

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار - عنابة



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Année 2018

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Spécialité: Génie chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

**ETUDE DU POUVOIR FILMANT D'UN INHIBITEUR SUR LA
CORROSION DE L'ACIER DANS HCl À 0.1N (URASM/CRTI
DU COMPLEXE SIDÉRURGIQUE METAL ALGERIE D'EL-
HADJAR/ANNABA)**

Présenté par :

LAIDI Imén

DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^{elle} LARBIL MAA Université Badji-Mokhtar ANNABA

CO-DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^{elle} ABDERRAHIM.K Dr Unité de Recherche Appliquée en
Sidérurgie et Métallurgie
URASM/CRTI ANNABA

DEVANT Le JURY

PRESIDANTE : FERTIKH.N Pr Université Badji-Mokhtar ANNABA

EXAMINATEUR : KERMICHE.M Dr Université Badji-Mokhtar ANNABA

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au sein de L'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI située dans l'enceinte du complexe sidérurgique METAL ALGERIE d'El-Hadjar/Annaba sous la direction de M^r CHOUCHANE

J'exprime mes profonds remerciements à M^{elle}

Dr.ABDERRAHIM Karima pour m'avoir accueilli durant la période de stage, j'ai eu le privilège de profiter de ses vastes connaissances ainsi que son savoir-faire. Veuillez trouver ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier aussi M^r le chef de département SAOUDI Fethi pour le meilleur accueil qu'il m'avait réservé pendant ces quatre ans ainsi que M^{elle} LARBI Linda pour son encadrement et ses conseils.

Quand il y'a la soif d'apprendre

Tout vient à point à qui sait attendre.

Avec un énorme plaisir et un cœur ouvert que je dédie ce mémoire...

À la mémoire de ma très chère tante Ouahiba, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, tu me manques tellement trop, j'espère que là où tu es tu puisses être fière de moi, que dieu ait pitié de toi chérie.

إنا لله و أنا إليه راجعون

À mes chers parents ma mère Farida et mon père Med Taher pour leur patience, leur soutien et leurs sacrifices durant mes études...

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour eux.

À mes frères Seif Eddine et Akrem et ma sœur Nour Elhouda pour leur encouragement.

À mes chères cousines Manel, Sara et Amel pour leur soutien et à mes petits cousins que je les adore.

À ma chère tante Nadia qui est la source de tendresse pour nous tous.

À toute ma famille, et à tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

الهدف من هذا العمل هو تقييم فعالية مانع تآكل الفولاذ في وسط حمضي لذلك قمنا بتطبيق تقنيات كهروكيميائية و كذلك تقنية انخفاض الكتلة.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها ان التركيز 60 جزء من المليون يؤدي الى افضل كفاءة بنسبة 97%

و قد اثبتنا هذا بتقييم فقدان الكتلة بدلالة الزمن و وصف حالة سطح الفولاذ قبل و بعد اضافة مانع التآكل بواسطة المجهر

Abstract

The objective of this work is to evaluate the benefits of applying a corrosion inhibitor protection that is 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone by modifying its concentration to protect mild steel in HCl. For that we applied the electrochemical techniques and the loss of mass.

The results obtained show that the addition of a concentration of 60 ppm leads to a better inhibitory efficiency of 97%, it was re-demonstrated by

- ✓ the gravimetric method by evaluating the loss of mass as a function of time
- ✓ the characterization of the surface condition of the steel before and after the addition of the 60ppm inhibitor

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à évaluer les avantages de l'application d'une protection par inhibiteur de corrosion qui est le 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone en modifiant sa concentration pour protéger l'acier doux dans un milieu acide. Pour cela on a appliqué les techniques électrochimiques et la perte de masse.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'une concentration de 60 ppm conduit à une meilleure efficacité inhibitrice de 97%, ceux-ci sont confirmés par :

- ✓ la méthode gravimétrique en évaluant la perte de masse en fonction du temps
- ✓ la caractérisation de l'état de surface de l'acier avant et après l'ajout de l'inhibiteur a 60ppm

SOMMAIRE

Nomenclature	VII
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	XI
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : PRESENTATION DE L'ORGANISME « URASM-CRTI ANNABA »

I.1. CRTI	05
I.1.1. Présentation du CRTI	05
I.1.2. Missions du centre	08
I.2. URASM	09
I.2.1. Présentation de l'URASM	09
I.2.2. L'organigramme de l'URASM	11

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION ET LES INHIBITEURS

II.1. Concepts de corrosion	12
II.1.1. Historique	12
II.1.2. Définition	13
II.1.3. Formes de corrosion	14
II.1.4. Types de corrosion	16
II.1.5. Lutte contre la corrosion	17
II.1.6. Importance économique de la corrosion	18
II.2. Protection par inhibiteurs de corrosion	19
II.2.1. Propriétés	19
II.2.2. Classification des inhibiteurs	20
II.2.2.1. Composition chimique	20
II.2.2.2. Modes d'action	21
II.2.2.3. Natures électrochimiques	22
II.2.3. Utilisations industrielles courantes	23
II.2.4. Types d'adsorption	23

II.2.4.1. Chaleur d'adsorption	23
II.2.4.2. Adsorption physique ou physisorption	24
II.2.4.3. Adsorption chimique ou chimisorption	24
II.2.4.4. Isotherme d'adsorption	24
II.2.5. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice	25
II.2.5.1. Isotherme de Langmuir	25
II.2.5.2. Isotherme de Temkin	26
II.2.5.3. Isotherme de Frumkin	26
II.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	26
II.2.7. Influence de l'état de surface	27

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.1. Le matériau	30
III.1.1. L'acier	30
III.1.2. La spectrométrie de fluorescence des rayons X	31
III.2. Le milieu corrosif	31
III.3. Dispositif expérimental	32
III.4. Techniques expérimentales	32
III.4.1. Techniques électrochimiques	33
III.4.1.1. Techniques stationnaires	33
III.4.1.1.1. Méthode des droites de Tafel	33
III.4.1.1.2. Méthode de la résistance de polarisation (Rp)	34
III.4.1.2. Techniques transitoires	35
III.4.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	35
III.4.2. La gravimétrie	38

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR FILMANT D'UN INHIBITEUR SUR LA CORROSION DE L'ACIER DANS HCl A 0.1N

IV.1. Introduction	40
IV.2. Matériels utilisés	41
IV.2.1. Matériau	41
IV.2.2. Préparation de l'échantillon métallique	42
IV.2.3. L'électrolyte	43

IV.2.4. Inhibiteur de corrosion	44
IV.2.4.1 Caractérisation spectroscopique	45
IV.2.4.2. Caractéristiques physico-chimiques	45
IV.3. Dispositif expérimental	46
IV.4. Effet d'inhibition	47
IV.4.1. Courbes des polarisations	47
IV.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	50
IV.5. Essais de la perte de masse (Etude gravimétrique)	55
IV.6. Etude de l'isotherme d'adsorption	58
IV.7. Caractérisation de l'état de surface	61
IV.7.1. Analyse par microscopie optique	61
IV.8. Conclusion	63
CONCLUSION GENERALE	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	XII

Nomenclature

B.C : Avant Jésus

Ox : Oxydant

Red : Réducteur

ISO : Organisation internationale de normalisation

Nace : National association of corrosion engineers

OH⁻ : Ion hydroxyle

HCl : Acide chlorhydrique

ΔH_{abs} : Enthalpie d'adsorption

ΔS_{abs} : Entropie d'adsorption

ΔG_{ads} : Entropie libre d'adsorption

T : Température

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption

θ : Recouvrement de la surface

S : Surface

V : Vitesse de corrosion

Ads : Adsorption

C : Carbone

FRX : Fluorescence des rayons X

E : Potentiel

i : Densité de courant

R_p : Résistance de polarisation

t : Temps

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

b_a : Potentiel à l'anode

b_c : Potentiel à la cathode

ω : Fréquence

C_{dl} : Capacité de la double couche

R_t : Résistance au transfert de charge

Δm : Perte de masse

E(%) : Efficacité inhibitrice

LAC : Laboratoire d'analyse chimique

LC : Laboratoire de corrosion

Mn : Manganèse

P : Phosphore

S : Soufre

N₂ : Azote

ρ : Densité

M : Masse molaire

m : Masse

n : Nombre de mole

V : Volume

N : Normalité

IR : Infra rouge

DMSO : Dimethylsulfoxyde

A : Ampère

V : Volt

ppm : Partie par million

corr : Corrosion

C_i : Concentration de l'inhibiteur

Zn 52 : 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Freq : Fréquence

CEE : Circuit électrique équivalent

Rs : Résistance d'électrolyte

Inh : Inhibiteur

b : Coefficient d'adsorption

MO : Microscope optique

Fig : Figure

Tab : Tableau

Liste des figures

Fig I : Organigramme de l'URASM

Fig II.1 : Répartition des formes de corrosion relevées dans un grand groupe chimique européen

Fig II.2 : Formation des couches barrières anodiques et cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Fig II.4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Fig II.5 : Représentation schématique de l'état structural et analytique d'un matériau au voisinage de sa surface, après préparation par polissage abrasif.

Fig III.1 : Dispositif expérimental

Fig III.2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Fig III.3 : SIE ; tension alternative imposée et réponse du système

Fig III.4 : a) Formation anodique d'un film passivant, effet capacitif : $R_p > R_t$,
b) Désorption d'un inhibiteur, effet inductif, $R_p < R_t$

Fig III.5 : Exemple de circuit électrique équivalent simulant un métal revêtu

Fig IV.1 : Tronçonneuse MECATOME T300

Fig IV.2 : Polisseuse à eau

Fig IV.3 : Electrode de travail

Fig IV.4 : Structure moléculaire du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Fig III.5 : Appareillage expérimental de l'étude électrochimique dans le laboratoire de corrosion « LC » à l'URASM-ELHADJAR

Fig IV.6: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone aux différentes concentrations

Fig IV.7 : Diagrammes d'impédance électrochimiques Nyquist de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations

Fig IV.8 : Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a) et (b) Bode de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations

Fig IV.9 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Fig IV.10 : variation de l'efficacité inhibitrice du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone en fonction de sa concentration dans l' HCl à 0.1 N obtenue par deux méthodes d'étude

Fig IV.11 : Variation de la perte de masse de l'acier en fonction du temps d'immersion dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Fig IV.12: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur

Fig IV.13: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur

Fig IV.14: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur

Fig IV.15 : Le microscope utilisé pour la caractérisation de surface de l'acier

Fig IV.16 : La micrographie de la surface de l'acier immergé dans l'HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone après une heure d'immersion à 25°C.

Fig IV.17 : La micrographie de la surface de l'acier immergé dans l'HCl à 0.1N en présence et de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone après une heure d'immersion à 25°C

Liste des tableaux

Tab II.1 : Différentes formes de corrosion

Tab II.2: Les principaux procédés applicables pour la protection contre la corrosion

Tab III.1 : Classification des aciers

Tab IV.1 : Composition chimique de l'acier utilisé dans cette étude

Tab IV.2 : Caractéristique et préparation de l'électrolyte

Tab IV.3: Les caractéristiques physico –chimiques du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Tab IV.4 : Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 0.1 N , en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations

Tab IV.5 : Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique de l'acier dans HCl à 0.1N, en absence et en présence de 2,6-Bis (4- methoxybenzylidene) cyclohexanone

Tab IV.6 : La perte de masse pour différentes périodes d'immersion de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Tab IV.7 : Les vitesses de corrosion de l'acier dans l'HCl à 0.1N en absence et en présence de l'inhibiteur organique à 60 ppm

Tab IV.8 : Les équations linéaires des isothermes d'adsorption

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La corrosion est un ennemi industriel redoutable ; c'est un phénomène naturel complexe qui touche toutes les réalisations de l'ingénieur des plus grandes aux plus petites : production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc.

La corrosion a toujours été un problème industriel majeur. Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages.

Dans les pays industrialisés, le coût de la corrosion représente trois à quatre pour-cent du produit national brut. Elle n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certain cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [1].

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 (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé [20].

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, notamment les molécules aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées, sont les plus fréquemment employés. Ces inhibiteurs contiennent une partie apolaire hydrophobe qui est relativement volumineuse (constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène), et une partie polaire hydrophile, faisant intervenir généralement des atomes d'azote, de soufre, d'oxygène ou parfois de sélénium ou de phosphore [14].

Les aciers ont de nombreuses applications dans l'industrie. Ils sont utilisés dans la construction navale, la construction automobile, le bâtiment, l'emballage et bien d'autres secteurs. Ces métaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures, les plus souvent agressives, les rendant vulnérables face à la corrosion acide de ces aciers. Ceci constitue donc un domaine de recherche très attractif en

raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du pouvoir filmant d'un inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans HCl à 0.1N.

De ce fait, le mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente l'organisme de l'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI située dans l'enceinte du complexe sidérurgique METAL ALGERIE d'El-Hadjar/Annaba ;

Le deuxième chapitre se consacre à une étude théorique ciblée sur la corrosion et les inhibiteurs ;

Le troisième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ;

Le quatrième chapitre explique les expériences appliquées durant la période du stage et contient :

- ✓ L'étude du comportement de l'acier dans HCl à 0.1 N en absence d'inhibiteur par des méthodes transitoires (Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), Résistance de polarisation) ;
- ✓ La détermination des paramètres électrochimiques : le courant de corrosion (i_{corr}), la vitesse de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (b_a et b_c) et la résistance de polarisation (R_p) par la méthode non stationnaire ;
- ✓ L'étude du comportement de l'acier en présence d'inhibiteur par les méthodes transitoires et non stationnaire ;
- ✓ L'influence du temps d'immersion par l'étude gravimétrique ;
- ✓ La caractérisation de l'état de surface en absence et en présence d'inhibiteur.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'ORGANISME « URASM-CRTI ANNABA »

Le stage est une opportunité qui permet aux étudiants stagiaires de mettre en pratique leurs acquis théoriques et avoir un contact direct avec la vie professionnelle qui demande plus de maîtrises de techniques et de pratiques.

Dans ce contexte, le stage effectué au sein de L'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI a permis d'approfondir, de développer les connaissances et de mettre en pratique le savoir théorique sur terrain.

I.1. CRTI

I.1.1. Présentation du CRTI :

Relevant du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, le Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI), créé par le décret exécutif n° 15-109 du 3 mai 2015 modifiant le décret exécutif n° 92-280 du 6 juillet 1992 portant création du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC), est un Établissement Public à caractère Scientifique et Technologique (EPST).

LE CRTI, ex-CSC, compte un potentiel humain de 750 fonctionnaires dont 300 chercheurs permanents, 200 appartenant au personnel technique et 150 experts et ingénieurs relevant de la filiale CSC Expertise Spa. Par ailleurs, le centre dispose de plusieurs structures de recherche et de valorisation à travers le territoire national. Avant d'acquies le statut d'EPST, le centre est passé par différentes phases d'évolution, en partant de la création du laboratoire de soudage et de contrôle non destructif (LSCND) en 1985 jusqu'à la création d'un centre de recherche de dimension

nationale en 1992. Le CRTI, ex-CSC, a reçu pour mission générale de mettre en œuvre les programmes de recherche nécessaires au développement des technologies de soudage et de contrôle destructif et non destructif. Près de trente ans plus tard, cette mission conserve toute son actualité. Cependant, au fil des décennies, le contenu des missions du centre a évolué et s'est enrichi ce qui a nécessité la redéfinition des missions et le changement de la dénomination du centre. A ce titre, le centre est désormais dénommé Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI). Le CRTI est chargé notamment :

- ✓ De réaliser les projets de recherche nécessaires au développement des technologies industrielles, notamment les techniques d'assemblage, le contrôle non destructif et la corrosion ;
- ✓ D'organiser, de développer et de promouvoir l'assurance qualité et le contrôle qualité des installations industrielles ;
- ✓ De développer et de contribuer à la réalisation des recueils, des normes et des standards relatifs aux technologies d'assemblages, du contrôle non destructif des installations industrielles et de la corrosion des matériaux métalliques ;
- ✓ De perfectionner, de vérifier et d'utiliser les équipements de soudage, de contrôle non destructif, d'analyse et de mesure ;
- ✓ De développer la recherche appliquée dans le domaine de la sidérurgie et de la métallurgie, telle que l'élaboration et la caractérisation des aciers et des alliages spéciaux ;
- ✓ De maîtriser et de développer la mécatronique et la maintenance appliquée aux installations industrielles ;
- ✓ De développer des programmes de recherche dans l'élaboration, la caractérisation et l'étude du comportement des matériaux non métalliques tels que les composites, les céramiques, etc ;
- ✓ De développer des programmes de recherche dans la technologie du traitement de surface des matériaux et leurs applications.

Actuellement, le CRTI, dont le siège central est situé à Cheraga, ALGER, compte six divisions de recherche et dispose de :

- ✓ L'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie Métallurgie (URASM) située dans l'enceinte du complexe sidérurgique d'El-Hadjar/Annaba, avec trois divisions de recherche ;
- ✓ L'Unité de Recherche en Technologie Industrielle (URTI) située sur le campus de l'Université BADJI MOKHTAR à Sidi Amar/Annaba, avec deux divisions de recherche ;
- ✓ L'Unité de Développement des Couches Minces et Applications située dans la zone industrielle de Sétif, avec deux divisions de recherche ;
- ✓ La plate-forme technologique mécatronique située dans la zone industrielle de Bou Ismail/Wilaya de Tipaza ;
- ✓ La filiale CSC-Expertise Spa située dans la zone industrielle de Bou Ismail/Wilaya de Tipaza.

A l'échelle africaine, le centre se distingue tout particulièrement dans le domaine du contrôle non destructif (CND) en occupant le rang de leader. S'agissant des résultats de la recherche, le centre a produit plusieurs brevets et de nombreuses publications et communications nationales et internationales. Les échanges, la coopération scientifique et technique et l'assistance technique à l'industrie nationale sont au cœur de notre politique générale et de notre stratégie de développement. Dans ce contexte, le CRTI a mis en place des conventions-cadres, des contrats de recherche et de prestation, d'une part, avec plusieurs institutions, établissements universitaires et structures de recherche et, d'autre part, avec des entreprises nationales stratégiques et les multinationales exerçant leurs activités dans le domaine de la technologie industrielle, notamment des hydrocarbures. Cette dynamique a permis la mobilité des chercheurs, la valorisation des résultats de la recherche scientifique et la prise en charge des problèmes du secteur socio-économique. A ce titre, le choix de nos projets de recherche résulte, en premier lieu, des besoins exprimés dans notre domaine d'intervention par l'industrie nationale. Dans ce même esprit de contribution au développement économique du pays, notre filiale CSC-Expertise Spa, accréditée selon la norme internationale ISO/CEI 17020 et disposant d'un potentiel scientifique et technique de 150 ingénieurs et experts hautement qualifiés, offre une assistance technique de qualité à l'industrie nationale en mettant à contribution son savoir-faire

technologique incontestable dans l'application des techniques maîtrisées dans les divisions de recherche du centre. Par ailleurs, la direction générale du centre, consciente des enjeux technologiques et de compétitivité, s'est inscrite dans une démarche qualité de ses laboratoires. Les laboratoires d'essais mécaniques, d'analyses chimiques et d'étalonnage et de vérification CND accrédités selon la norme internationale ISO/CEI 17025, contribuent également de leur côté à l'assistance technique à l'industrie nationale. Véritable support des travaux de recherche, le centre se positionne de plus en plus comme un centre d'appui au développement de l'industrie nationale en travaillant sans relâche à la résolution des contraintes techniques liées au développement scientifique et technique.

En outre, l'établissement reste constamment à l'écoute de ses partenaires nationaux et étrangers, de sorte à pouvoir identifier leurs besoins et de mettre en œuvre tous les moyens matériels et humains nécessaires pour apporter des solutions efficaces aux problèmes posés dans son domaine de compétence.

I.1.2. Missions du centre :

- ✓ Développer la recherche appliquée aux techniques de soudage et de contrôle non-destructif
- ✓ Développer la recherche appliquée dans le domaine de la sidérurgie, la métallurgie et la corrosion
- ✓ Maîtriser et développer la mécatronique et la maintenance appliquée aux installations industrielles
- ✓ Maîtriser et développer de nouveaux matériaux et capteurs ; Développer des procédés technologiques sur les couches minces
- ✓ Organiser, développer et promouvoir le contrôle qualité des installations industrielles
- ✓ Mettre en place un système de formation qualifiante au profit du secteur industriel

I.2. URASM

I.2.1. Présentation du l'URASM :

L'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM/CRTI située dans l'enceinte du complexe sidérurgique METAL ALGERIE d'El-Hadjar/Annaba, est une entité de recherche rattachée au Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI (ex Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle, CSC), sous tutelle du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique(MESRS).

L'unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie est issue de la restructuration de l'ex Direction de Recherche Appliquée (DRA) du groupe SIDER, qui a été créée en 1979 pour répondre aux besoins de la recherche appliquée des industries sidérurgiques et métallurgiques nationales.

L'activité de l'URASM s'organise autour du développement technologique des industries sidérurgiques et métallurgiques en entreprenant des travaux de recherche, d'études et des expertises

L'URASM emploie un potentiel humain en constante croissance ; (Docteurs, post-doctorants, Ingénieurs, Techniciens et autres.), la complémentarité de ces différents grades a permis d'élargir ses objectifs allant de la Recherche et du développement du secteur Industriel sidérurgique et métallurgique aux prestations et aux expertises qui sont réalisées au niveau de ses laboratoires.

L'URASM compte à son effectif deux (02) divisions de recherche et un Atelier des essais, des analyses et des simulations.

Les divisions de recherche sont :

- ❖ Division de propriétés des matériaux (DPM) qui a pour mission :
 - ✓ Optimisation des propriétés d'emploi des matériaux ;
 - ✓ Caractérisation des produits et des processus ;
 - ✓ Contribuer à la réduction de la pollution industrielle de l'environnement sidérurgique et autre ; industries par la valorisation des sous-produits.

❖ Division de la sidérurgie et de la métallurgie (DSM) :

Contribue à la maîtrise et au développement technologique des sidérurgies et des métallurgies en entreprenant des études et des recherches pour :

- ✓ Développer de nouveaux produits, des procédés et des systèmes, dans le domaine de la technologie du fer et de l'acier (préparation matière, fusion-solidification, mise en forme liquide et solide).
- ✓ Mise au point de nouvelles techniques, des méthodes, des modèles et des logiciels associés au métier.
- ✓ Modélisation et simulation des processus sidérurgiques métallurgiques
- ✓ Caractérisation et mesures pour le contrôle qualité des produits et des processus.

❖ Atelier des essais, des analyses et des simulations « AEAS » :

L'atelier est un service commun qui a une double mission ; en plus de sa mission de recherche destinée aux chercheurs, aux enseignants chercheurs et aux étudiants, l'atelier des essais, des analyses et des simulations réalise des prestations d'appui à l'industrie sidérurgique, métallurgique et mécanique par :

- ✓ L'expertise dans le domaine de la métallurgie et des technologies associées ; Contrôle qualité et expertise des matériaux métalliques (Analyses chimiques, essais mécaniques, essais physiques, essais de corrosion),
- ✓ Formation continue des ingénieurs et des cadres du secteur (Processus métallurgiques et sidérurgiques, Diagnostic de Processus, métrologie, chimie, matières premières, etc).
- ✓ Analyse physico chimiques (Laboratoire accrédité ISO/CEI 17025);
- ✓ Essais Mécaniques (Laboratoire accrédité ISO/CEI 17025) ; contrôle de conformité des produits et analyses des avaries et expertises métallurgiques des endommagements de pièces et éléments de structures métalliques.

L'atelier est constitué de six(06) laboratoires, un service technique et une section de qualité :

- ✓ Service technique ;
- ✓ Laboratoire des essais mécaniques « LEM » (Accrédité ISO/CEI 17025) ;
- ✓ Laboratoire d'analyses chimiques « LAC » (Accrédité ISO/CEI 17025) ;
- ✓ Laboratoire de corrosion « LC » ;
- ✓ Laboratoire de mesure pour le contrôle industriel « LMCI » ;
- ✓ Laboratoire de métallographie et traitement thermique « LMTT » ;
- ✓ Laboratoire d'essais physiques « LEP » ;
- ✓ Section qualité qui est rattachée au service Contrôle Qualité du centre siège.

I.2.2. L'organigramme de l'URASM :

L'ensemble des secteurs de l'URASM est configuré sous forme d'organigramme, ci-joint :

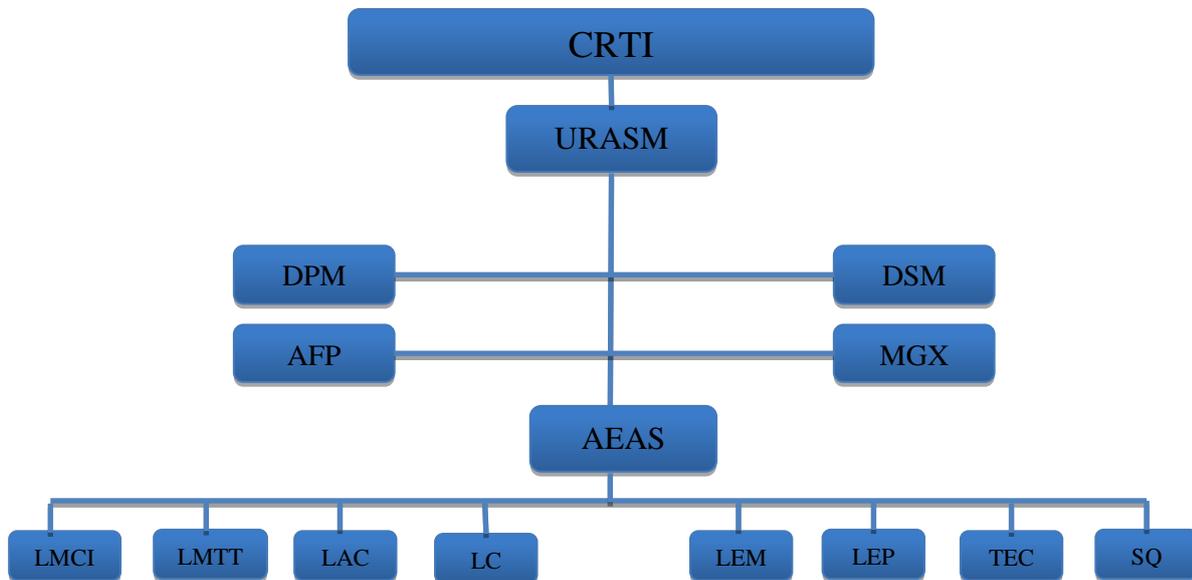


Fig I : Organigramme de l'URASM

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION ET LES INHIBITEURS

La corrosion et la technologie de surfaces représentent une énorme importance pour notre société ; elles touchent toutes les réalisations de la production d'énergie [1]. C'est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [2].

Ce deuxième chapitre consacré à la revue bibliographique a été organisé en deux volets :

- ✓ Concepts de corrosion
- ✓ Protection par inhibiteurs de corrosion

II.1. Concepts de corrosion

II.1.1. Historique

Les travaux de Platon (427-347 BC) contenaient la première description écrite de la corrosion. Platon définit la rouille comme la composante terreuse se séparant du métal.

Georgius Agricola a tenu la même opinion 2000 ans plus tard dans son grand travail minéralogique "*De natura fossilium*": « La rouille de fer est pour ainsi dire une sécrétion de fer métallique. Le fer peut être protégé contre ce défaut par divers

emballages, tels que le plomb rouge, le plomb blanc, le gypse, le bitume ou le goudron »

Le terme de corrosion dérivé du latin *corrodere* (ronger, attaquer) est apparu pour la première fois dans les transactions philosophiques en 1667 [3].

L'étude scientifique de la corrosion a dû attendre les essais de De La Rive à l'université de Grenoble et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cela a été suivi par U.R Evans au début de 1900.

De La Rive concluait que la corrosion est attribuable à un effet électrolytique provoqué par la présence d'impuretés dans le métal [4].

II.1.2. Définition

La corrosion résulte d'interactions physico-chimiques entre le métal et l'environnement provoquant des modifications de ses propriétés accompagnées d'une dégradation du métal.

En général, l'origine de la corrosion est la formation d'une pile électrochimique, qui se forme lorsqu'il y a une différence de potentiel entre deux parties à la surface du métal [2].

Ce phénomène, par lequel les métaux et les alliages subissent de leur environnement une attaque (qui le fait retourner à l'état d'ion métallique, puis d'oxyde, de sulfure, de carbonate, etc ; l'état qu'ils avaient sous leur forme originelle dans les minerais), se traduit par des réactions d'oxydoréduction :



Où Ox et Red sont respectivement l'oxydant et le réducteur.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact d'une solution aqueuse. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique. Elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en présence et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution.

Elle résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales ; la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes :



Il s'agit d'un phénomène très général, qui affecte de nombreux domaines d'activité. Donc, on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant (aqueux, biologique, avec ou sans contrainte mécanique, etc) [5].

II.1.3. Formes de corrosion

Il existe différentes formes de corrosion ; la figure illustre la répartition des formes de corrosion relevées dans un grand Groupe Chimique Européen dans les années 1990 (sur une durée de quatre ans)

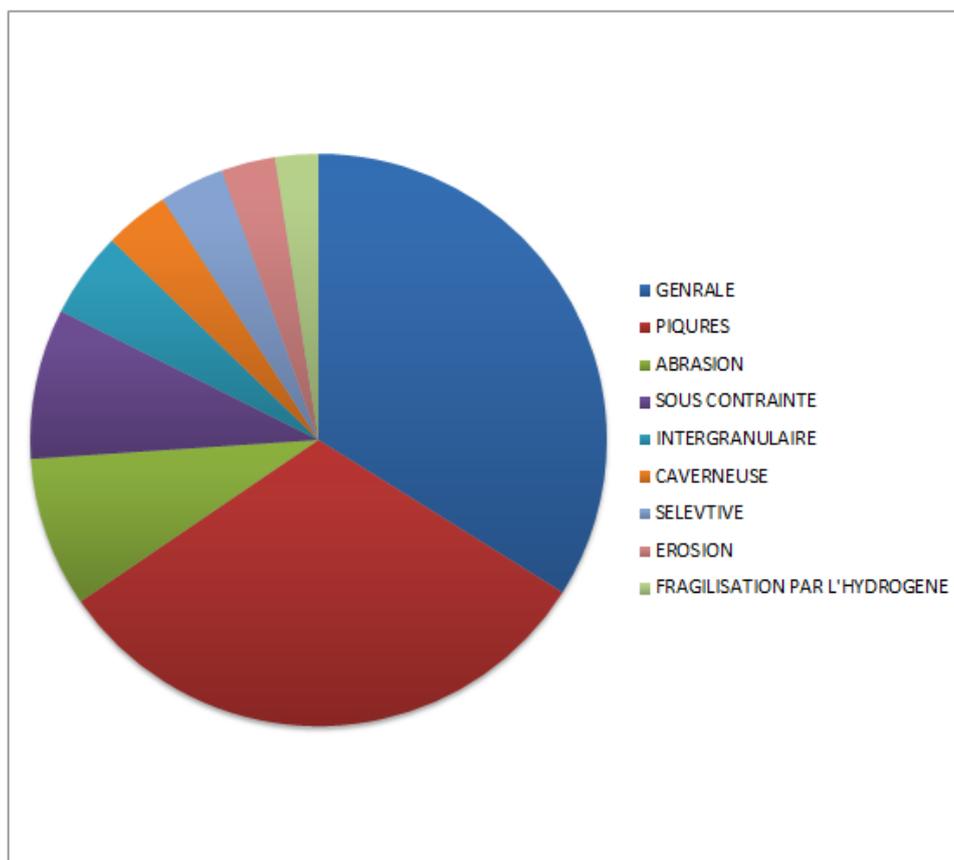
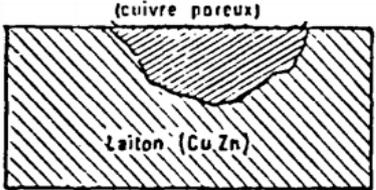
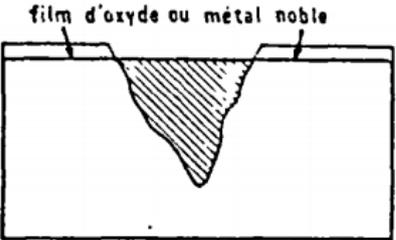


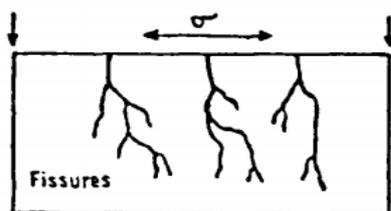
Fig II.1 : Répartition des formes de corrosion relevées dans un grand Groupe Chimique Européen [6]

Le tableau ci-dessous définit les formes de corrosion les plus courantes :

Tab II.1 : Différentes formes de corrosion [7, 8, 9]

Formes	Définitions
<p>1. La corrosion uniforme</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides. • Exemple : Oxydation; dissolution active dans l'acide, polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique
<p>2. La corrosion localisée</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble. • Exemple : Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion inter granulaire.
<p>3. La corrosion sélective</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage • Exemple : Dézincification des laitons (CuZn).
<p>4. La corrosion par piqures</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • La corrosion par piqures est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. • Exemple : Corrosion par piqures des métaux passifs , tels que les aciers inoxydables...

5. La corrosion sous contrainte



- La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.
- Exemple : Corrosion- Érosion, corrosion sous tension

II.1.4. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. On distingue la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique des métaux.

- **La corrosion chimique** c'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse, peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc, on peut dire, que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [10].

- **La corrosion électrochimique** est un phénomène d'oxydo-réduction 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 siégés d'une

corrosion électrochimique qui se superpose à la corrosion chimique proprement dite [11].

- **La corrosion biochimique** 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 [11].

- **Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation** : dans ce cas, les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent, en général, la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient ; il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement). La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque, par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur [12].

II.1.5. La lutte contre la corrosion

La corrosion est un phénomène naturel qui se produit lorsque certaines conditions d'humidité, de température et de composition de l'atmosphère sont réunies. Il est impossible de l'éviter. On peut seulement l'atténuer. La corrosion affaiblit les produits et affecte leur fonction ainsi que leur intégrité. Elle a un impact non seulement sur les coûts mais aussi sur la sécurité et l'aspect esthétique du produit [13].

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Les principaux procédés applicables sont la protection par revêtements, la protection électrochimique et la protection par inhibition [14].

Tab II.2: Les principaux procédés applicables pour la protection contre la corrosion [2]

La protection par revêtements	Cette méthode a été beaucoup développée, de l'utilisation de peintures non métalliques jusqu'à l'application de recouvrement galvanique sur les aciers. Les peintures jouent un rôle de barrière physique qui protège la surface métallique en empêchant le contact direct de cette surface avec les espèces agressives et les autres composants favorisant le commencement de corrosion. Cette méthode a l'inconvénient de n'être pas sûre, car un petit défaut dans l'application de recouvrement provoquera un grand risque de corrosion de l'acier.
La protection électrochimique	La protection cathodique (qui contrôle le courant électrochimique de corrosion), la réalcalinisation et la déchloruration (qui modifient l'environnement autour de l'armature), toutes basées sur l'application de courant électrique entre une anode placée sur la surface à protéger (cathode).
La protection par inhibition	Un inhibiteur de corrosion est une substance qui est ajoutée en petite concentration à un environnement, provoque une diminution significative de la vitesse de corrosion d'un métal situé dans cet environnement.

Le choix du type de protection contre la corrosion dépend des métaux concernés, de l'utilisation de l'application, du milieu dans lequel elle se trouvera et de la somme que l'entreprise est prête à investir [15].

II.1.6. Importance économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : coûts des réparations et pertes de production (temps),

- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [15].

II.2. Protection par inhibiteurs de corrosion

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 [14].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "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 » [16].

II.2.1. Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsque il est soumis à des usinages très sévères (comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.).

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste encore assez mal connu. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés.

En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme : l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial. [15]

II.2.2. Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon leurs :

II.2.2.1. Composition chimique

❖ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent tous au moins un hétéroatome qui, possédant une forte densité électronique, est le centre actif de la molécule.

Les inhibiteurs organiques agissent par :

- Adsorption à la surface (cas des composés aminés et soufrés)
- Neutralisation ou alcanisation du milieu corrosif.
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal
- Hydrophobisation de la surface du métal. [17]

❖ 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 souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont

essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ...

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. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [18].

II.2.2.2. Modes d'action

❖ Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

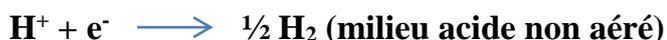
- ✓ Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



exemple :



- ✓ Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé

inhibiteur cathodique. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [19].

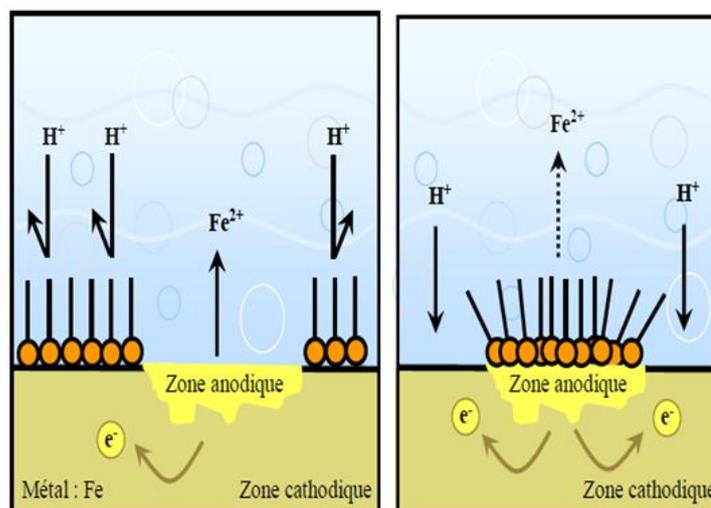


Fig II.2. : Formation des couches barrières anodiques et cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

❖ Mécanismes d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat [20].

II.2.2.3. Natures électrochimiques

❖ Les inhibiteurs anodiques

Ils ont une action sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

❖ Les inhibiteurs cathodiques

En induisant une augmentation de la surtension cathodique, ils réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas, par contre, le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou des hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes.

❖ Les inhibiteurs mixtes

Ils ont à la fois des propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [17].

II.2.3. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux. [20]

II.2.4. Types d'adsorption

II.2.4.1. Chaleur d'adsorption

L'équation de Gibbs-Helmholtz donne une relation entre l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} , l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad (\text{éq II.1})$$

Pour qu'il y ait adsorption, il faut que ΔG_{ads} soit négatif. Or, ΔS_{ads} est toujours négatif, car les atomes ou les molécules adsorbés perdent des degrés de liberté durant le processus. Par conséquent comme ΔH_{ads} est négatif, l'adsorption est un procédé exothermique.

$$Q_{\text{ads}} = - \Delta H_{\text{ads}} \quad (\text{éq II.2})$$

La chaleur d'adsorption Q_{ads} dépend de l'énergie des liaisons formées entre les atomes adsorbés et la surface ; elle permet de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique [1].

II.2.4.2. Adsorption physique ou physisorption

Elle est due aux forces faibles, du type Van Der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. C'est un phénomène réversible ou la chaleur d'adsorption Q_{ads} ne dépasse pas 50 kJ.mol^{-1} .

L'espèce adsorbée doit recevoir une énergie au moins égale à Q_{ads} pour quitter la position d'équilibre. Lors de la physisorption, plusieurs couches d'atomes adsorbés peuvent se superposer [1].

II.2.4.3. Adsorption chimique ou chimisorption

Caractérisée par une chaleur d'adsorption de 100 à 500 kJ.mol^{-1} qui implique des liaisons fortes. Généralement une seule couche d'atomes ou de molécules est adsorbée [1].

II.2.4.4. Isotherme d'adsorption

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption :

$$\Theta_i = N_i / N_0 \quad (\text{éq I.3})$$

i : quantité adsorbée d'une espèce.

Θ_i : le recouvrement de la surface.

N_i : nombre de sites occupés par l'espèce adsorbée.

N_0 : nombre total de sites par unité de surface.

Dans le cas d'une espèce en solution, telle qu'un inhibiteur de corrosion, la concentration C_i remplace généralement l'activité [1] :

$$\Theta_i = f(C_i) \quad (\text{éq I.4})$$

II.2.5. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin. :

II.2.5.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose qu'il existe un nombre fixe de sites à la surface. 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 [20].

$$\text{La vitesse d'adsorption} \quad V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} (1-\theta) C_{\text{inh}} \quad (\text{éq II.5})$$

$$\text{La vitesse de désorption} \quad V_{\text{des}} = K_{\text{des}} \theta \quad (\text{éq II.6})$$

$$\text{A l'équilibre les deux vitesses sont égales :} \quad K_{\text{ads}} (1-\theta) C_{\text{inh}} = K_{\text{des}} \theta \quad (\text{éq II.7})$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}} C_{\text{inh}} = b C_{\text{inh}} \quad (\text{éq II.8})$$

$$\text{Taux de recouvrement de la surface :} \quad \theta = \frac{b C_{\text{inh}}}{1+b C_{\text{inh}}} \quad (\text{éq II.9})$$

Avec :

θ : La fraction de sites occupés

$1-\theta$: la fraction de sites d'adsorption non occupé

b : le coefficient d'adsorption

II.2.5.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de 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 [20]:*

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp(-a(1-\theta))} \quad (\text{éq I.10})$$

a : une constante d'interaction entre particules adsorbées.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.2.5.3. Isotherme de Frumkin

$$\ln \theta / C (\theta-1) = \ln K + 2 a \theta \quad (\text{éq I.11})$$

Le paramètre « a » exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si « a » tend vers 0 ($a \rightarrow 0$), l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [20].

II.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques [20].

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 avant adsorption. D'après Bockris [30] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal se schématise comme suit :

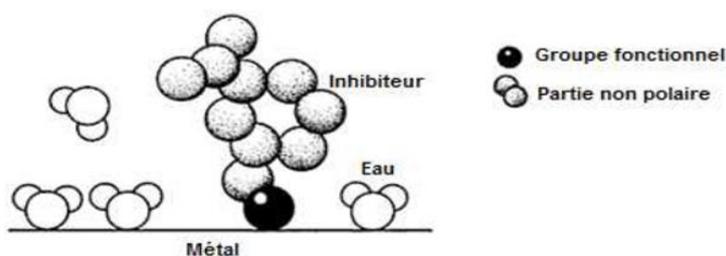


Fig II.4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

II.2.7. Influence de l'état de surface

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion, car la corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement. Il semble aussi que l'orientation de la surface dans le milieu corrodant joue aussi un rôle, ainsi que le rayon de courbure des pièces [12].

On peut observer un gradient de composition ou de structure pour une phase donnée

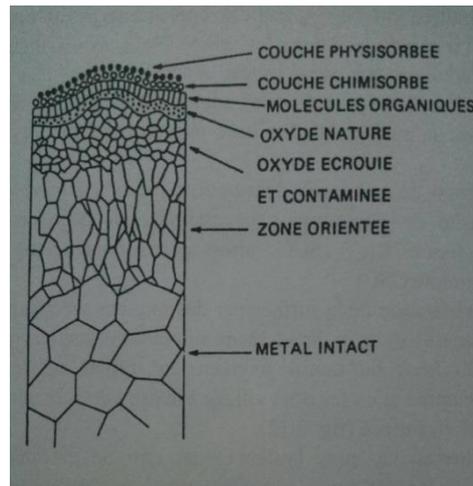


Fig II.5 : Représentation schématique de l'état structural et analytique d'un matériau au voisinage de sa surface, après préparation par polissage abrasif.

Cet état qui caractérise l'interface dépend des traitements d'obtention et de préparation et va intervenir sur les propriétés locales [21] :

- Microgéométrie ou rugosité
- Structure (en termes de cristallographie, de taille et d'orientation des grains,...)
- Composition et présence d'éléments étrangers incorporés dans la zone superficielle lors de la préparation, enrichissement ou appauvrissement en éléments d'addition, ...
- Comportement mécanique : existence de contraintes résiduelles (tension ou compression), ...

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce présent chapitre comporte les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour permettre d'étudier le phénomène de corrosion de l'acier en milieu acide en absence et en présence d'un inhibiteur de corrosion. Une description du matériau, de l'électrolyte et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs. La méthode de caractérisation de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III.1. Le matériau :

III.1.1. L'acier

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0.008 à environ 2 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : en deçà de 0.008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de « fer » ; au-delà de 2 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'aciers « doux, mi-doux, mi-durs, durs ou extra-durs » (classification traditionnelle).

Tab III.1 : Classification des aciers

Acier	Très doux	doux	Basse teneur en C	Teneur moyenne en C	Teneur plus élevée en C	à ressort
Teneur en C (%)	0.05-0.15	0.15-0.25	0.25-0.40	0.40-0.60	0.60-0.70	0.70-0.90

Les propriétés des aciers peuvent être modifiées en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et dans ce cas on parle d'aciers alliés. De plus, leurs caractéristiques peuvent être améliorées par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à cœur de la matière ; on parle alors d'aciers traités [17].

III.1.2. La spectrométrie de fluorescence des rayons X :

La fluorescence des rayons X (FRX) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées [22].

III.2. Le milieu corrosif

Puisque les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution de HCl à 0.1N nous allons décrire compendieusement ce milieu corrosif :

- ✓ Le chlorure d'hydrogène est, dans les conditions normales, gazeux. Sa dissolution dans l'eau donne l'acide chlorhydrique [25] qui désigne une solution aqueuse incolore de chlorure d'hydrogène (HCl) composée d'ions hydronium, H_3O^+ , et d'ions chlorure, Cl^- . L'acide chlorhydrique est un monoacide fort qui se dissocie totalement dans l'eau [23].
- ✓ Dans les milieux chlorhydriques concentrés et chauds, l'utilisation des aciers inoxydables n'est pas envisageable. Les matériaux métalliques qui

offrent une bonne résistance à la corrosion sont le zirconium, le tantale et certains alliages de nickel. [21]

III.3. Dispositif expérimental

Pour toutes les mesures électrochimiques stationnaires ($E=f(t)$, $i=f(E)$, $R_p=f(t)$) et non stationnaires (SIE et $i=f(t)$), nous avons utilisé un Potentiostat / Galvanostat / de type Autolab associé au logiciel Nova 2 (c'est le nouveau logiciel d'électrochimie avancé de Metrohm Autolab, il est utilisée pour contrôler tous les instruments et accessoires Autolab compatibles), et relié à une cellule électrochimique à trois électrodes (Fig III.1).

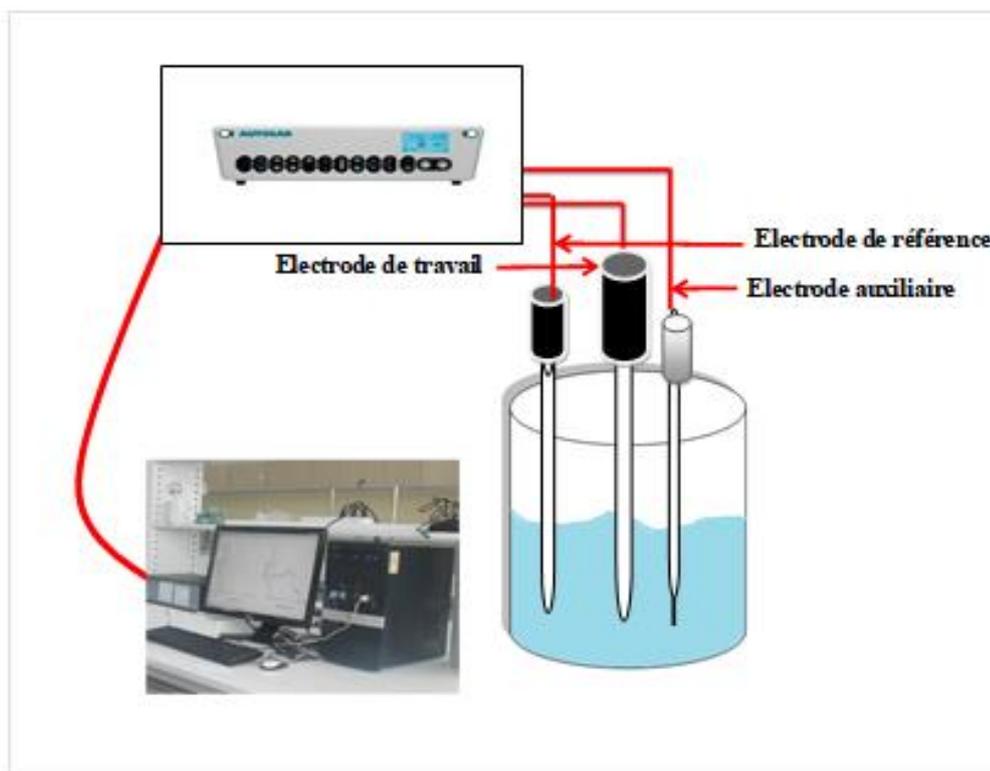


Fig III.1 : Dispositif expérimental

III.4. Techniques expérimentales

Pour étudier le comportement à la corrosion des électrodes en acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence d'inhibiteur, deux méthodes ont été utilisées :

- ✓ Les méthodes électrochimiques : elles permettent tout d'abord de choisir et de déterminer les concentrations optimales de l'inhibiteur pour une bonne

protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur.

- ✓ La méthode gravimétrique

III.4.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont classées en deux catégories :

- ✓ Les méthodes stationnaires;
- ✓ Les méthodes non stationnaires (transitoires).

III.4.1.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte les couples redox dans la solution [26]. Les mesures électrochimiques permettent de déterminer les réactions des phénomènes de corrosion : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur...

III.4.1.1.1. Méthode des droites de Tafel

Il s'agit, en fait, d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (Fig III.2), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion, i_{corr} ($A.cm^{-2}$).

En électrochimie, la polarisation est un phénomène qui explique la diminution d'une densité de courant, elle est anodique ou cathodique [4].

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$I = I_{\text{corr}} \{ \exp[2,3(E-E_{\text{corr}}) / b_a] - \exp[2,3(E_{\text{corr}}-E)/b_c] \} \quad (\text{éq III.1})$$

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho \quad (\text{éq III.2})$$

Avec b_a : potentiel anodique
 b_c : potentiel cathodique

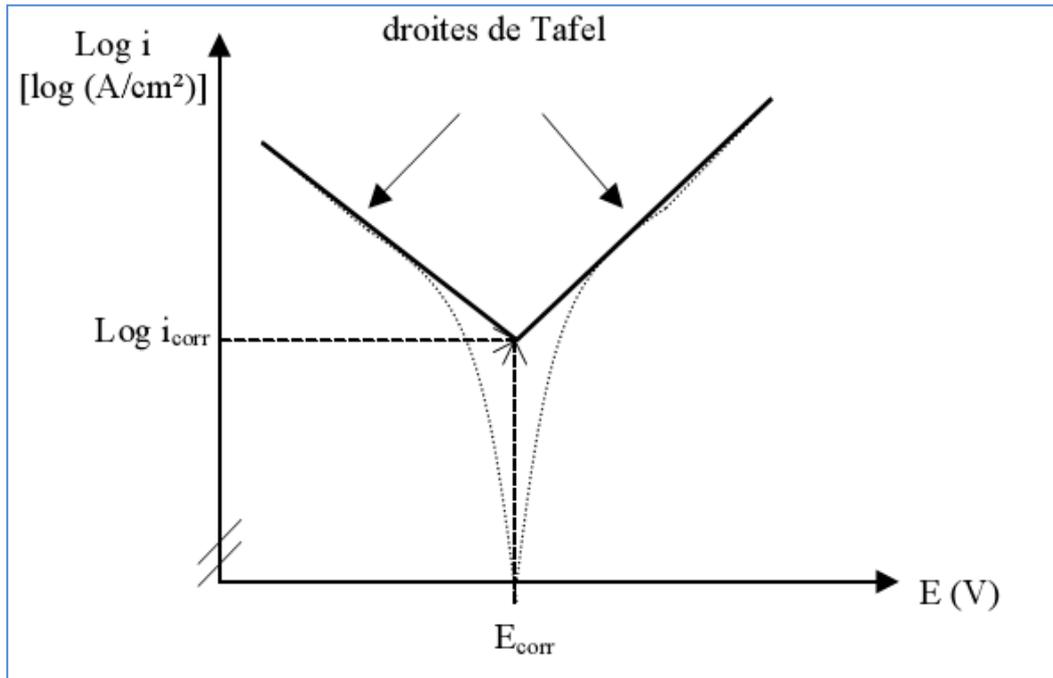


Fig III.2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente des restrictions :

- ✓ les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✓ les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

III.4.1.1.2. Méthode de la résistance de polarisation (R_p):

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation, qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion [27,28]. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé comme suit :

$$I_{corr} = B/R_p \quad (\text{éq III.3})$$

Avec : $B = b_a \cdot b_c / 2,3(b_a + b_c)$

Cette constante B, mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes. Il est toutefois possible de déterminer B par calibration à partir de mesures de pertes de masse.

III.4.1.2. Techniques transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou modulation.

III.4.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique, de sorte que, la réponse du système puisse être analysée, dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées, afin de pallier un certain nombre de contraintes, apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal, ou

lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante, quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

L'impédancemétrie est une mesure électrochimique non stationnaire, dans laquelle on mesure l'impédance en fonction de la fréquence ω .

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im} \quad (\text{éq III.4})$$

Elle repose sur la modulation sinusoïdale du potentiel à une fréquence donnée, autour du potentiel d'équilibre du système électrochimique, puis l'enregistrement de l'intensité et l'extraction de sa composante sinusoïdale, à la même fréquence que le signal d'entrée (Fig III.3). Le déphasage des deux signaux et le rapport des modules $\Delta E / \Delta i$ sont calculés. Le balayage est effectué depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences. L'amplitude de la modulation est généralement de l'ordre de 5 à 20 mV, afin que le système électrique formé par l'interface électrochimique ait un comportement linéaire.

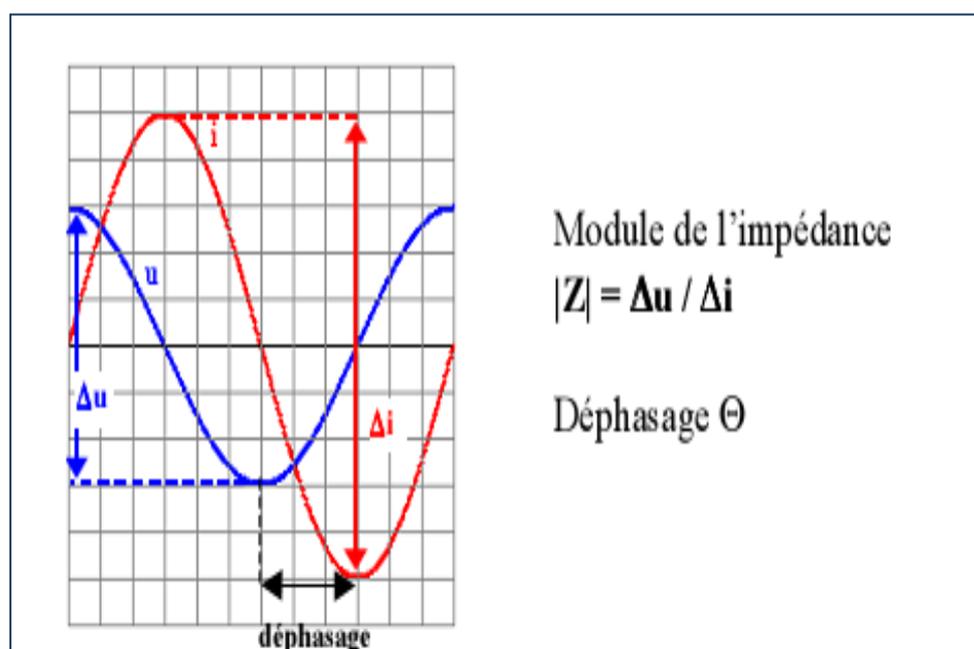


Fig III.3 : SIE ; tension alternative imposée et réponse du système

Les variations de l'impédance complexe sont représentées :

- ✚ soit dans le plan de Bode, sous la forme de deux courbes : le logarithme du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, ou la phase en fonction du logarithme de la fréquence ;
- ✚ soit sous forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de Nyquist: on trace alors $Z_{\text{réel}}$ en fonction de $-Z_{\text{im}}$.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion.

Ainsi, le comportement d'un métal actif sans couche protectrice peut être généralement simulé par un simple circuit équivalent dit de Randles (fig III.4). Ce circuit comprend une capacité C_{dc} appelée capacité de la double couche et une résistance R_t appelée résistance au transfert de charge. La résistance R_{el} caractérise le comportement résistif de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [29].

Le diagramme de Nyquist associé au circuit équivalent de Randles est représenté (fig III.4) ; lorsque la cinétique de corrosion est entièrement gouvernée par des réactions de transfert de charge à travers l'interface, la résistance au transfert de charge s'identifie à la résistance de polarisation.

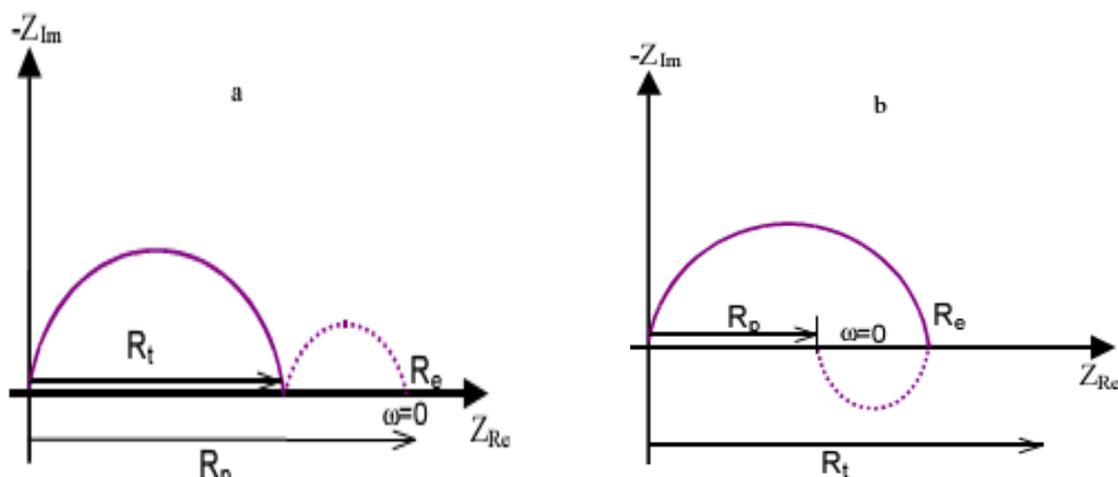


Fig III.4 : a) Formation anodique d'un film passivant, effet capacitif : $R_p > R_t$,
 b) Désorption d'un inhibiteur, effet inductif, $R_p < R_t$

Un métal ayant une couche protectrice a généralement un comportement capacitif [24].

Dans le circuit équivalent apparaît un terme C_c dont la valeur de capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur du revêtement. Lorsque le revêtement de surface est poreux ou fissuré, le problème se pose alors du confinement du courant et des produits de réaction dans les pores. Un élément supplémentaire apparaît : la résistance des pores, qui, dans le cas de l'immersion d'un échantillon recouvert dans un électrolyte agressif, peut être très élevée au début d'immersion et peut décroître progressivement si la porosité augmente. Si des produits de dissolution ou de corrosion les remplissent, cette résistance augmentera à nouveau. Tous ces phénomènes donnent lieu à un circuit équivalent plus complexe, tel que celui présenté sur la figure III.5.

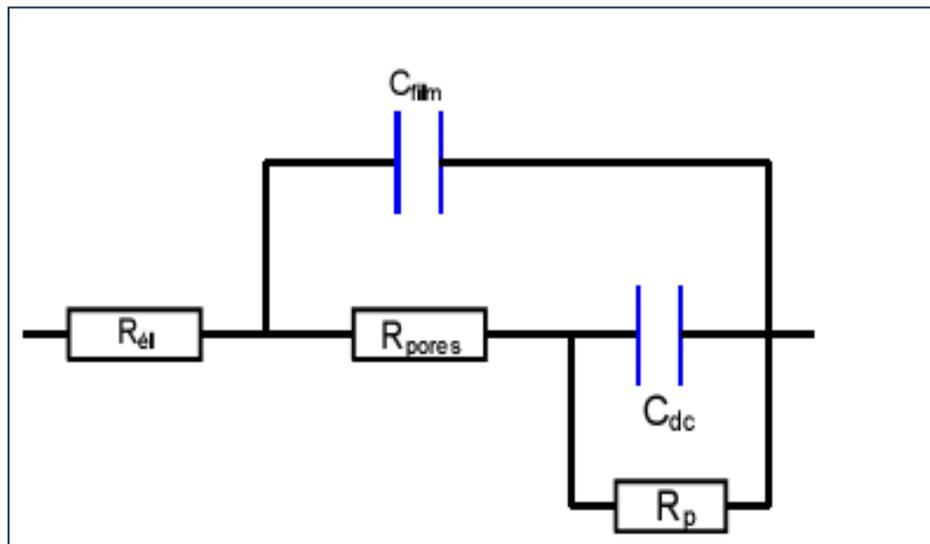


Fig III.5 : Exemple de circuit électrique équivalent simulant un métal revêtu

III.4.2. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être 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 déterminée après un temps d'immersion « t » et est calculée par la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta M}{S.t} \quad (\text{éq III.5})$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

- ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps « t »
- S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$E(\%) = \frac{V^o - V}{V} * 100 \quad (\text{éq III.6})$$

Où V^o et V représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [30].

CHAPITRE IV :
ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR FILMANT D'UN INHIBITEUR SUR LA
CORROSION DE L'ACIER DANS HCl A 0.1N

IV.1. Introduction :

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux sous l'influence oxydante de leur environnement. Elle touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents et elle est assimilable à un gaspillage de matières premières en pouvant provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement.

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction. Il est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse.

En raison de la viabilité de l'acier et vu son coût élevé de production et d'installations, la plupart des industries ont adopté plusieurs mesures visant à prolonger sa durée de vie.

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et leurs alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs, dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal, sont les plus fréquemment employés. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [34].

La plupart des inhibiteurs employés sont des composés organiques qui contiennent des atomes comme le soufre, l'azote et l'oxygène.

Dans ce chapitre, il nous a semblé intéressant d'étudier l'action inhibitrice de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone sur la corrosion de l'acier à 99.95% de pureté dans un milieu d'acide chlorhydrique à 0.1 N. Pour ce faire, on a étudié :

- ✓ les paramètres électrochimiques : la vitesse de corrosion V_c , le potentiel de corrosion E_c , les pentes de Tafel anodiques et cathodiques et la résistance de polarisation R_p par les méthodes non stationnaires ;
- ✓ l'influence du temps d'immersion par l'étude gravimétrique ;
- ✓ l'isotherme d'adsorption ;
- ✓ la caractérisation de l'état de surface en absence et en présence d'inhibiteur

IV.2. Matériels utilisés :

IV.2.1. Matériau :

Le matériau utilisé dans cette étude comme une électrode de travail est de l'acier à 99.95% de pureté .Sa composition obtenue par la méthode FRX (La spectrométrie de fluorescence des rayons X) qui a été effectuée au laboratoire d'analyses chimiques « LAC » (Accrédité ISO/CEI 17025) au niveau de l'unité de l'URASM-ELHADJAR, est donnée dans le tableau III.1 ci-dessous :

Tab IV.1 : Composition chimique de l'acier utilisé dans cette étude

Elément	Symbole	% massique
Carbone	C	0.17
Manganèse	Mn	1.40
Phosphore	P	0.045
Soufre	S	0.045
Azote	N ₂	0.009

La teneur en carbone est de 0.17 %, donc on peut classer cet acier comme un acier doux (Tab III.1).

IV.2.2. Préparation de l'échantillon métallique

L'échantillon de l'acier utilisé dans cette expérience est de forme cubique dont la surface active est de 0.5 cm^2 . Il a été découpé sur une tronçonneuse de type MECATOME T300.



Fig IV.1 : Tronçonneuse MECATOME T300

L'échantillon est enrobé dans une résine après qu'ait été fixée une amenée de courant (un simple fil électrique de courant rigide et gainé) par soudure à l'étain si le chauffage n'altère pas le matériau, par vissage, par collage, ou par contact au mercure [21] (fig IV.3). La surface est ainsi bien définie et le matériau doit être :

- Poli : en utilisant une polisseuse sous eau (fig IV.2) avec un papier abrasif (120 et 4000)



Fig IV.2 : Polisseuse à eau

- dégraissé et nettoyé avec l'acétone (c'est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car il a l'avantage de solubiliser de manière particulièrement rapide de nombreuses espèces organiques)
- rincé avec de l'eau distillée
- et séché

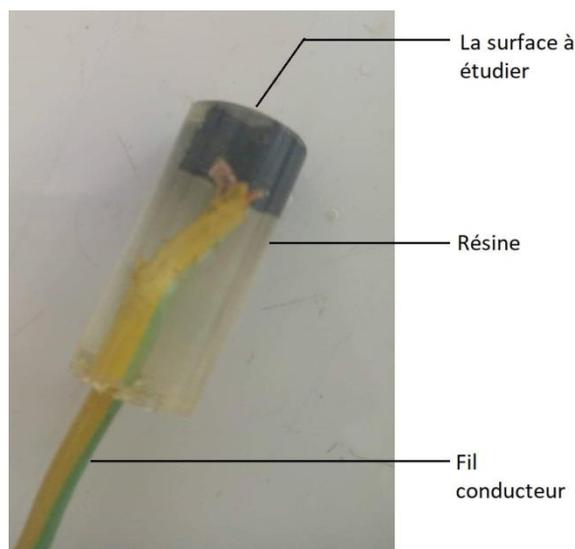


Fig IV.3 : Electrode de travail

IV.2.3. L'électrolyte :

La préparation et les propriétés de l'électrolyte sont expliquées en détails dans le tableau qui suit :

Tab IV.2 : Caractéristique et préparation de l'électrolyte

La solution électrolytique	HCl	Acide chlorhydrique
Masse volumique	ρ	1190 g/L
Pureté	% massique	38%
Masse molaire	M_{HCl}	$M_H + M_{Cl} = 1 + 35.5 = 36.5$ g/mol
Masse	m	$m = \frac{1190 * 38}{100} = 452.2$ g
Le nombre de mol	n	$n = \frac{m}{M} = \frac{452.2}{36.5} = 12.4$ mol
La normalité de l'HCl	N_2	$N = 12.4$ N
La normalité voulue	N_1	0.1 N
Le volume	V_1	1 L
Le volume prélevé	V_2	$N_1 V_1 = N_2 V_2$ $V_2 = \frac{N_1 * V_1}{N_2} = \frac{0.1 * 1}{12.4} = 0.008$ L = 8mL

Quatre manipulations ont été réalisées dans notre étude avec trois concentrations d'inhibiteurs effectuées :

M_1 : acier + HCl à 0.1N (en absence d'inhibiteur)

M_2 : acier + HCl à 0.1N + inhibiteur à 30 ppm

M_3 : acier + HCl à 0.1N + inhibiteur à 60 ppm

M_4 : acier + HCl à 0.1N + inhibiteur à 90ppm

IV.2.4. Inhibiteur de corrosion :

Nous avons utilisé un inhibiteur synthétisé : [2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone]. Nous avons procédé, en premier lieu, à ses caractérisations qualitatives par IR, et en deuxième lieu, à son étude électrochimique stationnaire et

non stationnaire sur l'acier dans HCl à 0.1N, à différentes concentrations de 30ppm, 60ppm et 90ppm .

IV.2.4.1 Caractérisation spectroscopique

IR (KBr, v, cm⁻¹): 2922 (C-H), 1658 (C=O), 1599 (C=C).

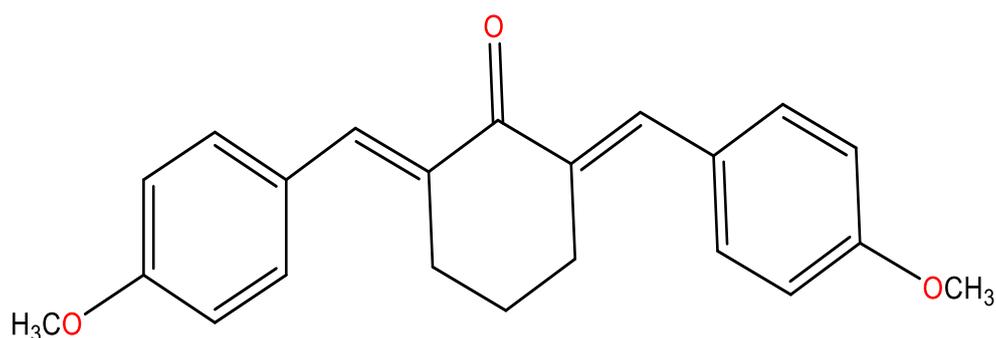


Fig IV.4 : Structure moléculaire du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.

IV.2.4.2. Les caractéristiques physico-chimiques

Tab IV.3 : Les caractéristiques physico –chimiques du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Rendement (%)	T de fusion (°C)	Forme et couleur
Tracé C ₂₂ H ₂₂ O ₃	334.16	80	176-178	Cristaux jaunes

Cet inhibiteur est un composé organique qui ne peut être dissous que dans une solution appelée DMSO.

Le **DMSO** ou diméthylsulfoxyde ou méthylsulfoxyde (C₂H₆OS) est un solvant organique utilisé en chimie ou biologie, notamment comme agent protecteur lors de la

congélation de cellules ou tissus. C'est un liquide dense et incolore. Il est totalement miscible dans l'eau et est moyennement inflammable [32].

IV.3. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation comprend les éléments suivants :

- **Une cellule de mesure à trois électrodes** : Les essais électrochimiques en hydrostatique sont réalisés dans une cellule classique à trois électrodes ;
 - ✓ une électrode de travail en acier enrobé dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane de surface 0.5 cm^2 ;
 - ✓ une électrode de référence au calomel saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$) ($E_{\text{O ECS}} = + 0, 241 \text{ V/ENH}$) ;
 - ✓ une électrode auxiliaire ou une contre électrode en platine à fil et de surface 1 cm^2 .

- **Un dispositif de régulation** : un potentiostat, permettant d'appliquer et de faire varier le potentiel entre l'électrode de travail et la référence.

- **Un dispositif de commande** : il pilote le système de régulation et permet l'acquisition des données, qui sont transcrites sous forme de tableaux, de valeurs ou de graphes.

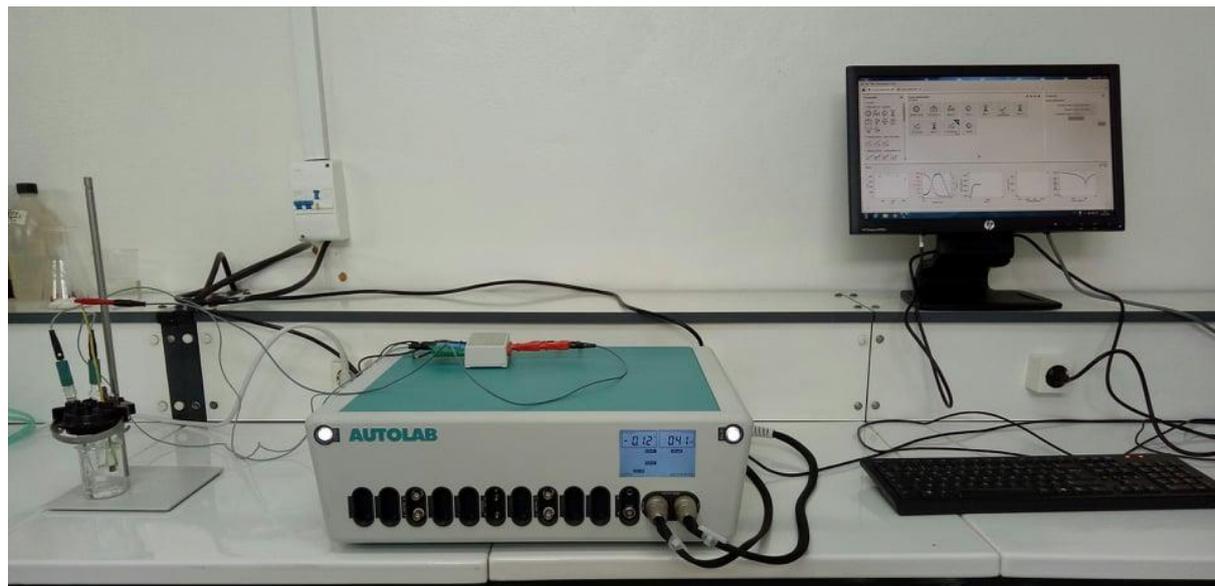


Fig III.5 : Appareillage expérimental de l'étude électrochimique dans le laboratoire de corrosion « LC » à l'URASM-ELHADJAR

IV.4. Effet d'inhibition

IV.4.1. Courbes des polarisations

La figure IV.6 présente les courbes de polarisation de l'acier, obtenues dans HCl à 0.1N en absence et en présence de l'inhibiteur organique ; 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations de 30 ppm, 60 ppm et 90 ppm, avec un temps d'immersion de 3600 s et une vitesse de balayage de 1 mV/s.

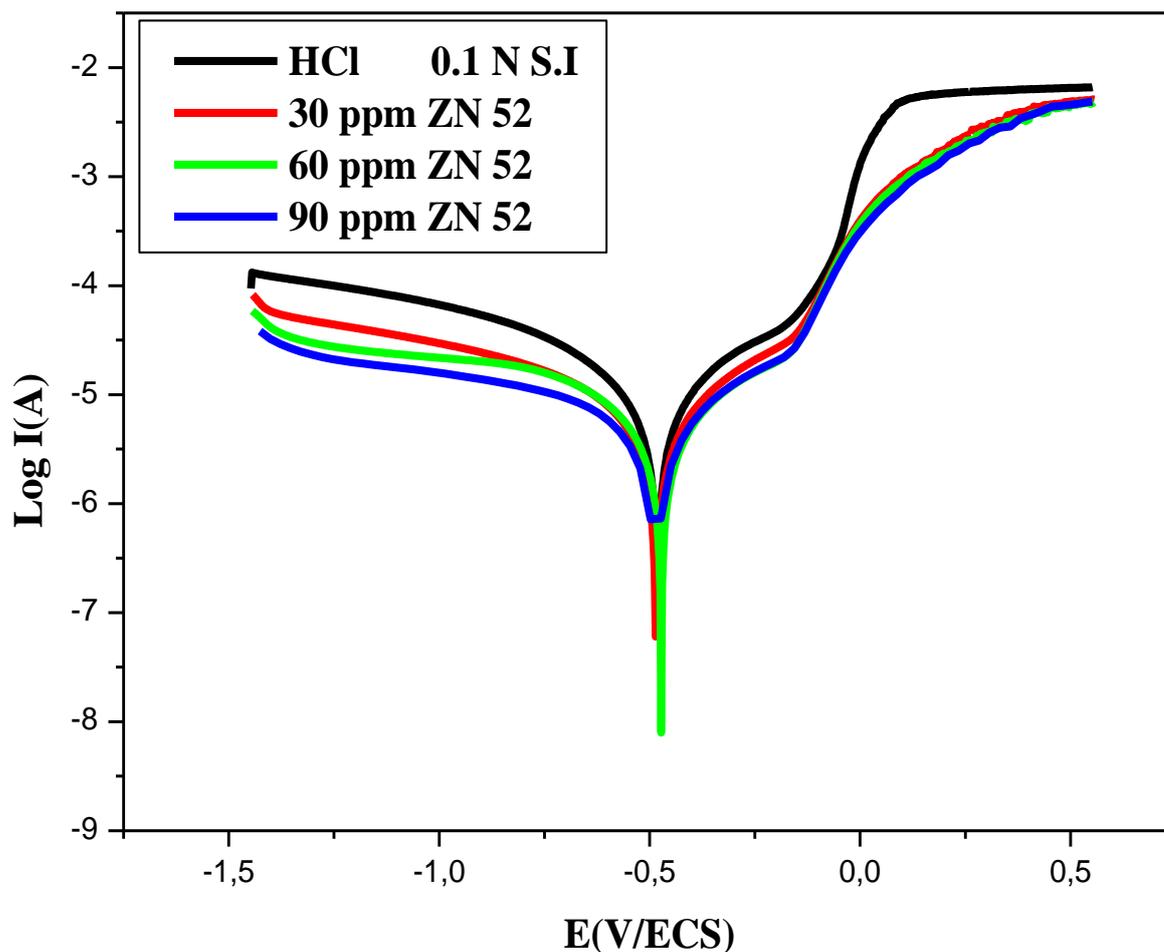


Fig IV.6: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone aux différentes concentrations.

Discussion :

Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur déplace le potentiel de corrosion légèrement vers des valeurs positives pour toutes les concentrations de l'inhibiteur : plus on déplace le potentiel vers des valeurs électropositives ; polarisation anodique, plus on favorise, d'un point de vue thermodynamique, la réaction d'oxydation et plus sa vitesse, donc la valeur de i , augmente. Ainsi l'addition d'inhibiteur à différentes concentrations n'a aucun effet notable sur les réactions cathodiques et anodiques, sauf pour la concentration 60 ppm où on remarque une diminution claire de la densité de

courant cathodique et anodique. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone, qui bloquent les sites actifs anodiques et cathodiques sur la surface métallique de l'acier [31]; ce qui est caractéristique d'un mode de comportement mixte.

Le tableau IV.4 regroupe les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans HCl à 0.1 N en absence et en présence des différentes concentrations de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.

L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ et le taux de recouvrement θ sont calculés par les relations suivantes :

$$E(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100$$

(éq IV.1)

$$\theta = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}}$$

(éq IV.2)

Où i_{corr} : densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur.

i'_{corr} : densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tab IV.4 : Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans HCl à 0.1 N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations.

C (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	B_a (mV.dec ⁻¹)	B_c (mV.dec ⁻¹)	E (%)	θ
0	-502.20	35.6	90.4	87.6	/	/
30	-482.10	8.2	72.1	42.0	76.96	0.7696
60	-462.03	0.8	62.4	48.7	97.75	0.9775
90	-479.94	4.9	77.9	42.4	86.23	0.8623

D'après les valeurs des paramètres électrochimiques (Tab IV.4), nous notons que l'addition de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone jusqu'à 60 ppm entraîne :

- ✓ Un déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs positives de **- 502.20 mV/ECS à -462.03 mV/ECS**.
- ✓ Une diminution de la densité de courant (i_{corr}) jusqu'à une valeur minimale de **0.8 $\mu A.cm^{-2}$**
- ✓ Une augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de **97.75%** pour la concentration 60 ppm de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.

IV.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution apparaissent. Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence **100 KHz-10 mHz**, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude **10 mV** et une chaîne de corrosion de marque Autolab 302N; associé à un logiciel Nova 2.

Les diagrammes de Nyquist , réalisés en milieu acide HCl à 0.1N en absence et en présence d'inhibiteur, après une heure d'immersion t, avec l'addition de différentes concentrations de 30 ppm, 60 ppm et 90 ppm de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone , sont présentés sur les figures III.7 et III.8

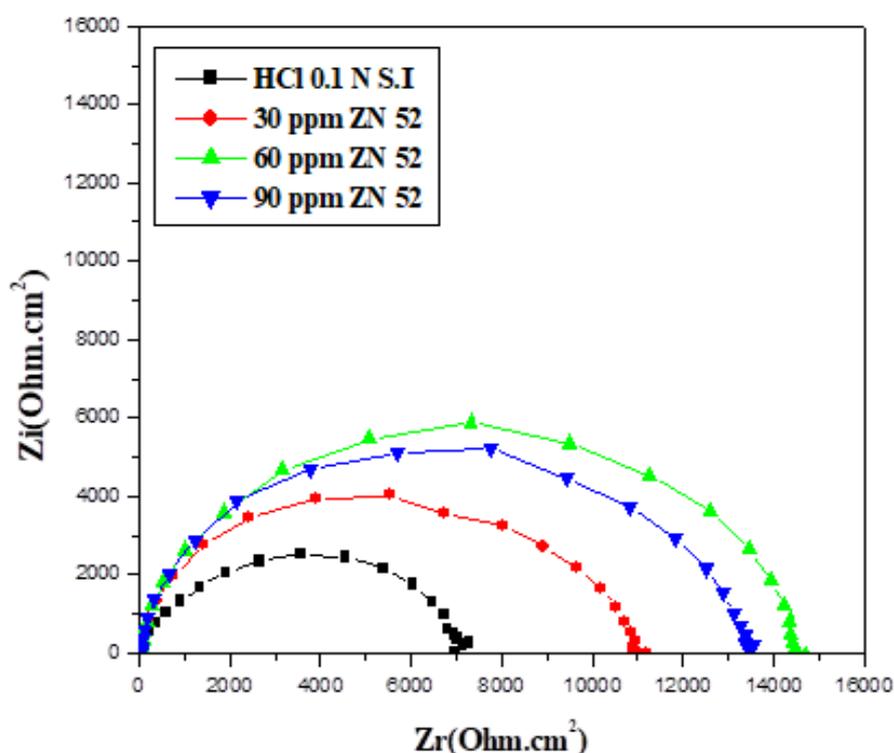


Fig IV.7 : Diagrammes d'impédance électrochimiques Nyquist de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations.

Discussion :

Le tracé des spectres d'impédance en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (Fig IV.7), donne une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels. La taille de la boucle augmente visiblement avec l'addition d'inhibiteur notamment pour la concentration 60 ppm, où on atteint une valeur maximale de la R_t (1062.03 ohms.cm²), (Tab IV.5). Cela signifie qu'un seul phénomène s'est passé à l'interface matériau/milieu qui est le phénomène de transfert de charge, car la capacité mesurée à la valeur de la fréquence maximale de la boucle est supérieure à une capacité de la double couche typique (Tab IV.5).

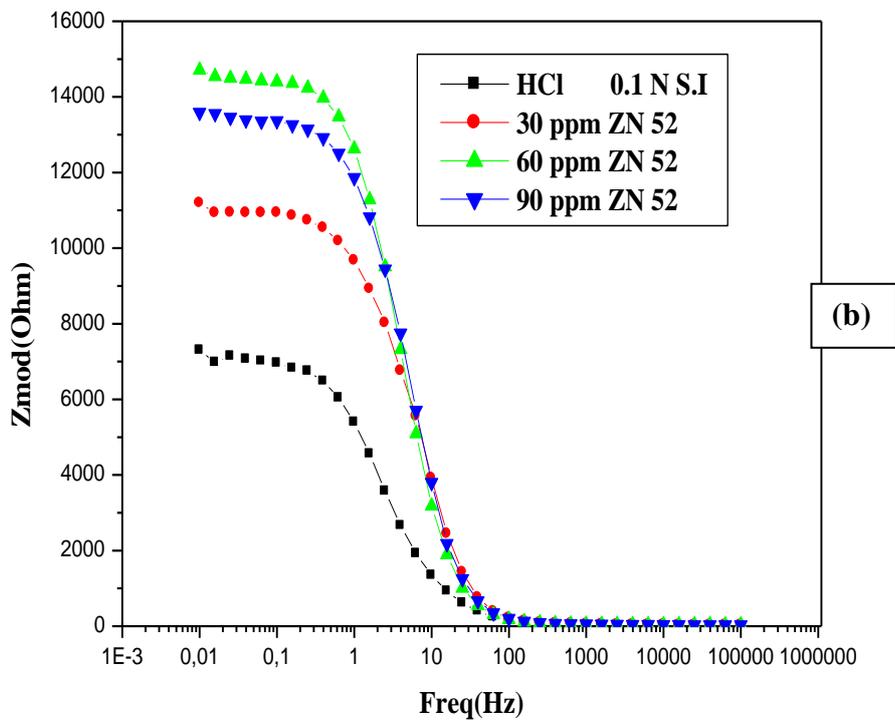
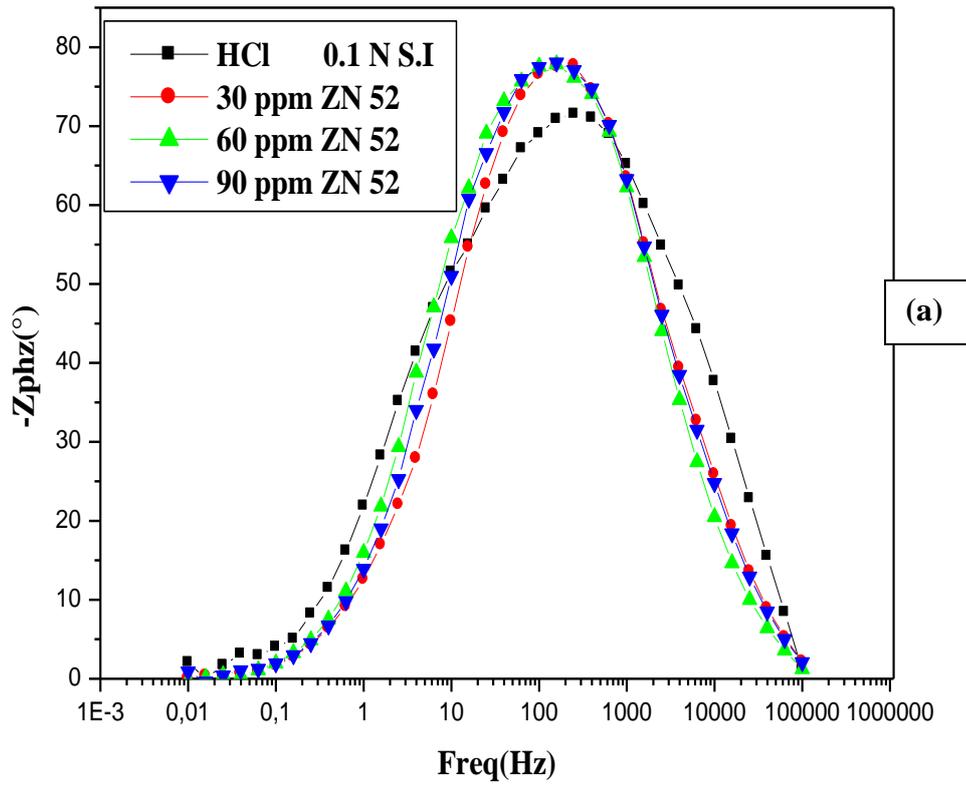


Fig IV.8 : Diagrammes d'impédance électrochimiques : (a) et (b) Bode de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à différentes concentrations.

Discussion :

Nous remarquons sur les diagrammes de Bode:

- ✓ Fig IV.8 (a) : que la concentration 60 ppm représente la plus grande résistance (module) aux faibles fréquences par rapport aux autres concentrations puis elle diminue directement en augmentant la fréquence de 1 à 100 Hz ; aux hautes fréquences, une région résistive pour la concentration 60 ppm de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.
- ✓ Fig IV.8 (b) : une seule constante de temps, pour les différentes concentrations de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.

Le Circuit électrique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure IV.9 dans le cas d'adsorption du composé 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément de la capacité de la double couche (C_{dl}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface, positionné en parallèle à une résistance de la double couche (transfert de charge) (R_t).



Fig IV.9 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la R_t selon la relation:

$$E(\%) = \frac{R_{t\text{inh}} - R_t}{R_{t\text{inh}}} \times 100 \quad (\text{éq IV.3})$$

Où R_t et $R_{t\text{inh}}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier dans HCl à 0.1 N sans et avec inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques obtenus après sont représentés dans le tableau IV.5

Tab IV.5 : Efficacités inhibitrices calculées et paramètres électrochimiques déduits du circuit électrique de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4- methoxybenzylidene) cyclohexanone

C (ppm)	R_t (ohm.cm ²)	C (μF/cm ²)	R_p kΩ.cm ²	C (μF/cm ²)	E_{Rt} (%)
0	155.20	35.6	7	132,4	/
30	282.10	8.2	11	74,42	44.98
60	1062.03	0.8	15	58,72	85.38
90	579.94	4.9	13.5	82,92	73.24

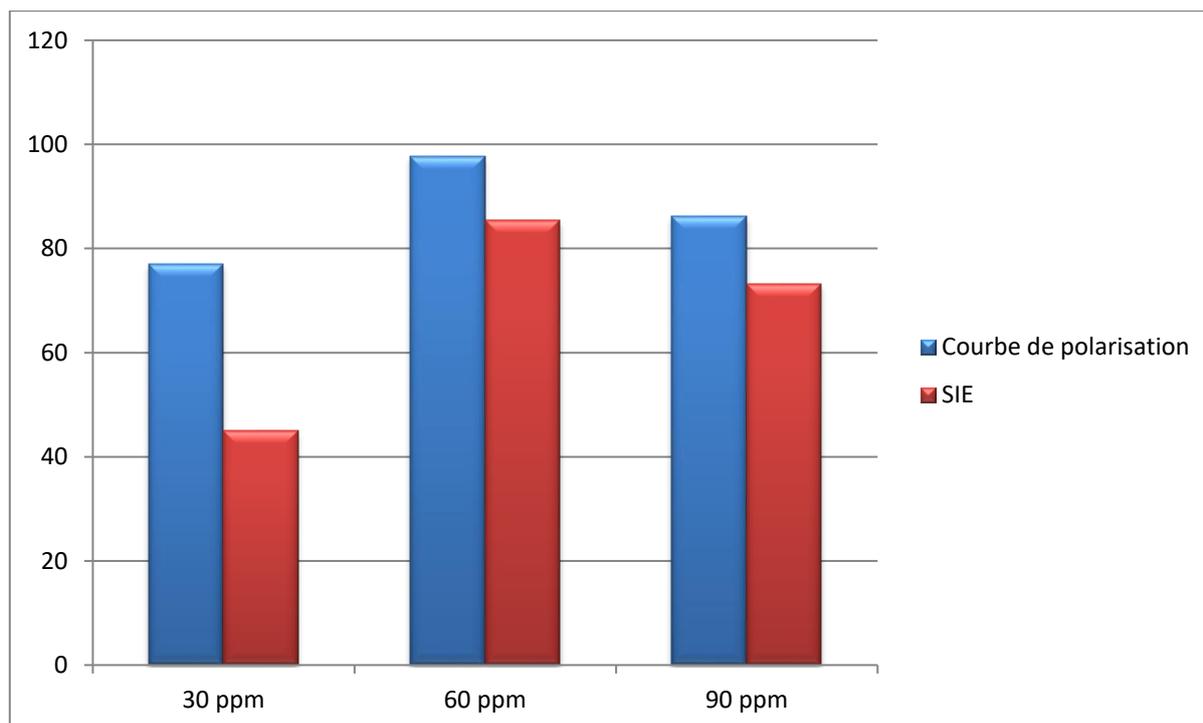
Discussion :

L'examen de ce tableau, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} et augmente celle de la résistance de transfert de charge R_t . La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice. En effet plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue [20].

Nous observons que la résistance de transfert de charge augmente et atteint une valeur maximale de **1062.03 Ω.cm²** pour la concentration 60 ppm à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (85.38%).

La variation de l'efficacité inhibitrice :

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone en milieu HCl à 0.1N est illustrée sur la figure IV.10. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par les deux méthodes.



FigIV.10 : Variation de l'efficacité inhibitrice du 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone en fonction de sa concentration dans l' HCl à 0.1 N obtenue par deux méthodes d'étude.

IV.5. Essais de la perte de masse (Etude gravimétrique)

Ces essais consistent à déterminer la perte de masse en fonction du temps d'immersion. Ils permettent de déterminer la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité de l'inhibiteur d'étude.

Dans ces essais; la surface de travail a une forme demi-cercle de surface 2,65cm². Pour chaque essai, l'échantillon de l'acier subit un polissage suivi d'un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée et d'un séchage à l'air comprimé [32].

L'évolution de la perte de masse en fonction du temps et de la concentration d'inhibiteur est représentée sur la figure IV.11

$\Delta m = (m_0 - m)$ exprimée en gramme

m : la masse de l'échantillon du cuivre après l'immersion;

m_0 : la masse de l'échantillon du cuivre avant l'immersion.

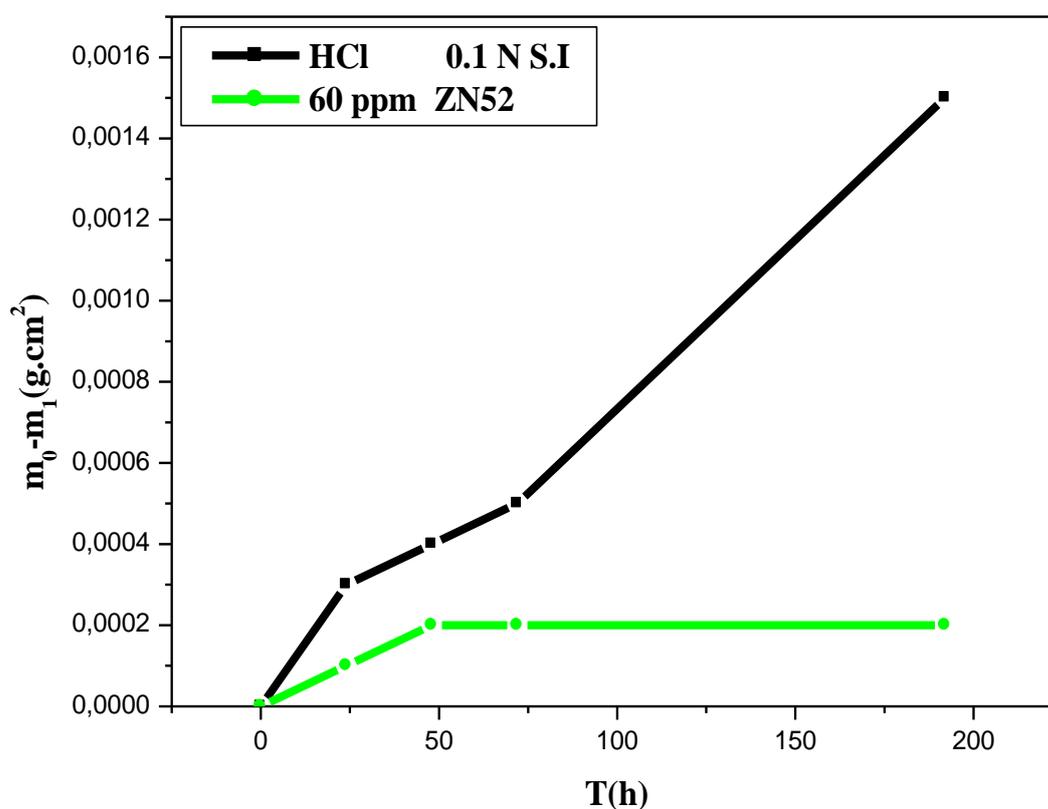


Fig IV.11 : Variation de la perte de masse de l'acier en fonction du temps d'immersion dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Discussion :

Les résultats obtenus nous permettent de constater que la perte de masse diminue notablement en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone comme inhibiteur.

La présence de ce dernier conduit au blocage de la surface du métal par un phénomène d'adsorption.

L'inhibiteur adsorbé constitue une barrière vis-à-vis du milieu environnant, ce qui conduit à la diminution de la perte de masse.

Tab IV.6 : La perte de masse pour différentes périodes d'immersion de l'acier dans HCl à 0.1N en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone

Temps (h)	24	48	72	192
Δm (mg) (en absence d'inhibiteur)	0,0003	0,0004	0,0005	0,0015
Δm (mg) (2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone)	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002

La vitesse de corrosion est déterminée après un temps d'immersion « t » :

$$V = \frac{\Delta M}{S.t} \quad (\text{éq IV.4})$$

- ΔM représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps « t »
- S est la surface du métal exposée à la solution d'étude = $2.65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$E(\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} * 100 \quad (\text{éq IV.5})$$

Où V et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tab IV.7 : Les vitesses de corrosion de l'acier dans l'HCl à 0.1N en absence et en présence de l'inhibiteur organique à 60 ppm.

Temps « h »	24	48	72	192
Vitesse de corrosion en absence de l'inh (mg.m ⁻² .h ⁻¹)	0.047	0.031	0.026	0.029
Vitesse de corrosion en présence de l'inh (mg.m ⁻² .h ⁻¹)	0.015	0.0157	0.010	0.0039
Efficacité de corrosion par l'évaluation gravimétrique (%)	68.08%	51.61%	61.53%	86.55%

Discussion :

L'observation de ce tableau (Tab IV.7) a permis de remarquer que d'une part la vitesse de corrosion diminue en présence d'inhibiteur en fonction du temps et que d'autre part l'efficacité inhibitrice calculée par la méthode gravimétrique croît clairement avec le temps et atteint une valeur de 86.55% pour un temps d'immersion égal à 192h en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone.

IV.6. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. L'isotherme d'adsorption est alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures. IV.12, IV.13 et IV.14 représentent, les isothermes d'adsorption tracées à 25 °C à partir des

valeurs de θ obtenues des courbes de polarisation (éq IV.2). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations présentées dans le tableau qui suit :

Tab IV.8 : Les équations linéaires des isothermes d'adsorption.

Isotherme de Langmuir	$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$
Isotherme de Temkin	$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp(-a(1-\theta))}$	$\theta = -\frac{\ln k}{2a} + \ln C_{inh}$
Isotherme de Frumkin	$\ln \theta / C(\theta-1) = \ln K + 2 a \theta$	$\theta = \frac{\ln k}{2a} + \ln C_{inh} (1-\theta)/\theta$

Avec :

b : coefficient d'adsorption

a : constante d'attraction entre particules adsorbées

k : constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans la solution

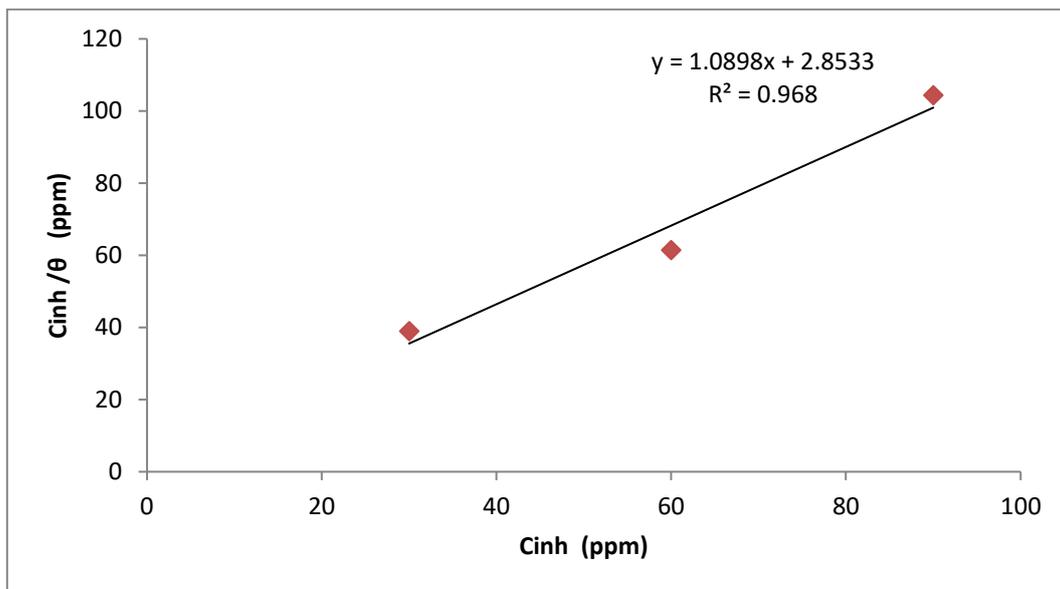


Fig IV.12: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur.

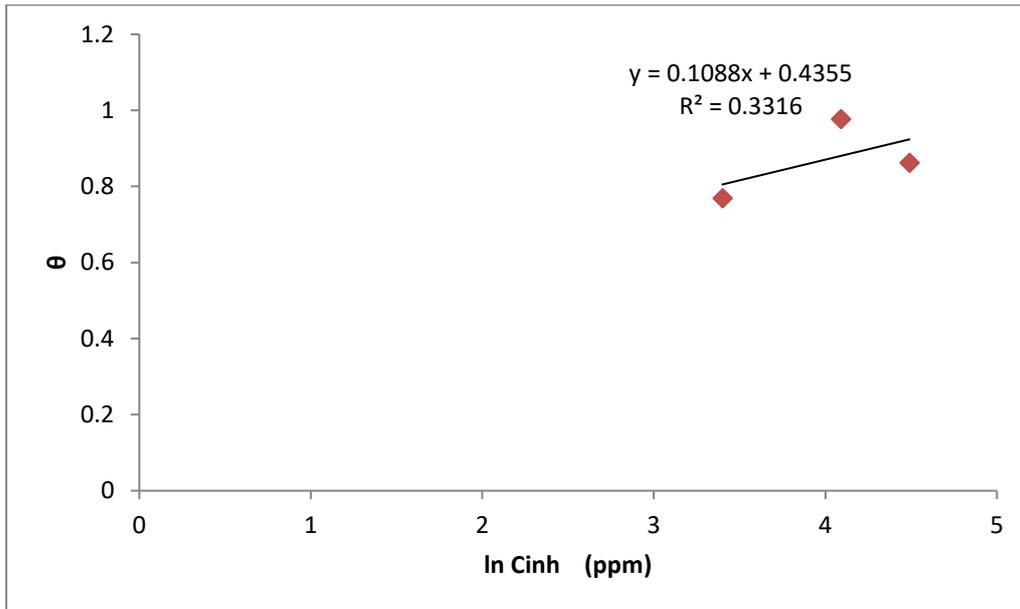


Fig IV.13: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur.

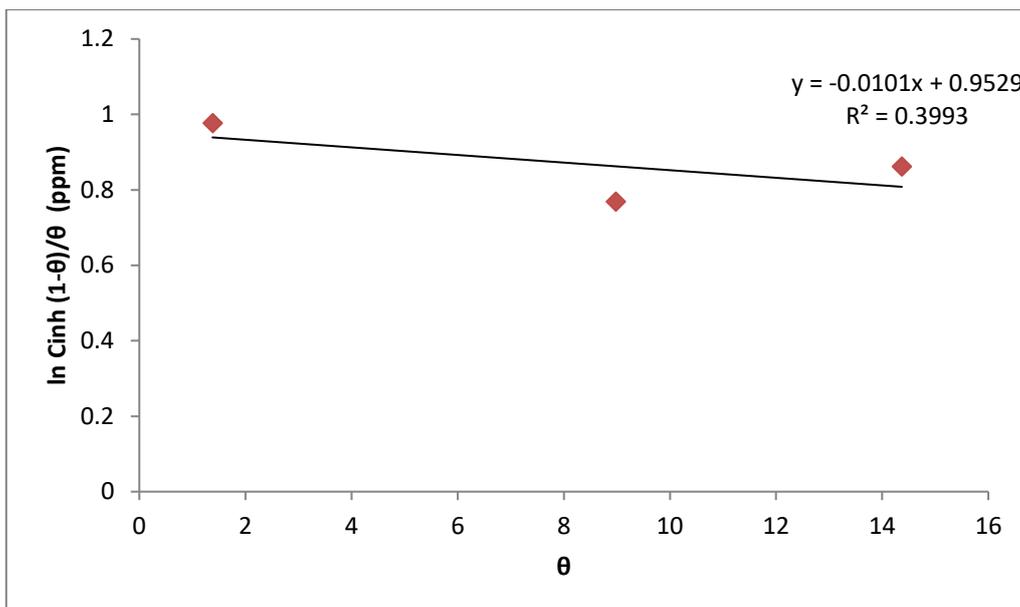


Fig IV.14: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.1N en présence de l'inhibiteur

Discussion :

Cela montre que l'adsorption de l'inhibiteur 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à 25 °C sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique HCl 0.1N obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir dont le coefficient d'adsorption $b = 0.35$

IV.7.Caractérisation de l'état de surface

IV.7.1. Analyse par microscopie optique

Les micrographies de la surface de l'acier ont été obtenues par un microscope optique de marque **NICON Eclipse LV150N**, c'est un microscope manuel "de type nez de nez" qui répond aux différents besoins d'observation, d'inspection, de recherche et d'analyse dans un large éventail de domaines industriels [33].

La figure IV.12 représente le microscope utilisé pour la caractérisation de surface de l'acier immergé dans l'HCl à 0.1N en absence et en présence d'inhibiteur.



Fig IV.15 : Le microscope utilisé pour la caractérisation de surface de l'acier.

Les figures IV.16 et IV.17 représentent les micrographies de la surface de l'acier, obtenues par le microscope optique respectivement en absence et en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone après une heure d'immersion à 25°C dans HCl à 0.1N.

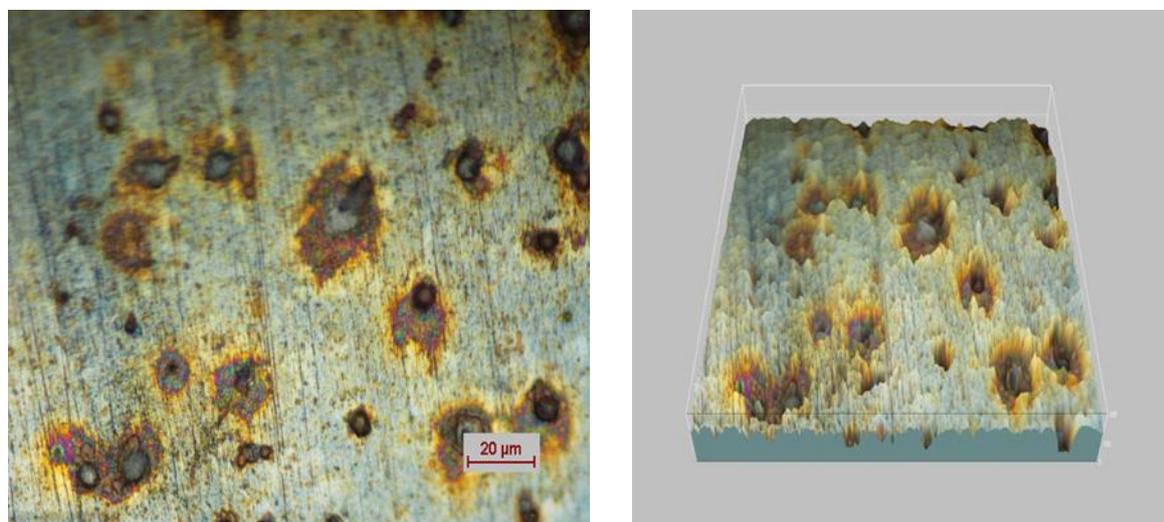


Fig IV.16 : La micrographie de la surface de l'acier immergé dans l'HCl à 0.1N en absence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone après une heure d'immersion à 25°C.

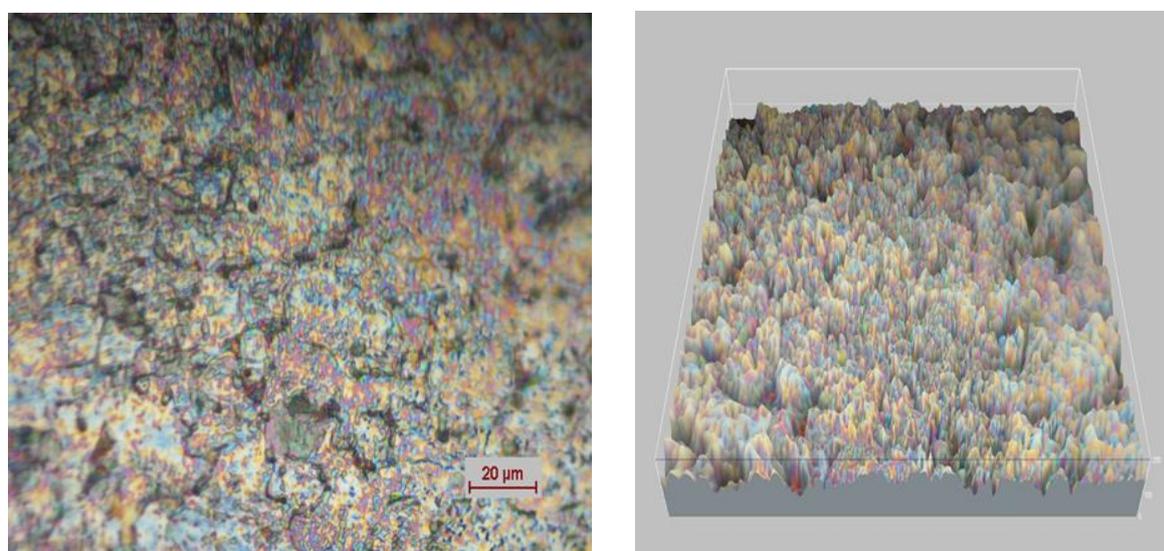


Fig IV.17 : La micrographie de la surface de l'acier immergé dans l'HCl à 0.1N en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone après une heure d'immersion à 25°C.

En absence d'inhibiteur (Fig IV.16), nous observons l'apparition de piqûres de différentes tailles et des zones grises correspondant aux pellicules d'oxyde de l'acier. Par contre, en présence de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone (Fig IV.17), nous constatons l'absence des piqûres à la surface de l'échantillon; ce qui indique que la surface est couverte par un film protecteur.

IV.8. Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone à faibles concentrations sur la corrosion de l'acier dans HCl à 0.1N. Ainsi l'étude de l'influence du temps d'immersion par la méthode gravimétrique confirme de son tour l'efficacité de cet inhibiteur dans le milieu HCl et les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ l'inhibiteur 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone est un bon protecteur en milieu acide dont l'efficacité est de 97.75%
- ✓ les courbes de polarisations montrent que l'inhibiteur 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone a un caractère mixte aux différentes concentrations (30-60 et 90ppm).
- ✓ les diagrammes d'impédance électrochimiques ont montré l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée au transfert de charge.
- ✓ l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir dans l'HCl à 0.1N.
- ✓ les observations par MO ont montré que la rugosité de la surface de l'acier a considérablement diminué grâce à la formation du film protecteur.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

La dégradation de la matière et des œuvres réalisées par l'homme lui impose le devoir de chercher à conserver ce qu'il a créé. C'est pourquoi, on doit connaître les conditions dans lesquelles se produisent les phénomènes de corrosion pour utiliser les moyens d'y faire face. Les inhibiteurs de corrosion constituent l'un des moyens de protection contre la corrosion électrochimique; ils couvrent un large domaine d'utilisation et présentent l'avantage dans la facilité d'utilisation.

Ce mémoire a eu pour objectif d'étudier le pouvoir filmant d'un inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) à 0.1N par différentes méthodes : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le traitement de surface par microscope optique, il est divisé en quatre chapitres.

En premier lieu on a entamé une description de l'URASM/CRTI Annaba, puis on a contourné la revue bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs, et on a présenté les différentes techniques et les méthodes utilisées dans cette étude.

En second, dans une partie purement pratique, on a pu émettre les conclusions suivantes :

- ✓ L'inhibiteur de corrosion utilisé qui est le 2,6-Bis (4-methoxybenzylidene) cyclohexanone est un excellent protecteur en HCl à 0.1N, c'est un inhibiteur mixte, son action inhibitrice dépend de sa concentration.
- ✓ La vitesse de corrosion de l'acier diminue en fonction du temps en présence de l'inhibiteur organique dans l'acide chlorhydrique
- ✓ L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier doux en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir qui décrit la variation du recouvrement de la surface par l'inhibiteur en fonction de sa concentration dans le milieu
- ✓ La rugosité de la surface de l'acier a considérablement diminué grâce à la formation du film protecteur

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1] : DIETER, L. (2003). *Corrosion et chimie de surface des matériaux : Traité des matériaux*. London, Bretagne. Alden Press, Oxford. p 62-493
- [2] : AL HAJJAR, H. (2008, 23 juin). *Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte* : Génie civil. Toulouse, France : Université Paul Sabatier.
- [3] : VON BAECKMANN, W et al. (1997). *Cathodic corrosion protection: Theory and practice of electrochemical protection processes*; Third Edition. Houston, Texas.
- [4] : LAMOUREUX , J. (1994). *Precis de la corrosion* : Sciences des matériaux. Paris, France. p 9
- [5] : ALIOUALI, A. (2006). *Etude de comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux* : Génie mécanique (science des matériaux). Batna, Algérie : Université de Batna2.
- [6] : BERANGER.G, MAZILLE.H. (2002, juin). *Corrosion de métaux et alliages ; Mécanique et ingénierie des matériaux*. France. N° 54576 .p 202
- [7] : FONTANA, M. (1987) *Corrosion engineering*. 3eme edition Mc Graw Hill international edition. New York. p556
- [8] : LE DINH BAO, B. (2012). *Etude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique* : Laboratoire de géologie appliquée. Paris, France : Université Pierre et Marie Curie.
- [9] : UHLIG, H. (1971). *Corrosion and corrosion control*, Wiley. New York. p11
- [10] : PINEAU, S. DUPONT,I.(2002). *Matériaux et technique*. N° 9.10
- [11] : Benali, O.(2007). *Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides*, Université Tlemcen
- [12] : BANSAADA, S. (2016). *Corrosion* : Ingénierie civile et hydraulique. Biskra, Algérie : Université de Biskra.
- [13] : CORONADO, E ; Citée par ALANNAH, E. (2013,16 septembre). *Lutte contre la corrosion*: Laboratoire d'étude de la corrosion de la société Elements materials technology. Texas, Houston.

- [14] : SAADOUNE, S. (2010, 22 juin). *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels* : application à la corrosion des aciers de construction : Electrochimie. Sétif, Algérie : Université Ferhat Abbas.
- [15] : BENSABRA, H. (2016). *Corrosion et protection des métaux*. Jijel, Algérie : Université de Jijel.
- [16] : NACE Glossary of corrosion terms, Materials. (2002).
- [17] : MEKKAOUI ALAOUI, M. (2014, 31 décembre). *Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton* : sciences des matériaux. Rabat, Maroc : Université Mohamed V.
- [18] : Fiaud, C. Lemaitre, C. Pebère, N. (2002) . *Inhibiteurs de corrosion*. Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publication. Paris, France. p 245.
- [19] : Lopes, R. Dominguez, G. Gonzalez, J. Uruchurtu, J. (2013) . *Electrochemical science*. p 477 – 489
- [20] : HAMANI, H. (2015). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff* : Génie électrochimique. Sétif , Algérie : Université Ferhat Abbas.
- [21] : NORMAND, B et al. (2004). *Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique*. Italie. pp 29-669
- [22] : Lindley, M. Cuq, N. (2018). *EAG Laboratories ; Analyse des Surfaces & Caractérisation des Matériaux*. France.
- [23] : MAYER, N. Futura Sciences. France.
- [24] : Lee Yun Sin, H et al. (2016) *Adenosine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution* ; Research on Chemical Intermediates. p1-16.
- [25] : Société chimique de France
- [26] : Rossiter, B. HAMILTON F, J. (1986). *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*. vol. 2. New-York . ISBN: 0-471-08027-6 (vol.2). p904
- [27] : Pech, S, R. (2006). *Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma*. INSA de Lyon, p199 .
- [28] : Daouadji, M. (2004). *Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion*.
- [29] : Gabrielli, C. (1994, avril). *Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur*. p2210

- [30] : Sail,L. Ghomari,F. Bezzar,A. Khelidji,A.(2012) . *Inhibition de la corrosion : évaluation gravimétrique* ; Université Abou Bakr Belkaïd, Laboratoire eau et ouvrages dans leur environnement, BP 230, Algerie, Tlemcen, Chetouane.
- [31] :Khaled,K,F. (2010). *Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids*; Acombined experimental and theoretical study. p 3225- 3234.
- [32] : Chadwick,D.(1978). *Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: benzotriazole on copper and copper alloys* ; corrosion Science, vol 18m N°1, p.51.
- [33] : Division santé et sécurité en milieu de travail et d'études. (2012). Université de sherbrooke
- [34] : HADJADJ,M. MEDDOURA,N . DAKMOUCHE,M . SAIDI, M. (2001, juin). *L'inhibition de corrosion de l'acier XC52 à 20% H₂SO₄ par 3-METHYLTHIO-4-TOLYL-1,2-DITHIOLYLIUM contre anion I* .Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes ; Faculté des Sciences et de la Technologie et des Sciences de la Matière. Université KASDI MERBAH. Algérie, Ouargla. Vol. 3