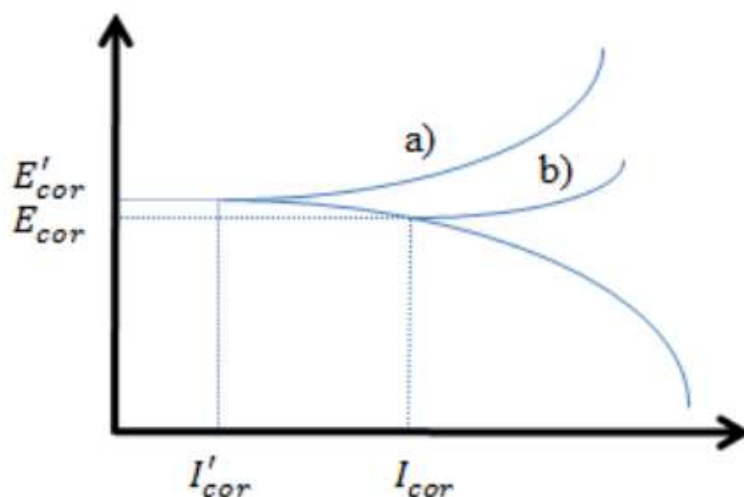


Figure I.5: Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution avec inhibiteur anodique (a) versus sans inhibiteur (b).

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Me^{n+} produits sur l'anode, formant généralement des hydroxydes insolubles qui se déposent à la surface du métal sous forme de film insoluble et imperméable aux ions métalliques. De l'hydrolyse des inhibiteurs se traduit par des ions OH^- [21]. La **figure I.6** montre comment est le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique.

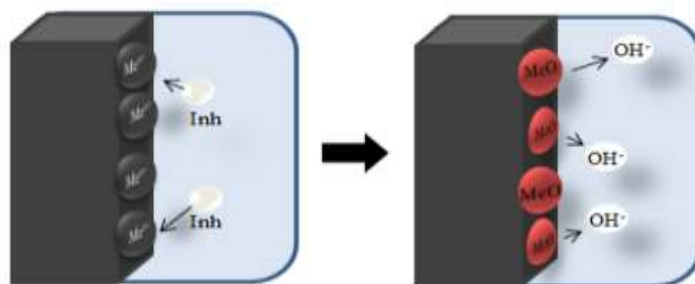


Figure I.6: Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques et de leur mécanisme d'action.

Lorsque les concentrations d'inhibiteur deviennent suffisamment élevées, la densité de courant cathodique au potentiel de passivation primaire devient supérieure à la densité de

courant anodique critique, c'est-à-dire, décale le potentiel pour un sens noble et, par conséquent, le métal est passivé [25] [26].

Pour l'effet d'inhibiteur anodique, il est très important que les concentrations d'inhibiteur être suffisamment élevé dans la solution. La quantité inappropriée d'inhibiteurs affecte la formation de film protecteur, car elle ne couvrira pas complètement le métal, laissant des sites du métal exposés, provoquant ainsi une corrosion localisée [21] [25] [26].

Les concentrations inférieures à la valeur critique sont pires que sans inhibiteurs du tout. En général, peut provoquer des piqûres, une réduction due au niveau de la zone anodique par rapport à la cathodique, ou peut accélérer la corrosion, comme la corrosion généralisée, en raison de la rupture complète de la passivité [25].

Quelques exemples d'inhibiteurs inorganiques anodiques sont les nitrates, les molybdates, les chromates de sodium, phosphates, hydroxydes et silicates.

I.2.4.1.2. Inhibiteurs cathodiques

Pendant le processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodique empêchent l'apparition de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques. Déposer sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion des espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, l'augmentation de l'impédance de la surface et la restriction de diffusion des espèces réductibles, c'est-à-dire la diffusion d'oxygène et les électrons conducteurs dans ces domaines. Ces inhibiteurs provoquent une forte inhibition cathodique [21] [24] [27].

La **figure1.7** montre un exemple de courbe de polarisation du métal sur la solution avec un inhibiteur cathodique. Lorsque la réaction cathodique est affectée, le potentiel de corrosion passe à plus de valeurs négatives.

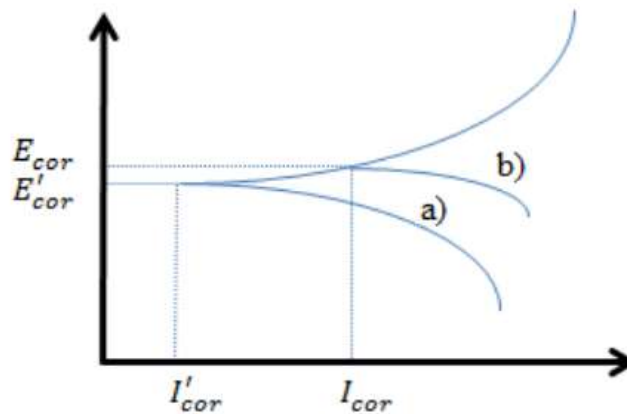


Figure I.7: Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b).

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le recouvrant. Donc, limite le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi, ils sont considérablement plus sûrs que l'inhibiteur anodique. La **figure1.8** montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de corrosion [21].

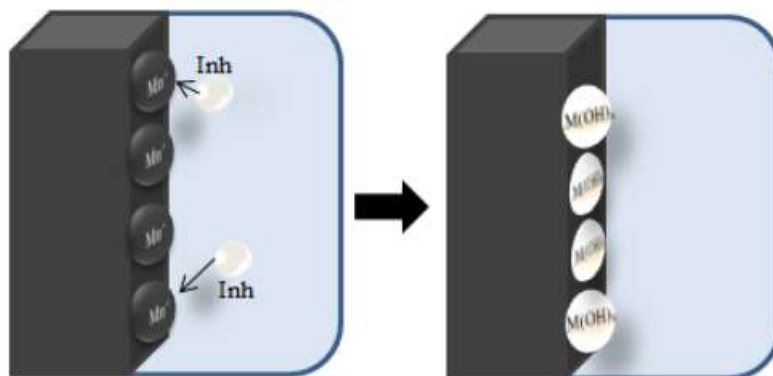


Figure I.8: L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.

Quelques exemples d'inhibiteurs cathodiques inorganiques sont les ions de magnésium, de zinc et de nickel qui réagissent avec l'hydroxyle (OH^-) de l'eau formant les hydroxydes insolubles comme $(Mg(OH)_2)$, $(Zn(OH)_2)$, $(Ni(OH)_2)$ qui se déposent sur le site cathodique de la surface métallique, le protégeant [21]. On peut également citer les polyphosphates,

phosphonates, tanins, lignines [22] et sels de calcium comme exemples qui présentent le même mécanisme de réaction.

On a vu dans les eaux dures une sorte de ce mécanisme d'inhibition, dû à l'effet du magnésium ou du bicarbonate de calcium dessus. Lorsque de l'eau dure temporaire coule sur le métal, elle peut aider la nucléation des carbonates, permettant les réactions proches de l'équilibre et formant des précipitations à la surface du métal. Ces précipitations, comme un CaCO_3 , couvrent la zone cathodique, protéger le métal. Donc, ces inhibiteurs cathodiques ne dépendent que de la chimie de l'eau, n'est pas due à la composition du métal, à cause de cela, ils sont applicables à tous les métaux [21] [25].

A titre d'exemple, on peut citer les oxydes et sels d'antimoine, d'arsenic et de bismuth, qui sont déposés sur la région cathodique dans des solutions acides. Ces inhibiteurs cathodiques minimisent la libération d'ions hydrogène due à un phénomène pouvant rendre difficile la décharge de l'hydrogène, appelé surtension.

I.2.4.2. Inhibiteur organique

Composés organiques utilisés comme inhibiteurs, parfois, ils agissent comme cathodique, anodique ou ensemble, en tant qu'inhibiteurs cathodiques et anodiques, néanmoins, en règle générale, agissent par un processus d'adsorption de surface, désigné comme filmogène. Naturellement l'apparition de molécules présentant une forte affinité pour les surfaces métalliques composées présentant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque environnemental [28]. Ces inhibiteurs forment un film hydrophobe protecteur des molécules adsorbées sur la surface du métal, qui constituent une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu entourant le métal [21].

Sur la **figure1.9**, qui montre une courbe de polarisation potentiostatique théorique, on peut voir que l'effet de la solution contenant un inhibiteur organique sur le métal présente un comportement anodique et cathodique. Après l'ajout de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion reste le même, mais le courant diminue de I_{cor} à I'_{cor} .

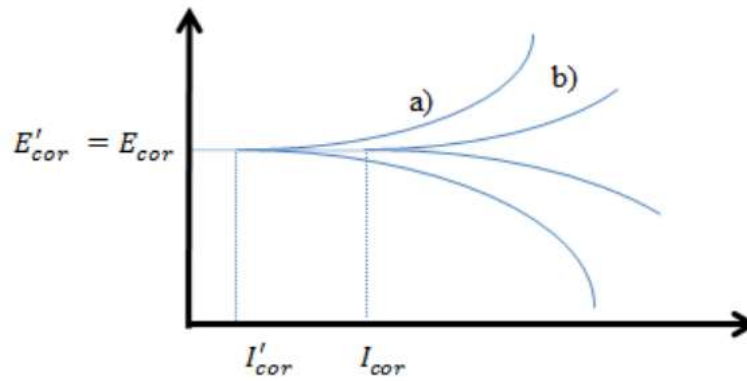


Figure I.9: Diagramme de polarisation potentiostatique théorique: comportement électrochimique d'un métal sur une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b).

On montre sur la **figure1.10** le mécanisme d'actionnement d'un inhibiteur organique, lorsqu'il est adsorbé sur la surface métallique et forme un film protecteur sur celle-ci.

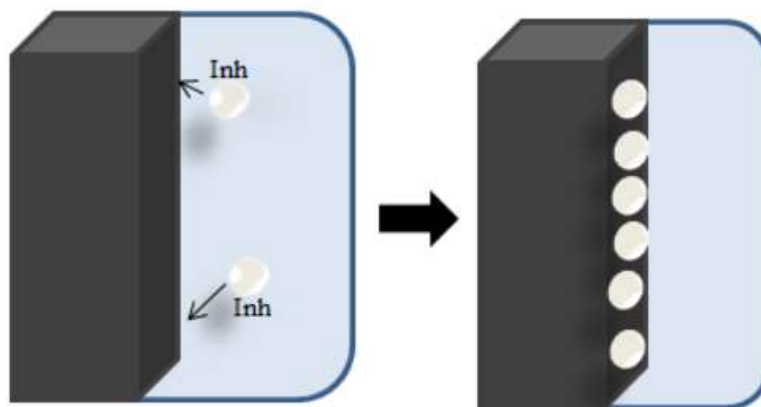


Figure1.10: Illustration du mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique: action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Où I_{inh} représente les molécules inhibitrices.

L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend de:

- structure chimique, comme la taille de la molécule organique;
- aromaticité et / ou liaison conjuguée, comme la longueur de la chaîne carbonée;

- type et nombre d'atomes ou de groupes de liaison dans la molécule (soit π soit σ);
- la nature et les charges de la surface métallique du mode d'adsorption comme la force de liaison à substrat métallique;
- capacité d'une couche à devenir compacte ou réticulée,
- capacité à former un complexe avec l'atome en tant que solide dans le réseau métallique;
- type de solution électrolytique comme une solubilité adéquate dans l'environnement [23].

L'efficacité de ces inhibiteurs organiques de corrosion est liée à la présence de groupements fonctionnels polaires à atomes S, O ou N dans la molécule, les composés hétérocycliques et les électrons pi, ont généralement des parties hydrophiles ou hydrophobes ionisables. La fonction polaire est généralement considérée comme le centre de réaction pour l'établissement du processus d'adsorption [21] [28].

L'inhibiteur d'acide organique contenant de l'oxygène, de l'azote et / ou du soufre est adsorbé sur la surface métallique bloquant les sites de corrosion actifs. Bien que les inhibiteurs organiques les plus efficaces et efficaces soient des composés qui ont des liaisons π , ils présentent une toxicité biologique et caractéristiques nocives pour l'environnement [29].

Du fait que la surface métallique recouverte est proportionnelle aux concentrés d'inhibiteur, les concentrations de l'inhibiteur dans le milieu sont critiques [24] [30].

Quelques exemples sont les amines, l'urée, le mercaptobenzothiazole (MBT), le benzotriazole et le toliotriazol, aldéhydes, composés azotés hétérocycliques, composés soufrés et composés acétyléniques ainsi que acide ascorbique, acide succinique, tryptamine, caféine et extraits de substances [21] [25] [28].

Il existe encore des inhibiteurs qui agissent en phase vapeur (inhibiteur de corrosion volatile). Certains des exemples sont: le benzoate de dicycloexilamônio, le nitrite ou benzoate de diisopropylammonium, le benzoate ou carbonate d'éthanolamine ainsi que la combinaison d'urée et de nitrite de sodium [21] [24].

I.3. Adsorption

I.3.1. Généralité [31]

L'adsorption à une interface se produit lorsque les molécules de soluté établissent des interactions avec le substrat sans établir de liaisons covalentes. L'adsorption sur une surface solide peut se produire à partir d'une phase gazeuse ou d'une phase liquide. Les principaux paramètres de contrôle sont alors respectivement la pression partielle ou la concentration de la solution. La température joue également un rôle important dans les processus d'adsorption car l'énergie cinétique moyenne des molécules et leur fréquence de collision avec la surface augmentent avec la température.

Lorsqu'une molécule adsorbée sort de l'interface, après avoir été adsorbée là-bas, il subit une désorption. Le matériau sur lequel l'adsorption se produit est l'adsorbant et le soluté est appelé adsorbé avant de subir l'adsorption et devient l'adsorbé à l'état adsorbé.

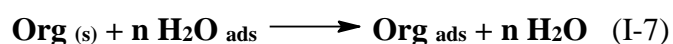
L'adsorption peut être mesurée soit par des méthodes de surface directe (méthodes optiques basées sur la réflexion de la lumière; méthodes acoustiques; méthodes basées sur des changements dans la composition de la surface comme la spectroscopie photoélectronique aux rayons X, changements de la tension interfaciale aux interfaces fluides, etc.), ou par une méthode d'épuisement direct de la partie majeure de la solution. Ces dernières méthodes reposent sur la mesure des changements de concentration de solution du soluté pendant le processus d'adsorption.

Lorsque la quantité de molécules adsorbées par unité de surface de l'interface est tracée en fonction soit de la pression d'équilibre, soit de la concentration de la solution d'équilibre à température constante, la courbe obtenue est appelée un "isotherme d'adsorption".

I.3.2. Inhibition de la corrosion en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs organiques sont les plus fréquemment utilisés. Ils agissent par adsorption à la surface du métal avant d'intervenir aux processus réactionnels de la corrosion pour en diminuer la vitesse.

En raison de caractère polaire des solutions aqueuses, l'adsorption des molécules d'eau à la surface du métal a lieu. Après que soient adsorbées, elles doivent être déplacées par les inhibiteurs organiques. **Bockris** a décrit la réaction d'adsorption de la substance organique à la surface métallique, de la manière suivante [32]:



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

L'adsorption des molécules organiques se réalise car l'énergie d'interaction entre celles-ci et la surface métallique est très supérieure à l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

I.3.3. Type d'adsorption

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

I.3.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique Consiste au partage des électrons entre la partie polaire de la molécule d'inhibiteur et la surface métallique. Elle se caractérise par une valeur plus élevée de la chaleur d'adsorption allant de 40 jusqu'au 100kJ /mol, ce qui permet la formation des liaisons coordinatives ou des liaisons covalentes ayant des énergies de liaison plus importantes (liaisons fortes). Le transfert des électrons sera favorisé par les effets inductifs attracteurs (la présence des liaisons multiples, d'hétéroatomes) et par la présence de substituant doués d'effet donneur [33, 34].

I.3.3.2. Adsorption physique

L'adsorption physique résulte principalement de l'interaction électrostatique entre les dipôles ou les ions des molécules organiques et la surface métallique chargée électriquement (formation des liaisons faibles). La position du potentiel de corrosion du métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) définit la charge de ce dernier [8].

L'adsorption des cations est favorisée lorsque la valeur du potentiel de corrosion de ce métal est inférieure à E_0 . Par contre, les anions s'adsorbent facilement quand le potentiel de corrosion du métal appartient à la région du potentiel positif par rapport à E_0 [8].

Le phénomène de synergie [35] observé dans l'inhibition par les cations ammoniums quaternaires, de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique, en présence des ions chlorures, est interprété par la position de E_0 . L'inhibition dans ce cas est plus importante en présence

des cations et des anions adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. La charge du métal est positive au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions Cl^- à la solution acide, ils s'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 H_2SO_4 [36].

I.3.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui exprime à température constante la relation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration. L'allure de l'isotherme d'adsorption dépend des interactions adsorbant/adsorbât et particulièrement de la nature de l'espèce adsorbée, et de la nature de la surface du solide (métal). Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont existés.

I.3.4.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose l'existence d'un nombre fixe de sites à la surface. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, l'énergie d'adsorption est constante supposant que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. La vitesse d'adsorption dépend proportionnellement de la concentration en inhibiteur C_{inh} et de la fraction des sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ est la fraction de sites occupés par l'inhibiteur (avec $0 < \theta < 1$) [37].

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) \cdot C_{inh} \quad (I-8)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des} \cdot \theta \quad (I-9)$$

Ces deux vitesses sont égales à l'équilibre :

$$K_{ads} (1 - \theta) \cdot C_{inh} = K_{des} \cdot \theta \quad (I-10)$$

Et donc, on peut obtenir l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (I-11)$$

La fraction de sites occupés θ , appelée aussi taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b \cdot C_{inh}}{1 + C_{inh}} \quad (I-12)$$

Où 'b' désigne le coefficient d'adsorption dans cette équation.

I.3.4.2. Isotherme de Temkin

Dans ce modèle d'isotherme, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat forme une fonction qui décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse sont aussi fonction de θ . Il y a des interactions attractives ou répulsives entre les espèces adsorbées à la surface. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(a\theta)}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (I-13)$$

Sachant que 'a' est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, 'b' désigne le coefficient d'adsorption, et 'C_{inh}' est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [12].

I.3.4.3. Isotherme de Frumkin

L'équation de l'isotherme de Frumkin est:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-2a\theta) = b \cdot C_{inh} \quad (I-14)$$

I.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

I.4.1. La méthode gravimétrique

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

C'est une méthode simple qui consiste à exposer des échantillons d'aciers à un milieu corrosif (l'acide chlorhydrique) maintenu à température constante pendant un temps (t) déterminé et à mesurer la perte de poids (Δm) des échantillons de surface (S) avant et après chaque essai.

La relation suivante définit la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \times 100 \quad (I-15)$$

Avec :

Δm : La perte de masse en (mg).

S : La surface exposée de l'échantillon en (cm²).

t : Le temps d'exposition dans la solution en (h).

V_{corr} exprimée en (g.cm⁻².min⁻¹).

On peut déterminer l'efficacité (R%) de l'inhibiteur utilisé à l'aide de la formule suivante :

$$(R\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr\ inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I-16)$$

Avec :

V_{corr} : la valeur de la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{corr\ inh}$: la valeur de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

I.4.1.1. Avantages et inconvénients de la méthode pondérale

- **avantages**
 - Elle renseigne sur le taux moyen de la perte de masse causée par la corrosion.
 - Elle renseigne aussi sur la nature de corrosion après d'analyser ses produits de corrosion [40].
- **Inconvénients**
 - Elle prend beaucoup de temps pour obtenir une différence de poids mesurable.
 - Elle nécessite une quantité importante du milieu corrosif et un grand nombre d'échantillons pour faire plusieurs tests.

I.4.2. Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant d'étudier le phénomène de corrosion peuvent être séparées en deux catégories :

■ Méthodes stationnaires,

■ Méthodes transitoires.

I.4.2.1. Méthodes stationnaires

Ces techniques stationnaires permettent l'étude d'un système qui se trouve dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Ils sont liés directement aux couples red/ox présents dans la solution [41].

• Courbe de polarisation

La courbe de polarisation concernant l'interface métal-solution est un attribut de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape essentielle proche de la cinétique électrochimique, processus moyen lent à l'interface électrochimique. Cette approche permet, conformément à la détermination des paramètres électrochimiques concernant un métal en contact avec un électrolyte c'est-à-dire : le taux d'érosion immédiat (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants de puissance de diffusion. Il offre des mesures rapidement où sa mise en œuvre est très simple.

Un métal immergé dans un milieu électrolytique a tendance à imiter la perte mais à se charger électriquement en créant un double joint électrochimique comparable à celui d'un condensateur électrique. Après une période suffisamment longue pour qu'un régime statique soit établi, l'électrode métallique prend concernant une dynamique appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Cette dynamique ne reste reconnue qu'en valeur absolue. Elle est tracée vers une électrode référentielle.

Si une pointe est passée à travers l'électrode en acier grâce à la compétence d'un producteur externe alors une électrode en planche, sa règle fixe est changée, sa surface prend une dernière valeur forte. Les courbes $E = f(I)$ et $I = f(E)$ sont les courbes de polarisation. Le tracé des courbes tension-courant est difficile car l'état stationnaire s'établit lentement dans la plupart des cas, en particulier dans la gamme anodique. Ces tracés sont institués point par point en maintenant soit le courant constant (tracé galvanostatique) soit la tension constante (tracé potentiostatique), donc notamment en fonction de l'obtention respectivement d'une tension quasi-stationnaire ou d'un courant. Cependant, le mode potentiodynamique avec un rythme de balayage très jeune permet en outre d'obtenir une stabilité quasi-stationnaire [41].

La **figure I.11** montre la courbe de l'intensité en fonction du potentiel.

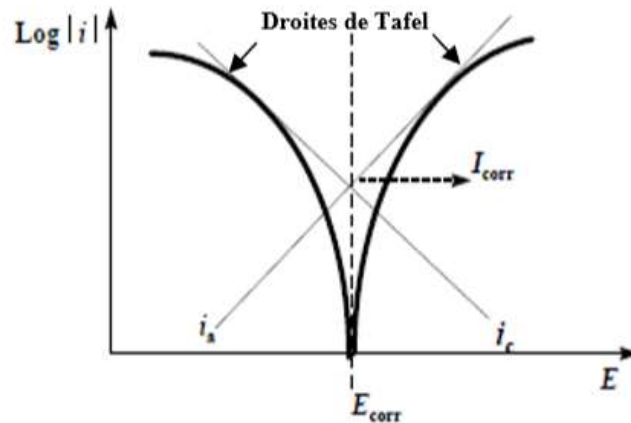


Figure I.11: Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure.

L'efficacité d'inhibition dans ce cas est calculée à l'aide de la densité de courant de corrosion comme suit :

$$E_I = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^{\circ}}\right) \cdot 100 \quad (I-17)$$

Avec I_{Corr} la valeur de la densité de courant de corrosion avec inhibiteur,

Et I_{corr}° la valeur de la densité de courant de corrosion sans inhibiteur.

Elles sont déterminées par l'extrapolation des droites de TAFEL au potentiel de corrosion [8].

• Résistance de polarisation

La détermination de la résistance de polarisation consiste à balayer de quelques millivolts autour du potentiel naturel de corrosion, et à déterminer le courant correspondant I. La pente de la droite permet le calcul de la résistance de polarisation R_p . Dans le voisinage de potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), la linéarisation des expressions de courbes partielles cathodiques et anodiques est possible, et par suite l'assimilation de la courbe globale potentiel-courant à une droite où la pente est égalisée à R_p (**Figure I.12**) [2].

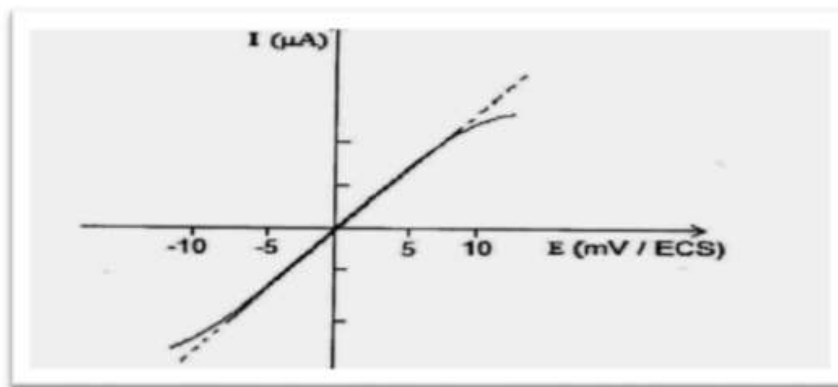


Figure I.12: Détermination graphique de la résistance de polarisation.

Pour tracer les courbes on utilise le dispositif (**Figure I.13**) composé d'un montage classique à trois électrodes, constitué d'un potentiostat, d'un générateur qui programme l'évolution du potentiel en fonction du temps, et d'un enregistreur. Un millivoltmètre à haute résistance par rapport à l'électrode de référence permet la mesure du potentiel.

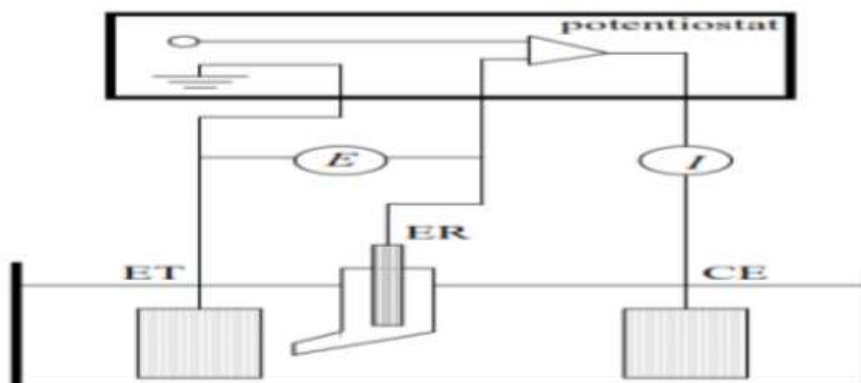


Figure I.13: Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

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

I.4.2.2. Méthodes transitoires

• La spectroscopie d'impédance électrochimique

On peut classer les méthodes non stationnaires en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique) et la méthode de grande amplitude (voltamétrie cyclique). Il est déjà montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est capable de faire identifier les étapes élémentaires participant dans le phénomène globale qui se déroule à l'interface métal / solution, sous forme de différentes constantes de temps [42].

La spectroscopie d'impédance électrochimique affiche plusieurs avantages dans le domaine de la corrosion. Elle permet :

- La détermination exacte de la vitesse de corrosion même si le métal est recouvert par une couche protectrice,
- l'évaluation du taux d'inhibition,
- la caractérisation des différents processus de corrosion (dissolution, piqûration, passivation,...),
- l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface métal/solution.

CHAPITRE II :
PROCEDURES
EXPERIMENTALES

II.1. Matériau, milieu d'étude et inhibiteur

II.1.1. Matériau

Dans cette étude, le matériau testé est l'acier XC38. C'est un Acier au carbone, à moyenne teneur, très souvent utilisé en mécanique générale de part sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques.

La composition en poids de cet acier est donnée dans le tableau suivant [2]:

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

Eléments (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

II.1.1.1. Préparation de l'échantillon de l'acier

L'expérience exige de faire plusieurs essais, et avant chaque essai, le matériau métallique subit un prétraitement qui est en principe un polissage de la surface du métal par un papier abrasif de plus en plus fine (120-220-400-1000) afin d'éliminer le plus possible des petites rayures. Cette opération est suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'acétone et enfin un séchage avec un séchoir électrique.

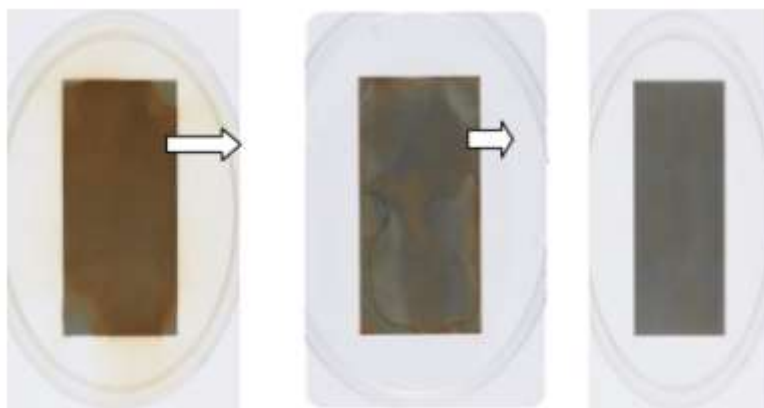


Figure II.1: Les étapes de polissage.

II.1.2. Milieu d'étude

L'expérience se fait dans un milieu acide en utilisant l'acide chlorhydrique HCl 1M qui est préparé à partir d'une solution mère commerciale pure à 37% par l'ajout de l'eau distillée.

II.1.3. Inhibiteur

L'inhibiteur employé dans cette étude est un nouveau copolymère à base de l'acrylamide (AM) et le méthacrylate de méthyle (MMA).

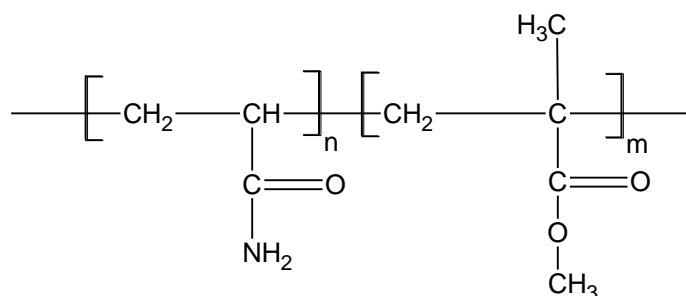


Figure II.2: Structure de copolymère AM-MMA.

II.1.3.1. Produits utilisés

- **Acrylamide (AM) :** $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$
 $T_f = 84.5 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{éb}} = 192.6 \text{ }^\circ\text{C}$
 $M = 71.0779 \text{ g/mol}$
 $d = 1.13$
- **méthacrylate de méthyle (MMA) :** $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
 $T_f = -48 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{éb}} = 100.5 \text{ }^\circ\text{C}$
 $M = 100.1158 \text{ g/mol}$
 $d = 0.94$
- **éthanol :** $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 $T_f = -114 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{éb}} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$
 $M = 46.0684 \text{ g/mol}$
 $d = 0.789$

II.1.3.2. Préparation de copolymère

Le copolymère souhaité à obtenir est préparé selon le mode opératoire suivant :

- **Mode opératoire**

Dans un ballon équipé d'un barreau magnétique, on pèse une masse d'acrylamide et de méthacrylate de méthyle à dissoudre dans un solvant approprié, ensuite on place le ballon dans un montage à reflux composé d'un réfrigérant, d'un bain d'eau et d'une plaque chauffante qui règle la température à 85°C après l'ajout d'un amorceur dans le but d'amorcer la copolymérisation qui prend la durée de 8h. Lorsque la fin de la réaction est atteinte, le produit est retiré du ballon et divisé en petits morceaux pour passer au traitement par un excès d'éthanol afin de faciliter leur purification pendant une semaine. Enfin, il doit être filtré et séché dans l'étuve.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Etude électrochimique

On a consacré ce travail à l'étude électrochimique qui a été faite par Mme BENHACHEM Fatima-Zahra, mais avant de commencer chaque expérience il faut améliorer le temps d'immersion de l'électrode de travail (la plaque) dans le milieu électrolytique qui rencontre l'équilibre électrochimique de la solution. Premièrement, on a fait une étude pour découvrir le temps nécessaire pour que le potentiel de corrosion (E_{corr}) devient stable puisqu'il dépend de la durée de pré-maintien de la plaque d'acier (électrode de travail) dans l'électrolyte.

La **figure II.3** montre que pour une plaque d'acier XC38 (électrode de travail) immergée dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, l'intervalle de temps pour la stabilité du potentiel de corrosion (E_{corr}) est de 30 min. L'oxygène dissout à l'extérieur de la cellule a été expulsé le long de l'expérience par l'opération de dégazage par l'azote.

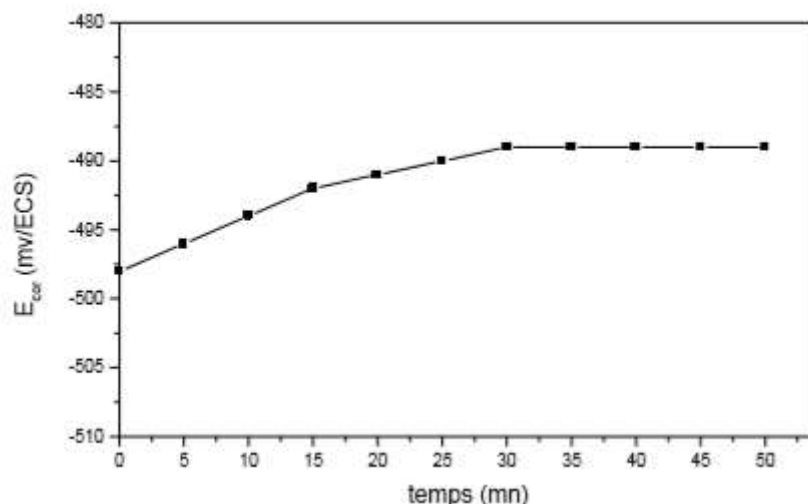


Figure II.3 : Influence du temps sur la stabilité du potentiel de corrosion.

II.2.1.1. Etude en fonction de la concentration de l'inhibiteur

On a fait une étude de la variation de l'efficacité d'inhibiteur en fonction de leur concentration. Dans ce cas, l'efficacité inhibitrice ($E_I\%$) est calculée par l'expression (I-17) suivante :

$$E_I = \left(1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^{\circ}}\right) \cdot 100 \quad (\text{I-17})$$

Avec I_{Corr} et I_{corr}° sont les courants de corrosion respectivement en présence et en absence d'inhibiteur.

La **figure II.4** rassemble les résultats attribués aux courbes de polarisation anodique et cathodique de la plaque d'acier immergée dans la solution d'acide chlorhydrique 1M seule, puis dans la solution d'HCl 1M mélangée au copolymère (inhibiteur) à différentes concentrations en inhibiteur.

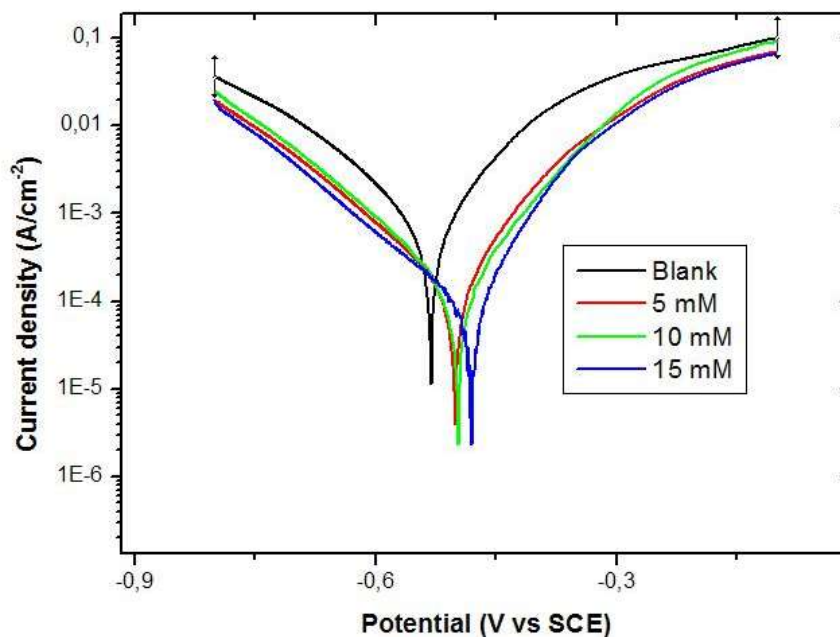


Figure II.4 : courbes de polarisation cathodique et anodique de l'électrode de travail immergée dans différents environnements électrolytiques à 25°C.

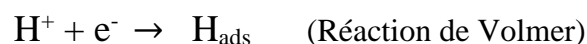
Le **tableau II-2** regroupe les paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion " E_{corr} ", courant de corrosion " I_{corr} " et les pentes de Tafel cathodique " b_c " et anodique " b_a ") et l'efficacité inhibitrice dans chaque cas.

Tableau II-2 : Paramètres électrochimiques de l'électrode de travail immergée dans différents environnements électrolytiques à 25°C.

C (mM)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	EI %
0	-531	525	-112	92	
5	-501	119,2	-120,6	82,9	77,29
10	-497	117	-109,9	86,9	77,71
15	-481	89,4	-136,7	71,4	82,97

Dans la région cathodique, l'addition du copolymère (inhibiteur) se traduit par la diminution des densités du courant. D'après les valeurs de pentes de Tafel, on remarque qu'elles sont très proches, ce qui permet de dire que le processus de réduction du proton d'hydrogène H^+ à la

surface métallique n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur, et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur semble d'abord à s'adsorber sur la surface du métal avant d'agir par un simple blocage de ses sites actifs [44]. Cette réaction nécessite d'après le mécanisme de Volmer-Heyrovsky deux étapes successives [45] :



Aussi dans la région anodique, la diminution des densités du courant anodique traduit l'addition de l'inhibiteur. Ce résultat montre que l'addition du copolymère réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .

L'efficacité inhibitrice du copolymère AM-MMA dépend proportionnellement de la concentration d'inhibiteur, elle atteint à 15 mM une valeur maximale de l'ordre de 82.97%.

II.2.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour bien comprendre les mécanismes de corrosion et leur inhibition en milieu acide (HCl 1M), on fait appel aux diagrammes d'impédance électrochimique et à leur étude au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon).

La **figure II.5** présente les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 immergé dans les solutions acides en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations après immersion en circuit ouvert.

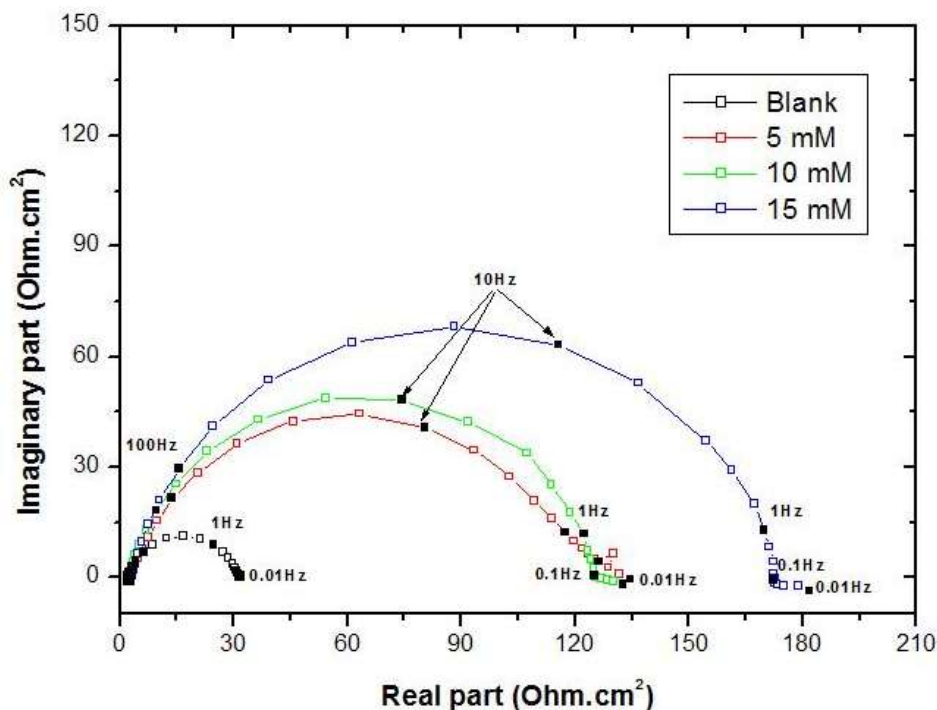


Figure II.5 : diagramme de Nyquist de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur à 25°C.

D'après la **figure II.5**, on peut observer en absence d'inhibiteur une boucle capacitive sous forme de demi-cercle sur l'axe des réels et une valeur très faible de la résistance du transfert de charge R_{ct} .

La capacité de la double couche C_{dl} a une valeur égale à $215.4 \mu F.cm^{-2}$, ceci permet de dire qu'il est généralement attribué à une couche conductrice de produits de corrosion [46].

En présence de l'inhibiteur et à différentes concentrations de ce dernier, on a obtenu 3 boucles capacitatives de différents diamètres qui sont directement proportionnels à la concentration en inhibiteur. Lorsqu'elle augmente, le diamètre aussi croît. Cela traduit la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale qui est due en général à l'inhomogénéité de la surface du métal. Cette hétérogénéité résulte de plusieurs causes telles que la rugosité, l'adsorption de l'inhibiteur, les impuretés et la formation de couches poreuses [47].

La boucle à haute fréquence (celle à 15 mM) correspond au transfert des charges. Les boucles : à basse fréquence et intermédiaire peuvent être attribuées au mécanisme diffusion-convection et au phénomène d'adsorption respectivement [48].

Les paramètres électrochimiques (tel que la résistance de transfert de charge " R_{ct} " et la capacité de la double couche " C_{dl} ") et l'efficacité inhibitrice ($E_I\%$) obtenues par la EIS

II PROCEDURES EXPERIMENTALES

(spectroscopie d'impédance électrochimiques) à différentes concentrations en inhibiteur, en employant un circuit équivalent sont rassemblés dans le **tableau II-3**.

Le circuit électronique équivalent utilisé pour ce système est présenté sur la **figure II.6** :

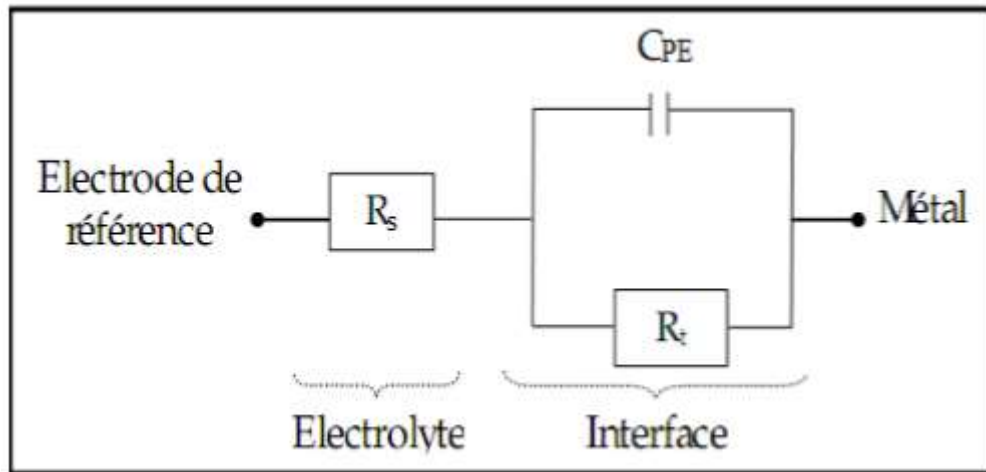


Figure II.6: Circuit électrique équivalent de l'interface métal / électrolyte.

R_s : Résistance de l'électrolyte ; R_t : Résistance de transfert de charge et C_{PE} : Elément à phase constante.

L'efficacité inhibitrice ($E_I\%$) de la corrosion de l'acier XC38 se calcule par l'expression suivante:

$$E_I\% = \left(1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct\text{ inh}}}\right) \cdot 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec R_{ct} et $R_{ct\text{ inh}}$ sont respectivement les résistances de transfert de charge sans et avec l'addition de l'inhibiteur.

Et :

$$C_{dI} = \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot R_t}\right) \quad (\text{III.2})$$

Avec 'f' étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

Tableau II-3: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

C (mM)	R_{ct} (Ω.cm²)	C_{dl} (μF.cm⁻²)	E_I%
0	29,55	215,4	
5	120,4	83,54	75,15
10	123,3	81,51	76,03
15	171,3	58,68	82,75

A partir des résultats obtenus dans le **tableau II-3**, l'addition de l'inhibiteur se traduit par la diminution de la valeur de la capacité de la double couche C_{dl} et l'augmentation de celle de la résistance de transfert de charge. La diminution de la valeur de C_{dl} correspond à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant un film passif (couche protectrice) [49].

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison que les molécules d'eau présent dans l'électrolyte se déplacement en faveur des molécules d'inhibiteur adsorbées à la surface de l'électrode avec la formation d'une couche protectrice diminuant le nombre des sites actifs nécessaire à la corrosion [44].

L'amélioration des propriétés du film se caractérise sur le diagramme d'impédance par une augmentation de la taille des boucles.

II.2.1.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sert à étudier le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Le phénomène d'adsorption est lié à la nature de la surface du métal, la température, le caractère électronique de l'inhibiteur, les effets stériques et les différents degrés d'activité d'un site [50].

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface métallique "θ" ont été obtenues à partir des valeurs de densités du courant de corrosion pour différentes concentrations de l'inhibiteur en utilisant la formule suivante :

II PROCEDURES EXPERIMENTALES

$$\theta = 1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{III.3})$$

Le **tableau II-4** résume quelques résultats obtenus à partir de θ pour faciliter le tracé des courbes des isothermes d'adsorption afin de connaître l'isotherme correspondante au processus d'adsorption qui a lieu.

Tableau II-4: résultats utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption.

$C_{\text{inh}}(\text{M})$	θ	C_{inh}/θ	$\ln(C)$	$1-\theta$	$C(1-\theta)$	$C(1-\theta)/\theta$	$\ln(C(1-\theta))/\theta$
0,005	0,7729	0.00647	-5.29832	0.2271	0.00114	0.00147	-6.52307659
0,01	0,7771	0.0129	-4.60517	0.2229	0.00223	0.00287	-5.85401599
0,015	0,8297	0.0181	-4.19971	0.1703	0.00255	0.00308	-5.78320768

Différentes isothermes ont été testées sont citées ci-dessous :

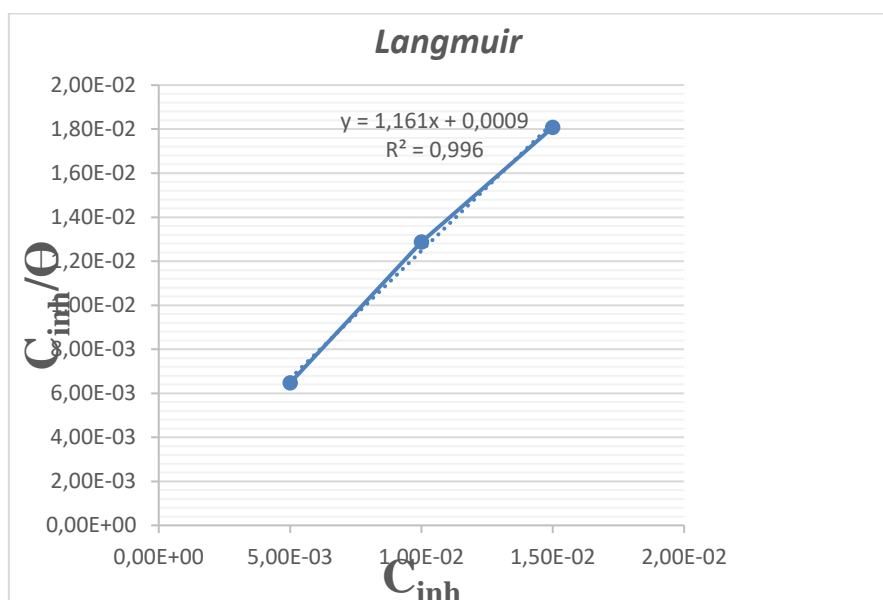


Figure II.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.

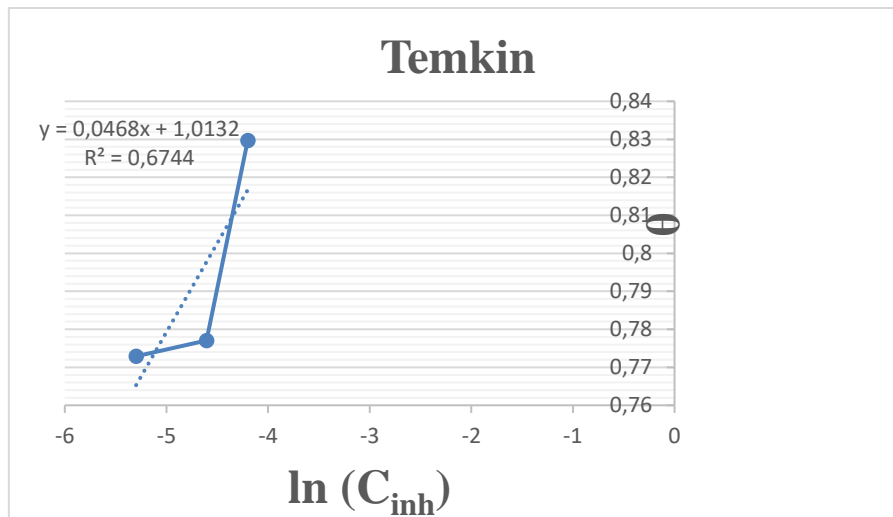


Figure II.8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.

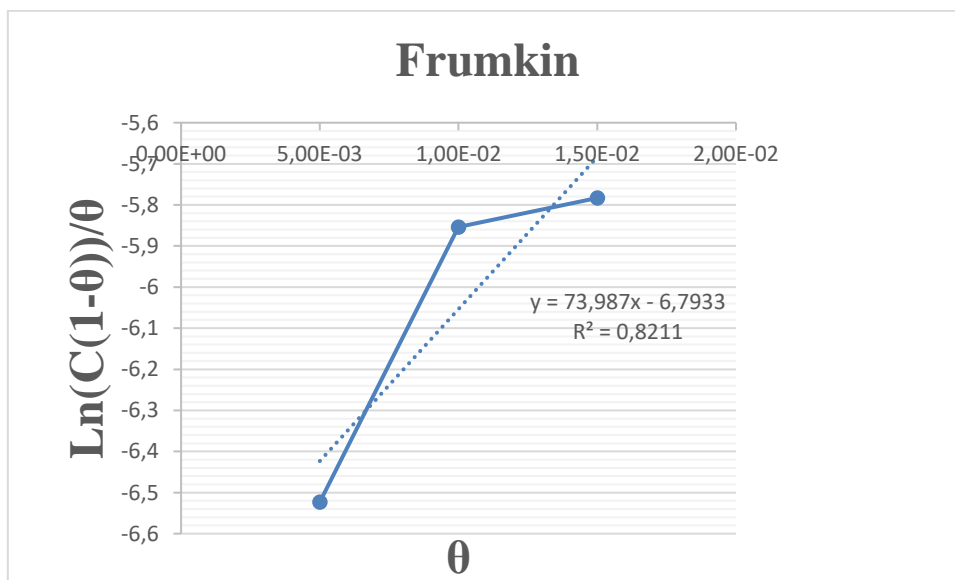


Figure II.9: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.

D'après les courbes présentées dans les figures **Figure II.7**, **Figure II.8**, **Figure II.9**, on remarque que le tracé " C_{inh} / θ " en fonction de la concentration en inhibiteur C_{inh} est linéaire, ceci indique que l'adsorption du produit s'établit selon le modèle d'isotherme de Langmuir.

Tableau II-5: Les valeur de coefficient R^2 des modèles d'adsorption de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence du copolymère AM-MMA à différentes concentrations à 25 C°.

Modèle d'adsorption	R^2
Langmuir	0.996
Temkin	0.674
Frumkin	0.821

Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) montrées dans le **tableau II-5** indiquent que l'adsorption du copolymère AM-MMA sur la surface de l'acier XC38 en milieu 1M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir car la valeur de R^2 la plus proche de 1 est celle de Langmuir.

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

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (III.4)$$

Où 'K' représente le coefficient d'adsorption et $\frac{1}{K}$ représente l'ordonnée à l'origine.

D'après le graphe de l'isotherme de Langmuir tracé dans la **figure II.7**, $\frac{1}{K} = 0.0009$ et donc $K = 1111.1$

La valeur de (K) est liée à ΔG_{ads}° (l'enthalpie libre standard d'adsorption) par l'équation de Van'tHoff [51,52] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(55,5 \cdot K) \quad (III.5)$$

Avec 'T' la température en Kelvin, 'R' la constante des gaz parfaits en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et la valeur "55.5" est la concentration de l'eau en solution.

$$\begin{aligned} \Delta G_{ads}^\circ &= -8,314 \times 298,15 \times \ln(55,5 \times 1111,1) \\ &= -27340,11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta G_{ads}^\circ &= -27,340 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La valeur de ΔG_{ads}° obtenue est négative, ceci correspond à la stabilité de la couche adsorbée sur la surface du métal. Par ailleurs, la littérature montre que si la valeur de ΔG_{ads}° est au voisinage ou supérieure à -20 kJ/mol, elle est liée généralement à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption) [53]. D'autre part, si ΔG_{ads}° est inférieure ou au voisinage de -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre la surface du métal et les molécules de l'inhibiteur (chimisorption) formant des liaisons covalentes ou de coordination [54].

Selon la valeur obtenue de ΔG_{ads}° , on peut remarquer que :

- Cette valeur est proche de -20 KJ/mol pour l'inhibiteur AM-MMA, donc elle est liée à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique).
- ΔG_{ads}° présente une valeur négative, cela est dû à la spontanéité du processus d'adsorption et à la stabilité de la couche adsorbée sur la surface du métal [55,56].

***CONCLUSION
GENERALE***

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers XC38 par utilisation des inhibiteurs. L'inhibiteur utilisé dans ce travail est un inhibiteur organique (copolymère AM-MMA), dans un milieu corrosif : acide chlorhydrique (HCl) 1M.

Le comportement utilisé pour analyser les propriétés de cet inhibiteur est l'étude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu corrosif. La réalisation de cette étude a été faite par l'utilisation des méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) pour l'inhibiteur AM-MMA et son addition à différentes concentrations dans le HCl 1M. Ces courbes de polarisation montrent une diminution de la densité du courant de corrosion en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 15 mM. D'après les résultats électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation, on a montré que le mécanisme d'action de notre inhibiteur agit principalement comme un inhibiteur anodique. Les résultats ont montré une bonne efficacité de l'inhibiteur organique AM-MMA à 15 mmol/L pour le milieu acide 1M HCl.

En général, les diagrammes d'impédance électrochimique pour l'inhibiteur AM-MMA montrent que l'action de transfert de charges se fait sur une surface inhomogène (hétérogène). Ces diagrammes sont composés de boucles capacitives représentatives de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. La taille de la boucle capacitive dépend de la concentration de l'inhibiteur, en effet, elle augmente lorsque la concentration augmente. La résistance de transfert de charges aussi augmente jusqu'à la concentration optimale mais la capacité de formation de la double couche diminue.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices du copolymère AM-MMA.

Références

- [1]: E. Bardal ; corrosion and protection ; Springer (2004) 5.
- [2]: E. N. Chimie, B. Hydrazone, D. Le, M. Hcl, and M. Z. Sarah, “Option : chimie physique et analytique,” 2015.
- [3]: M. Academique, “Etude du comportement électrochimique de la température en milieu acide”, 2014.
- [4]: D.Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces de Métaux, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Alden Press. Oxford (1993).
- [5]: Z. Fatma and BenyahiaMeriem, “L’inhibition de la corrosion de l’acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique,” 2014.
- [6]: M. Boulkroune, “Inhibiton de la corrosion du zinc en milieu acide,” p. 103, 2014.
- [7]: R. D. E. L. Environnement, “Nouvelles voies d’inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l’environnement,” pp. 2012–2013.
- [8]: Y. Harek, B. Dahmani, K. Benhabib, Z. Arrar, L. Tannouga, and A. Mansri, “Thèse de Doctorat en Chimie Option : Chimie et Physico-chimie Organiques Macromoléculaires NOUVEAUX COPOLYMÈRES PROPRIETES ET APPLICATIONS.”
- [9]: G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara., (1990)
- [10]: MAROUF, S., F. LAKEHAL, and A. TABCHOUCHE, Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par 1.2 diaminophenyl et 1.2 diaminopropane
- [11]: B. Grosgeat, P. Colon, La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [12]: E. Sup *et al.*, “Thème : Etude de l’ effet inhibiteur de quelques composés”, 2017.
- [13]: H.UHLIG ; « corrosion et protection » .Ed. DUNOD, Paris 1970, pp 87-102, pp 231-240. ISBN2-100-04191-6.
- [14]: P.OLAV GARTLAND, “ choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines “, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, pp 83.
- [15]: R.D.KANE, S.SRINIVASAN, ‘ ‘experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.’ ’ CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996.
- [16]: P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [17]: KHOUKHI Faiza, Etude de l’efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), Thèse de Magistère, 2008.

- [18]: J. B. COTTON** and I. R. SCHOLE**'. BENZOTRIAZOLE AND RELATED' COMPOUNDS AS CORROSION INHIBITORS FOR COPPER*. Brit. Corros. J., 1967, Vol. 2, January.
- [19]: B. E. A. Rani and B. B. J. Basu, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys : An Overview," vol. 2012, no. i, 2012, doi: 10.1155/2012/380217.
- [20]: Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [21]: V. Gentil, Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [22]: L. V. Ramanathan, Corrosão e seu controle, São Paulo: Hemus, 1988.
- [23]: B. SANYAL, "Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments A review," Progress in Organic Coatings, vol. 9, pp. 165-236, 1981.
- [24]: P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook, 1999.
- [25]: A. C. Dutra e L. D. P. Nunes, Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5 ed. Rio de Janeiro: interciências, 2011.
- [26]: E. Bardal, Corrosion and protection, London: Springer, 2004.
- [27]: D. Talbot e J. Talbot, Corrosion science and technology, Florida: CRC Press, 2000.
- [28]: Aprael S. Yaro, Anees A. Khadom, Rafal K. Wael, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," Alexandria Engineering Journal, vol 52, issue 1, pp. 129-135, 2013.
- [29]: Mahmoud N. El-Haddad, "Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium," International Journal of Biological Macromolecules, vol. 55, pp 142-149, 2013.
- [30]: El-Sayed M. Sherif, "Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions," Applied Surface Science, vol 252, issue 24, pp. 8615-8623, 2006.
- [31]: F. P. Methods, *Adsorption*, vol. 21. 2018.
- [32]: J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111, 736 (1965).
- [33]: K. Aramaki , T . Kuichi, T . Sumiyoshi et N. Nishihr. Corr. Sci , 32 (1991) 597.
- [34]: E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor. Science Press, Princeton, (1979) 279.
- [35]: I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill., 1981.
- [36]: T. Murakawa, N. Hackerman, Corros. Sci., 4: 387, 1964.
- [37]: H. Brahim Ladouanin; Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.

- [38]: Y. Tianguo, W. Lin, V. Otieno-alego, D. P. Schweinsberg. *Corros Sci.* 37 (1997) 975.
- [39]: B. M. Abo El-Khair, O. R. Khalifa, I. A. Abdel-Hamid, A. M. Azzam. *Corros. Prev. and control* 34 (1987) 152.
- [40]: ICHCHOU, I., Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38.2011.
- [41]: W. Neil, C. Gauard, *Corros. Sci.*, 36: 837, 1994.
- [42]: G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.* 95, 7380 (1991).
- [43]: R. Algerieene *et al.*, "Étude de l'effet inhibiteur de dérivés de dihydropyrimidinone vis-à-vis la corrosion de l'acier XC18 en milieu d'acide chlorhydrique 0,5N," 2014.
- [44]: M. Faustin; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [45]: I.A. Ammar, S. Darwish. *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967).
- [46]: A. AGHZZAF; Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux thèse de doctorat, Université Lorraine Nancy, 2014.
- [47]: H. Brahim Ladouani, Mémoire de magister " Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène "(2011). Université Mentouri de Constantine.
- [48]: S. OUCHENANE, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e.coli, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.
- [49]: E. Luminița, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse de doctorat, Université de PITESTI-Roumanie, 2005.
- [50]: F. Yaunyuan, C. Shenhao, G. Wenjuan, Z. Yuexing, L. Guangzeng. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.2007, 602, 115-122.
- [51]: M. Scendo, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 373.
- [52]: F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrene et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6865.
- [53]: E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision and E.S.H. El-Ashry: 'Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenylphosphoranylidene) Succinic Anhydride', *Corrosion*, 1991, 47, 677-686.
- [54]: C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues, M. A. M. Maciel, A. Echevarria, *Corros.Sci.*, 67 (2013) 281.
- [55]: F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrene, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [56]: Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, *Corros. Sci.* 18 (1978) 953–960.

ملخص

تم تخصيص العمل الحالي لإجراء دراسة مفصلة حول فعالية المثبطات في تحسين مقاومة التآكل لفولاذ XC38. المانع الذي تم اختباره في هذه الدراسة هو مثبط عضوي، وهو عبارة عن بوليمر مشترك AM-MMA في وسط تآكل: 1M HCl. تم تنفيذ هذا العمل باستخدام الطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية SIE). توضح منحنيات الاستقطاب أن آلية عمل هذا المانع تعمل من حيث المبدأ كمثبط أنوديك وقد وجد أن البوليمر المشترك AM-MMA هو مثبط جيد لصلب XC38 لأنه أظهر فعالية مثبطة جيدة لحوالي 82.97% لتركيز 15 ملليمول / لتر في وسط 1M حمض الهيدروكلوريك. تظهر مخططات المعاوقة الكهروكيميائية لجميع تراكيز المثبط أن امتزاز المثبط بشكل عام هو عملية نقل الشحنة على سطح غير متجانس.

Abstract

The present work has been devoted to making a detailed study on the effectiveness of inhibitors to improve the corrosion resistance of XC38 steels. The inhibitor tested in this study is an organic inhibitor, it is an AM-MMA copolymer in a corrosive medium: 1M HCl. this work was carried out using electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy SIE). The polarization curves show that the mechanism of action of this inhibitor acts in principle as an anodic inhibitor and it has been found that the AM-MMA copolymer is a good inhibitor for the XC38 steel since it has shown good inhibitory efficiency of around 82.97% for a concentration of 15 mmol / L in 1M HCl medium. Electrochemical impedance diagrams for all inhibitor concentrations show that in general inhibitor adsorption is a process of charge transfer over a heterogeneous surface.

Résumé

Le présent travail a été consacré à faire une étude détaillée sur l'efficacité des inhibiteurs pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers XC38. L'inhibiteur testé dans cette étude est un inhibiteur organique, c'est un copolymère AM-MMA dans un milieu corrosif : HCl 1M. Ce travail a été réalisé à l'aide des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique SIE). Les courbes de polarisation montrent que le mécanisme d'action de cet inhibiteur agit en principe comme un inhibiteur anodique et on a constaté que le copolymère AM-MMA est un bon inhibiteur pour l'acier XC38 puisqu'il a présenté une bonne efficacité inhibitrice de l'ordre de 82.97 % pour une concentration de 15 mmol/L dans le milieu 1M HCl. Les diagrammes d'impédance électrochimiques pour toutes les concentrations en inhibiteur montrent qu'en général, l'adsorption de l'inhibiteur s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène.