

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Thème

***Etude du caractère inhibiteur de la corrosion d'un acier au carbone
API 5L X70 de certains bases de Schiff dans un milieu acide HCl***

Présentée par :
Djellab Chamseddine

Devant le jury composé de :

Mm. GHABGHOUB FATIMA	M.C.A	President
Mm. AIMI SANA	M.C.B	Encadreur
Mm. DEGHECHE KALTHOUM	M.C.B	Examineur

Promotion Juin 2017

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile de porter quelque chose à la science.

Je remercie mon encadreur Mm. ALMI SANA, pour m'avoir suivi durant mon travail dans le cadre de ce mémoire, pour ses conseils précieux, et la compétence de son encadrement.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury Mm. GHABGHOUB FATIMA et Mm. DEGHECHE KALTHOUM qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier tous les enseignants du Département Chimie Industrielle qui étaient pour nous, un guide tout au long de notre vie universitaire (2012-2017).

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire Chimie Industrielle et génie mécanique ainsi qu'à dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ce travail.

Je remercie tous ceux qui ont contribué à ce travail.

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et mes amis.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents en témoignage de tout mon amour.

A toute ma famille.

A tous mes collègues et amis.

LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

P.N.B Produit National Brut.

S.B bases de Schiff.

ΔG d'enthalpie libre.

pH Potentiel d'hydrogène.

ia courant anodique

ic courant cathodique

M/S Métal/ solution

μm micromètre

Ip intensité passive.

Icr intensité critique.

EF tension de Flade.

Eb tension de rupture du film.

M masse atomique.

Icorr courant de corrosion.

n nombre d'électrons de valence du métal.

F constante de faraday 96500 c (a sec/mole).

Vcorr La vitesse de corrosion.

τ temps en seconde correspondant à une année

d Densité

α le coefficient de transfert

η La surtension

η_a la surtension anodique

η_c la surtension cathodique

ba coefficient de tafel anodique.

Bc coefficient de tafel cathodique.

T Température.

io Densité de courant d'échange

E le potentiel électrode/solution

NACE National Association of Corrosion Engineers

UV-vis l'ultraviolet visible

M mole par litre.

M.E.B microscopie électronique à balayage.

EI% l'efficacité d'inhibition.

C.D.E La conception des expériences.

T.F.D théorie du fonctionnelle de la densité.

HBAP 2-(2-hydroxy benzyldène amine) phénol.

AMBT N- (p-anisalidene) - 6-méthoxy-1,3-benzothiazol-2-amine.

HNMBTA N- (2-hydroxy-1- naphthalidene) -6- méthoxy-1,3-benzothiazol-2-amine.

HBAP 2-(2-hydroxy benzyldène amine) phénol.

API institut américain du pétrole.

5 L spécification pour le pipeline.

X désignation de catégorie pour le pipeline de haute résistance.

ksi kiloponde par pouce carré.

MPa le megapascal (l'unité de pression).

E.N.P.E.C Entreprise nationale des produits de l'électrochimique.

HSPT salicylidène-p-Toluidine .

Δm la perte de masse.

S la surface exposée en mm².

m₀ la masse de l'échantillon avant l'essai.

m₁ la masse de l'échantillon après l'essai.

ET électrode de travail.

CE électrode auxiliaire.

ER électrode de référence.

ECS électrode au calomel Hg/Hg₂/Cl₂ saturé.

DRX La diffraction des rayons X.

T_{corr} vitesse de corrosion.

T la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

T_{inh} la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.(HSPT).

E_{corr} Potentiel de corrosion.

E_{int} Potentiel initial.

E final Potentiel final

I_{corr} densités de courant de corrosion sans addition de l'inhibiteur.

I_{corr} (inh) densités de courant de corrosion avec addition de l'inhibiteur.(HSPT).

R_p Résistance de polarisation.

R Constante des gaz parfaits.

AMBT 2-amino-6-methoxy-benzothiazole

DAMPIMP 2-((N,N-4-diethylamino)phénylimino)méthyl)phénol.

LISTES DES TABLEAUX	PAGE
Tableau I.1 Différents types de corrosion.	14
Tableau I.2 Les principaux facteurs de corrosion.	18
Tableau II.1 Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.	38
Tableau II.2 Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	40
Tableau II.3 Propriétés de quelques composés du Base de Schiff comme inhibiteur du corrosion en milieu HCl.	41
Tableau III.1 Composition chimique de l'acier grade API X70.	48
Tableau III.2 Exigence de la composition chimique pour analyses nuance X70.	48
Tableau III.3 Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.	50
Tableau III.4 Les milieux corrosifs utilisés.	51
Tableau III.5 rapport de mélange enrobage.	52
Tableau IV.1 Comparaison des poids des échantillons API X70 avant et après immersion dans HCl (1M).	58
Tableau IV.2 Comparaison des poids des échantillons API X70 avant et après immersion dans HCl (1M) + Inhibiteur (HSPT $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l)	59
Tableau IV.3 Comparaison des poids des échantillons API X70 avant et après immersion dans HCl (1M) + Inhibiteur (HSPT $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l).	59
Tableau IV.4 Comparaison des poids des échantillons API X70 avant et après immersion dans HCl (1M) + Inhibiteur (HSPT 10^{-2} mol/l).	60
Tableau IV.5 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion dans Hcl 1M avec addition de inhibiteur.	62
Tableau IV.6 Caractéristiques électrochimiques relatives à l'oxydation de l'acier de construction API 5L X70 dans une solution 1M HCl avec différents concentration en HSPT.	67

LISTES DES FIGURES		PAGE
Fig. I.1	Images des dégâts de la corrosion.	4
Fig. I.2	Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.	6
Fig. I.3	Les métaux sont plus ou moins sensibles à la corrosion.	7
Fig. I.4	La nature des paramètres dues la corrosion.	7
Fig. I.5	Principe général de la « pile de corrosion » (exemple pour l'acier au carbone).	9
Fig. I.6	Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.	10
Fig. I.7	Variation du taux de corrosion en fonction du pH.	12
Fig.I.8.a	Corrosion localisée.	12
Fig I.8.b	Corrosion homogène d'un métal.	12
Fig. I.9	Principe de la corrosion galvanique (généralités, exemple pour l'acier au carbone).	13
Fig. I.10	Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.	16
Fig. I.11	diagramme de Pourbaix du fer.	18
Fig. I.12	Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.	20
Fig. I.13	Interface métal/électrolyte.	21
Fig. I.14	Courbe de polarisation $I=f(E)$.	22
Fig. I.15	Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.	25
Fig. II.1	Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.	30
Fig. II.2	Classement des inhibiteurs de corrosion.	31
Fig. II.3	Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion.	33
Fig. II.4	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	33
Fig. II.5	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	35
Fig. II.6	Réaction de formation d'une base de Schiff.	41

Fig. III.1	Photographies de l'appareil utilisé: polisseuse.	46
Fig. III.2	Solution de "nital 4%" utilisée pour d'attaque chimique	47
Fig. III.3	Structure métallographique de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après 30s une attaque au nital 4%.	48
Fig. III.4	Structure développée de la salicylidène-P-toluidine.	49
Fig. III.5	Résine polyester polyvalente.	51
Fig. III.6	Apparence des échantillons API 5L X70 avec revêtement de résine avant le test d'immersion.	51
Fig. III.7	Dispositif de mesure électrochimique (Voltalab).	53
Fig. III.8	Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.	54
Fig. III.9	Microscope optique HUND T100-WETZLAR.	55
Fig. IV.1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.	59
Fig. IV.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentration de HSPT en milieu acide chlorhydrique molaire, $E_i \% = f [HSPT]$.	61
Fig. IV.3	DRX de l'acier API 5L X70 en milieu HCl (185 h) sans et avec 10^{-2} M HSPT.	64
Fig. IV.4	Morphologie du produit de corrosion de l'acier API 5L X70 par le Microscope optique (x400), a) l'acier sans produit de corrosion, (b.1) Immerger l'acier en HCl (10 jours).(b.2) Immerger l'acier au carbone dans HCl (10 jours) avec HSPT 10^{-2} M.	65
Fig. IV.5	Courbes de polarisation de l'acier au carbone API X70 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentration de HSPT.	66
Fig. IV.6	Evolution du Vitesse de corrosion en fonction du la concentration en inhibiteur HSPT en présence de 1M d'HCl.	68

- Fig. IV.7** influence de la concentration de l'inhibiteur (*quaternary alkynoxymethyl amine*) sur la vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu NaCl 3%. 68
- Fig. IV.8** Evolution de l'efficacité inhibitrice du la HSPT en fonction de la concentration en inhibiteur en présence de 1M d'HCl. 69

LISTE DES EQUATIONS

Chapitre I

$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$	Eq-1.....10
$M^{n+} + ne^{-} \longrightarrow M$	Eq I-2.....10
$Ox^{n+} + ne^{-} \longrightarrow Red$	Eq I-3.....10
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$	Eq I-4.....16
$H^{+} + e^{-} \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$	Eq I-5.....16
$2H^{+} + \frac{1}{2} O_2 + 2 e^{-} \longrightarrow H_2O$	Eq I-6.....17
$H_2O \longrightarrow H^{+} + OH^{-}$	Eq I-7.....17
$Fe + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Fe(OH)_2$	Eq I-8.....17
$Fe(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{4} O_2 \longrightarrow Fe(OH)_3$	Eq I-9.....17
$m = \frac{M \cdot i_{corr} \cdot t}{n \cdot F}$	Eq I-10.....22
$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d}$	Eq I-11.....23

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right).$$

Eq I-12.....23

$$i_c = -i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right).$$

Eq I-13.....23

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \right]$$

Eq I-14.....24

$$\eta = a + b \ln i$$

Eq I-15.....24

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right)$$

Eq I-16.....24

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_c\right)$$

Eq I-17.....24

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

Eq I-18.....24

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0}$$

Eq I-19.....25

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0$$

Eq I-20.....25

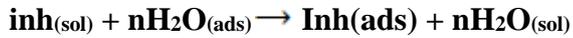
$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0$$

Eq I-21.....25

CHAPITRE II



Eq.II.1.....35



Eq.II.2.....36

$$\tau \% = \frac{u_0 - u}{u} \cdot 100 \%$$

Eq .II.3.....40

Chapitre III

$$T_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s.t}$$

Eq.III.1.....52

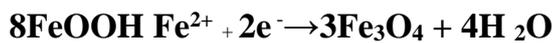
$$\Delta m = m_0 - m_1$$

Eq.III.2.....52

Chapitre IV

$$\text{EI}\% = \frac{(T - T_{\text{inh}})}{T} \cdot 100 \%$$

Eq . IV.1.....62



Eq. IV.2.....64



Eq. IV.3.....64



Eq. IV.4.....65

$$I_{\text{corr}} = \frac{|b_a| \times |b_c|}{2,3 \times (|b_a| + |b_c|) \times R_p}$$

Eq. IV.5.....66

$$\text{Elpol}\% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

Eq. IV.6.....67

Sommaire

LISTE DES SYMBOLES.

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

INTRODUCTION GENERALE.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION.

I.1. GENERALITES SUR LE PHENOMENE DE LA CORROSION.....	5
I.1.1. Définition de la corrosion.....	5
I.1.2. Corrosion interne.....	5
I.1.3. Importance économique de la corrosion.....	6
I.2. CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DES REACTIONS DE CORROSION.....	7
I.3. CHOIX DU MATERIAU.....	7
I.4. L'ORIGINE DE LA CORROSION	8
I.5. LES TYPES DE CORROSION.....	9
I.5.1. Corrosion chimique (sèche).....	9
I.5.2. Corrosion biochimique (bactérienne).....	9
I.5.3. Corrosion électrochimique.....	10
I.5.4. Aspect morphologique de la corrosion.....	11
I.5.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	11
I.5.4.2. Corrosion localisée.....	12
I.5.4.3. Corrosion galvanique.....	13
I.5.5. Autres formes de corrosion.....	14
I.6. ETAPES LIMITANT D'UNE REACTION DE CORROSION.....	15
I.6. 1. Réaction partielle cathodique : contrôle cathodique.....	15
I.6. 2. Réaction partielle anodique : contrôle anodique.....	15

I.7.MECANISE DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE.(corrosion de l'acier).....	16
I.8. FACTEURS DE CORROSION.....	17
I.9. DIAGRAMME POTENTIEL - PH DE POURBAIX.....	19
I.10. PHENOMENE DE PASSIVATION.....	20
I.10.1. Cas des matériaux passifs.....	21
I.11.CINETIQUE DE CORROSION.....	22
I.11.1.Courbes de polarisation.....	22
I.11.2.Loi de Faraday.....	22
I.11.2.1.vitesse de corrosion (V_{corr}).....	23
I.11.3. Equation de Bulter-Volmer.....	23
I.11.4. Droites de Tafel.....	24
I.12. CORROSION ET PROTECTION.....	26

CHAPITRE II : LES INHBITEURS DU CORROSION.

II. 1. LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR L'UTILISATION DE L'INHIBITEUR.....	28
II. 1. 1. Historique.....	28
II. 1. 2. Définition	28
II.1.3 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	29
II.1.4 Domaines d'utilisations.....	29
II.2.NATURE DES MOLECULES DE L'INHIBITEUR.....	29
II.2.1. Les inhibiteurs organiques.....	29
II.2.1.Les inhibiteurs minéraux (inorganiques).....	30
II.3.CLASSIFICATION DES INHIBITEURS.....	31
II.3.1.Mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle).....	32
II.3.1.1.Un inhibiteur anodique ou passivant.....	32
II.3.1.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	33
II.3.1.3.Les Inhibiteurs mixtes.....	33
II.3.2.Mécanismes d'inhibition.....	34

II.3.3. Classification par domaine d'application.....	35
II.3.3.1. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	35
II.3.3.2. Inhibition en milieu neutre.....	36
II.3.3.3. Inhibition en phase gazeuse.....	36
II.3.3.4. Inhibiteurs pour peintures.....	36
II.3.4. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	37
II.4. PHENOMENE D'ADSORPTION.....	38
II.4.1. Définition.....	38
II.4.2. Les types d'adsorption.....	39
II.5. EFFICACITE DES INHIBITEURS DE CORROSION.....	39
II.6. BASE DE SCHIFF COMME INHIBITEUR DU CORROSION	40
II.6.1. Les Bases de Schiff.....	40
II.6.2. Etude de certains inhibiteurs de corrosion	41

PARTIE II: Etude de l'effet d'inhibition du salicylidène-p-Toluidine (HSPT) vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone API X70 en milieu HCl

1M.

CHAPITRE III: MATERIALS ET METHODES EXPERIMENTALES

III.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	45
III.1.1. Composition de l'acier utilisé.....	45
III.1.1.1. Analyse chimique.....	46
III.1.2. Examen métallographique.....	46
III.1.3. Microstructure de l'acier X70.....	47
III.1.4. Les composés utilisés dans l'étude.....	48
III.1.4.1. Les produits chimiques utilisés.....	48
III.1.4.2. Composés utilisés.....	49
III.1.4.3. Milieu électrolytique.....	49
III.1.4.4. Préparation de l'échantillon.....	50

III.1.4.5. Résine polyester polyvalente.....	50
III.2. Techniques d'étude.....	52
III .2.1. Mesures gravimétriques.....	52
III .2.2. Mesures électrochimiques.....	53
III.2.3. La diffraction des rayons X (DRX).....	54
III.2.4. Microscopie optique.....	55
CHAPITRE. IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1. Résultats et discussions.....	57
IV.1.1. Etude gravimétrique.....	57
IV.1.1.1. Etude en absence de L'inhibiteur.....	58
IV.1.1.2. Etude de la corrosion en présence de inhibiteur.....	58
IV.1.2. Etude électrochimique.....	66
IV.1.2.1. Les courbes de polarisation.....	66
CONCLUSION GENERALE.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72

Introduction générale

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive à l'Université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1864) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion. [1] La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. [2]

Dans l'industrie pétrolière et spécialement dans la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations et des collectes de surface en acier est un phénomène bien connu et constitue un sérieux problème. [1]

De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux. [3, 4]

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 repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). [5] mais le milieu acide est la principale cause de la corrosion des métaux et les alliages, spécifiquement les aciers qui trouvent une large application dans de nombreux secteurs industriels grâce à leurs propriétés. Pour protéger la surface de l'acier, plusieurs méthodes protectrices existent, les plus importants sont l'utilisation des dépôts métalliques comme Ni, Zn et Cu. [6], ainsi que, les inhibiteurs de corrosion qui sont l'une des solutions les plus efficaces à ce problème, seulement il reste à évaluer leur efficacité en conditions réelles. Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. [7]

Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc on fait appel à la recherche de nouveaux moyens de protection. [4]

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif). [4, 8]

Les inhibiteurs sont généralement utilisés dans ces processus pour contrôler la dissolution des métaux ainsi que la consommation d'acide. Aujourd'hui, les inhibiteurs organiques effectuer ce rôle où de nouvelles séries d'entre eux se développent pour remplacer les inhibiteurs inorganiques.[9] La littérature montre que les composés de type bases de Schiff ont un pouvoir inhibiteurs contre la corrosion très intéressant, surtout en milieux acides, ce sont des produit de condensation d'une amine et d'un aldéhyde de formule générale de $RC = NR$. [8]

C'est dans ce sujet que s'introduit ce mémoire, dont le but est d'étudier le caractère inhibiteur à la corrosion de l'acier au carbone API 5L X70 d'un nombre de molécules bases de Schiff en milieu acide. Ce manuscrite sera partagé en deux parties :

Partie I :

Chapitre. I: décrit le phénomène de la corrosion dans une revue de généralités

Chapitre .II: nous présentons des généralités sur les inhibiteurs et leur mode d'action ;

Partie II :

- **Chapitre. III:** rassemble les techniques expérimentaux et les procédures adaptés afin d'étudier le caractère inhibiteur des molécules étudiées.
- **Chapitre .IV:** présente les résultats obtenus de cette étude et leur discussion en prenant en compte les résultats des travaux réalisés dans ce même domaine.

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
CORROSION

I.1. Généralités sur le phénomène de la corrosion

I.1.1. Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voire souhaiter, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.).[3]

La corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leur propriétés, par suite d'une réaction avec le milieu environnement. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont en général pas stables thermodynamiquement dans leur environnement (eau de mer par exemple) et tendent plus ou moins à retourner à l'état d'oxydes ou d'autres composés, métaux précieux mis à part. Il s'agit donc d'un phénomène naturel.[10]

I.1.2. corrosion interne

résulte d'une altération non réversible des matériaux constitutifs ou situés à l'intérieur de structures fermées telles que :tubes, gaines, réservoirs, pilonnes creux, ponts, tunnels, ballastes, coques de navires à simple ou double enveloppe, éoliennes, locaux spéciaux confinés (chambre de plongée, caisson hyperbares, containers...) ;ces structures sont fixes ou mobile.



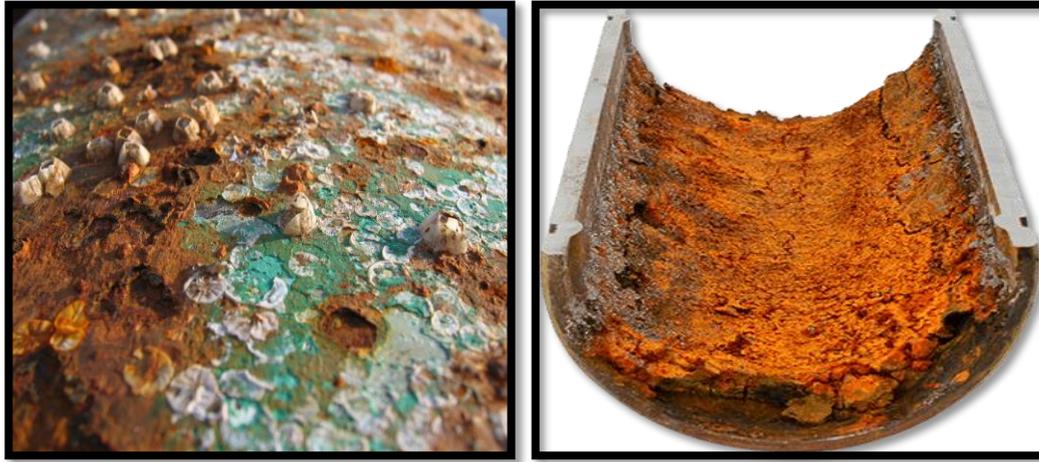


Figure I.1. images des dégâts de la corrosion.[11]

I.1.3. 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 : couts 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.[3]

I.2. Conditions Thermodynamiques des réactions de corrosion

Au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ Figure. I.2 Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue.

Une réaction spontanée n'est donc possible que si $\Delta G < 0$, l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre: $\Delta G = 0$.

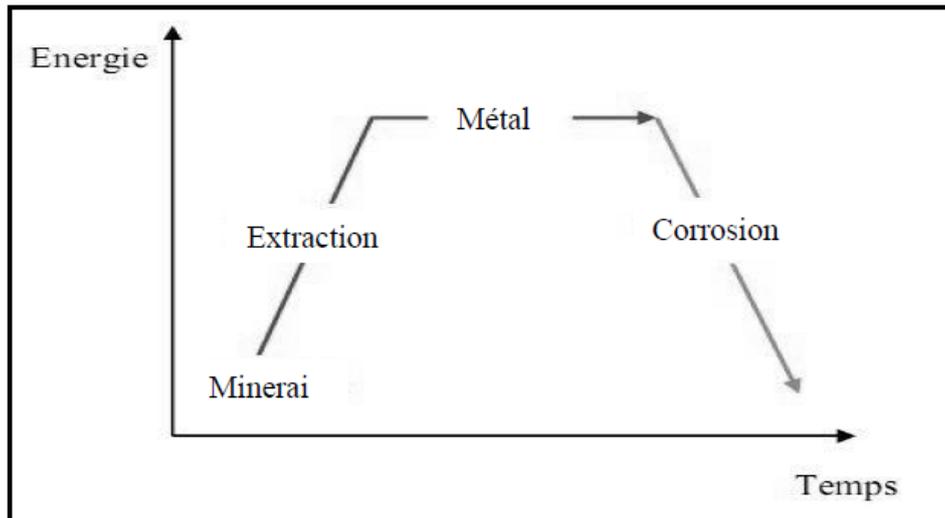


Figure I.2. Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.[1]

I.3. Choix du matériau.[12]

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. On cite quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline,

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant.[3]

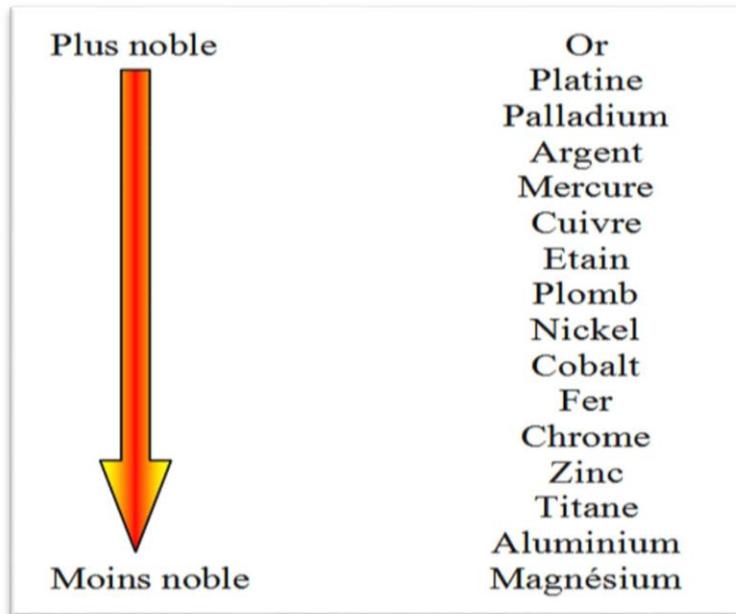


Figure I.3. Les métaux sont plus ou moins sensibles à la corrosion.[13]

I.4. L'origine de la corrosion [14]

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui influencent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant

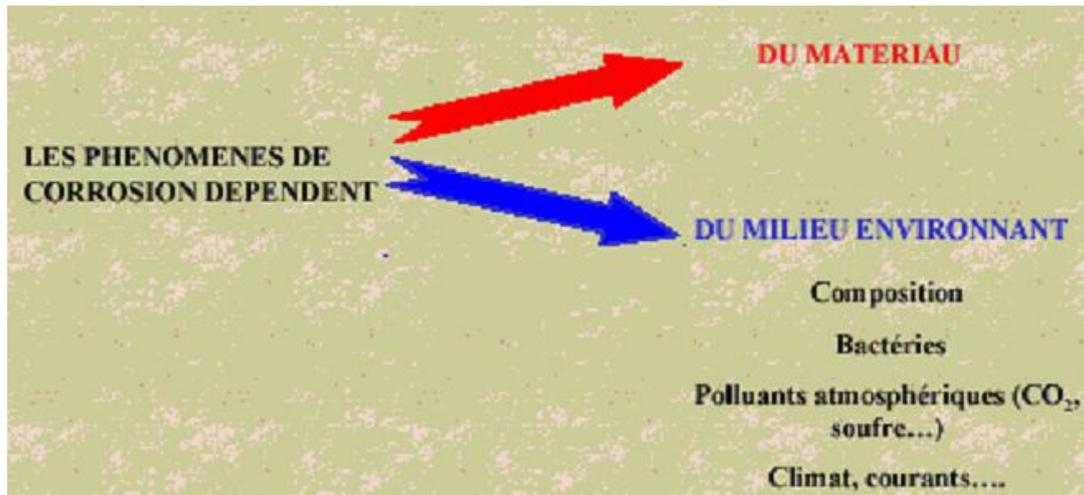


Figure I.4. La nature des paramètres dues la corrosion.[15]

I.5. Les types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous:

I.5.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [15,16].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.[17]

I.5.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est la conséquence d'interaction qui se manifestent entre des bactéries et les matériaux sur lesquels elles se sont fixées. Elle est causée par des microbes bactériens en question, les nutriments, l'eau et l'oxygène (dans certains cas).[18]

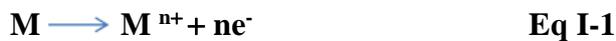
Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons :

- par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- par création des milieux corrosifs.
- par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.[5]

I.5.3. Corrosion électrochimique.[7]

Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées. Contrairement à la corrosion chimique, elle se traduit par un échange d'électrons à l'interface métal-solution. Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques :

a. l'oxydation du métal qui se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique i_a positif circulant dans le sens métal-solution :



b. et la réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique i_c négatif circulant en sens inverse solution-métal



d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale:



La réaction anodique correspond à une production d'ions métalliques qui participe à la formation de composés solides, les produits de corrosion.

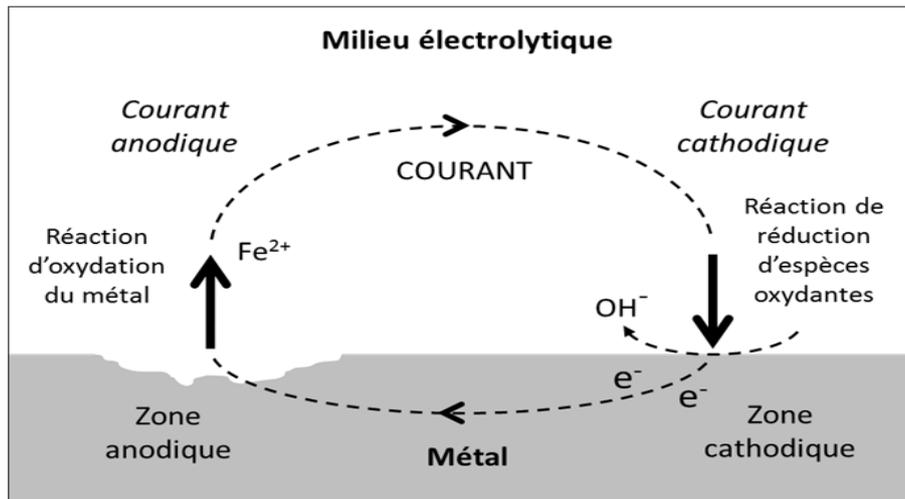


Figure I.5. Principe général de la « pile de corrosion » (exemple pour l'acier au carbone).[23]

I.5.4. Aspect morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale ».[3]

I.5.4.1. corrosion uniforme ou généralisée

Due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal.[19]

-Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [20].

- Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides , C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme.



Figure I.6. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.[21]

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique.

La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme.

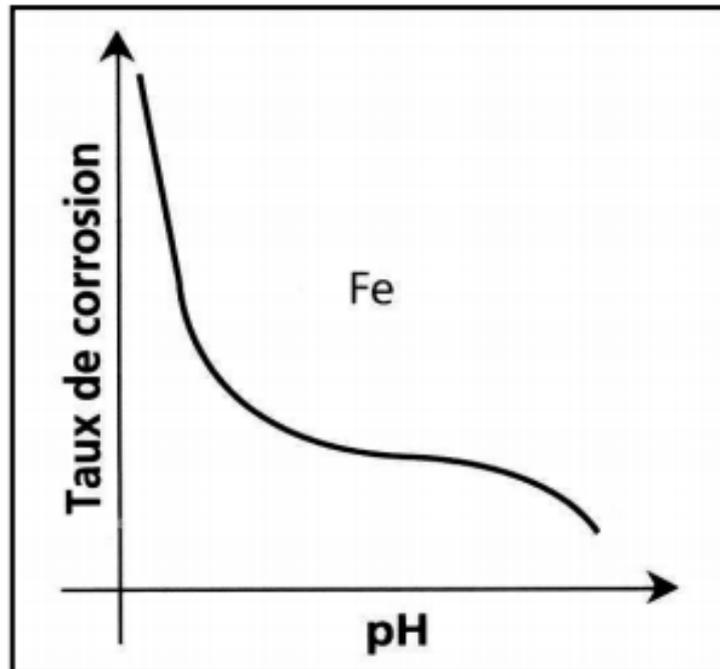


Figure I.7. Variation du taux de corrosion en fonction du pH.[1,24]

I.5.4.2. corrosion localisée

Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif.

Contrairement à la corrosion uniforme, on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques

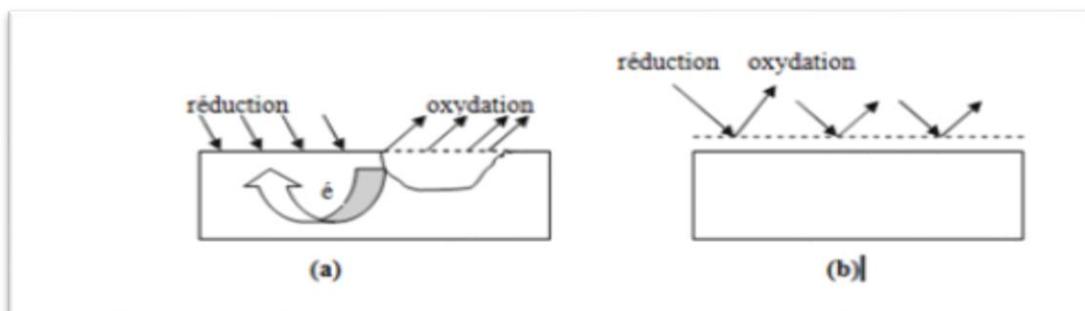


Figure I.8 : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal.[22]

1.5.4.3. corrosion galvanique

est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie. C'est une des formes de corrosion les plus fréquentes en milieu aqueux. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Cette localisation des réactions est essentiellement liée à une hétérogénéité provenant du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques à l'interface

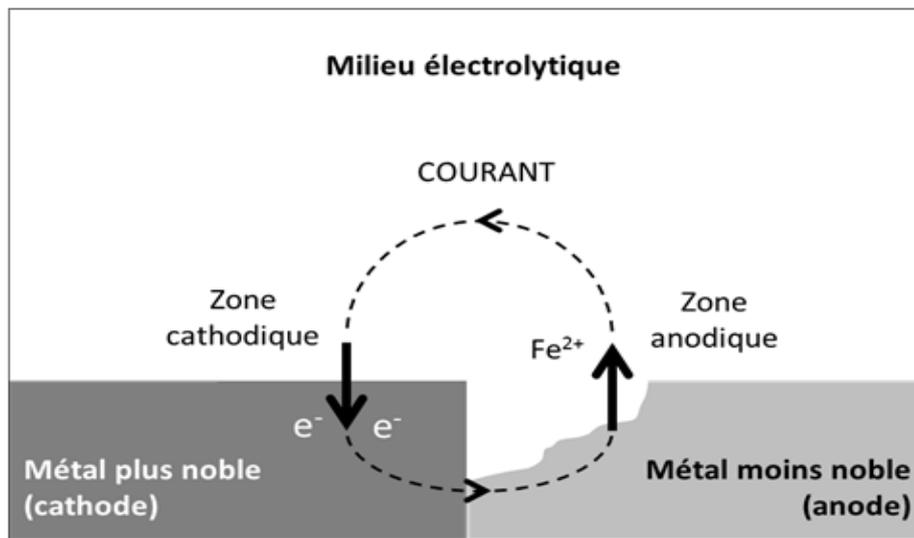


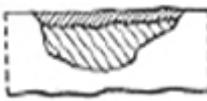
Figure I.9. Principe de la corrosion galvanique (généralités, exemple pour l'acier au carbone).[23]

I.5.5. Autres formes de corrosion.[15]

Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être :

1. corrosion par piqûres
2. corrosion par cavernes
3. corrosion intergranulaire
4. corrosion sous contrainte
5. corrosion par fatigue
6. corrosion sélective

Tableau. I.1. Différents types de corrosion.[25]

Type	Caractéristiques	Exemples
 1.Uniforme	<p>Attaque de toute la surface du métal.</p> <p>C'est la forme la plus courante.</p>	<p>Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodique; polissage chimique et électrochimique; Corrosion atmosphérique</p>
 2.localisée	<p>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.</p>	<p>Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique; corrosion intergranulaire.</p>
 3.corrosion par piqûres	<p>Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.</p>	<p>Corrosion par piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ion Cl⁻</p>
 4.Dissolution sélective	<p>Un composant d'un alliage (habituellement le plus actif) est sélectivement enlevé d'un alliage.</p>	<p>Dézincification des laitons (Cu-Zn).</p>
5.corrosion sous contrainte	<p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique.</p>	<p>Corrosion érosion; corrosion sous tension; corrosion par fatigue.</p>

I.6. Etapes limitant d'une réaction de corrosion

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique. Leur vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente. On distingue ainsi des réactions de corrosion sous contrôle anodique et des réactions sous contrôle cathodique.

I.6. 1. Réaction partielle cathodique : contrôle cathodique

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons. Des phénomènes de transport de masse ont donc généralement lieu avant, puis après les réactions de transfert de charges. Ils influencent la concentration des réactifs et des produits à l'interface M/S, c'est l'exemple de dégagement des bulles de gaz H₂, O₂, etc.

couche diffuse

Elle désigne une zone contigüe à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte. Son épaisseur varie de 1 à 100 µm, elle dépend des conditions de convection.

I.6. 2. Réaction partielle anodique : contrôle anodique

Les réactions anodiques impliquent un transfert de charges à l'interface M/S: un atome métallique perd un électron en passant en solution, sous forme d'ion solvaté ou complexé, il diffuse ensuite dans l'électrolyte. Lorsque la concentration des ions métalliques dépasse le seuil de saturation, il y a précipitation de nouveaux composés qui forment un film poreux ou passif dans certains cas. Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse des réactions. Les étapes limitantes d'une réaction de corrosion électrochimique peuvent être résumé par le schéma suivant [3]:

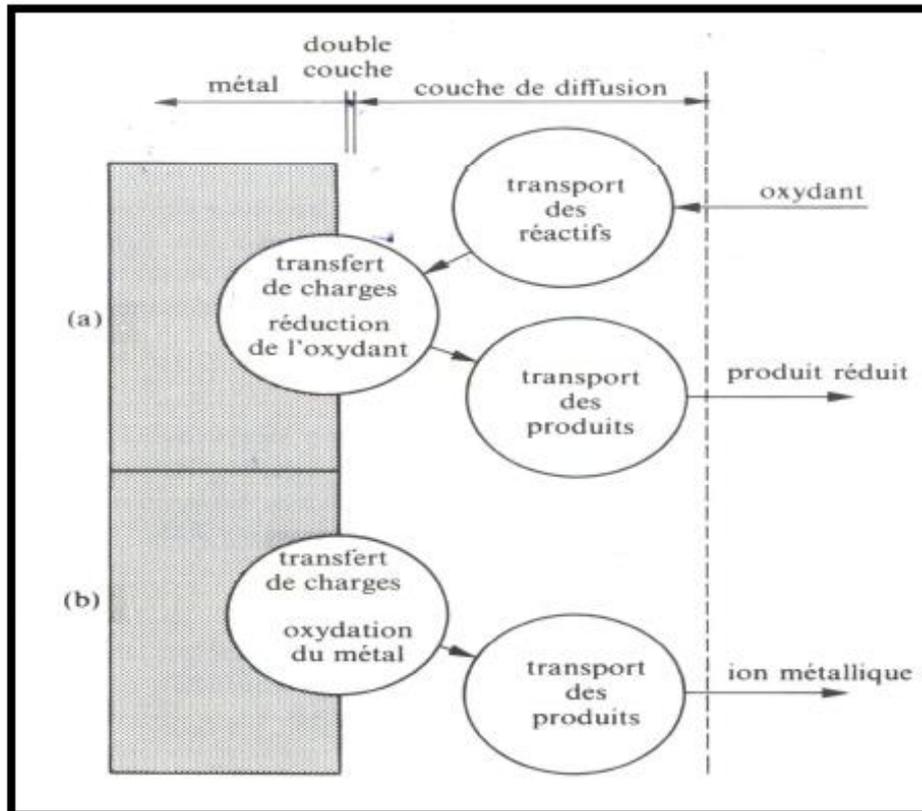


Figure I.10. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide :

(a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.[1]

I.7. Mécanisme de la corrosion électrochimique.(Corrosion de l'acier) [25,26]

La corrosion électrochimique de l'acier peut être écrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

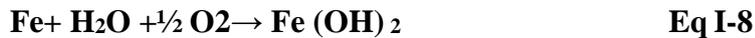
La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante: (processus appelé dépolariation)



En ajoutant les équations (I-5) et (I-7) qui font intervenir la réaction:



On obtient l'équation Eq I-8:



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers la quelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturé est d'environ 9,5. La couleur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturé a un pH presque neutre [25].

I.8. FACTEURS DE CORROSION

Le contenu, facteur de la corrosion peut être un liquide (eau, eau de mer, saumure, huiles...), un gaz (air humide, brouillard salin, méthane...), un matériau lié à un processus (alimentaire, pharmaceutique, chimique...) ou une accumulation de substrat indésirable (entartrage, embouage, contamination biologique...).[11]

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes [27]:

- Facteurs du milieu corrosif
- Facteurs métallurgiques,
- Facteurs définissant les conditions d'emploi,
- Facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant:

Tableau I.2. Les principaux facteurs de corrosion.[1]

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -température -pression	-composition de l'alliage -procédés d'élaboration -Impureté -traitement thermique -traitement mécanique	-Etat de surface -forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -procèdes d'assemblage	-Vieillissement -tensions mécaniques -Modification des revêtement protecteurs

I.9. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix.

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels (Figure. I.11) :

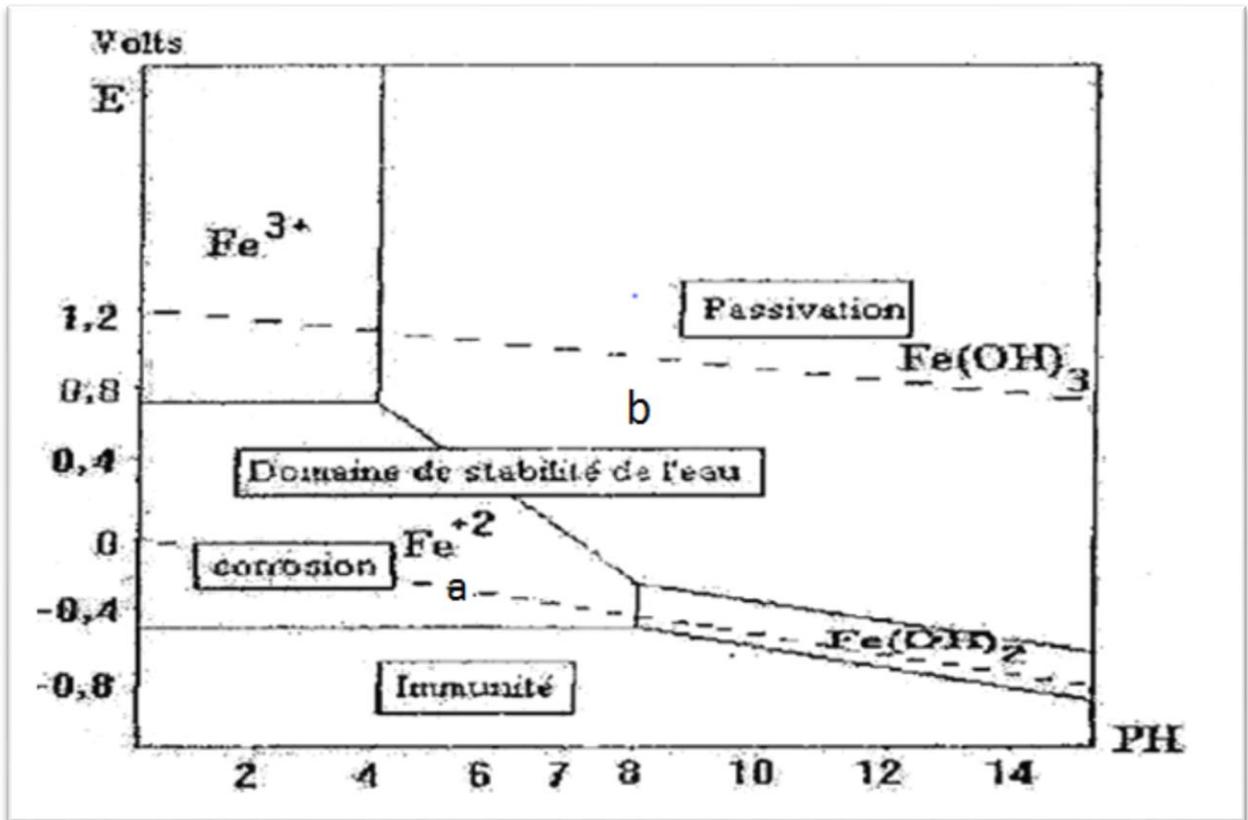


Figure I.11. diagramme de Pourbaix du fer.

Corrosion

le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.

Passivité

le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.

Immunité

Le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).[27]

Le diagramme de Pourbaix représenté sur la (Figure I.11.) indique qu'au dessous de la droite a, l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au dessus de la droite b entre les droites a et b, l'eau est thermodynamiquement stable.

Dans ce diagramme on peut distinguer trois domaines:

- **Domaine de corrosion** : Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- **Domaine de passivité** : Eventuellement les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.
- **Domaine d'immunité** : La forme stable est le métal plus précisément La concentration molaire volumique des ions en équilibres y est inférieure à une valeur déterminée. [2]

I.10. Phénomène de passivation

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion. Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit insoluble et non fragile.

La figure I.12. Rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

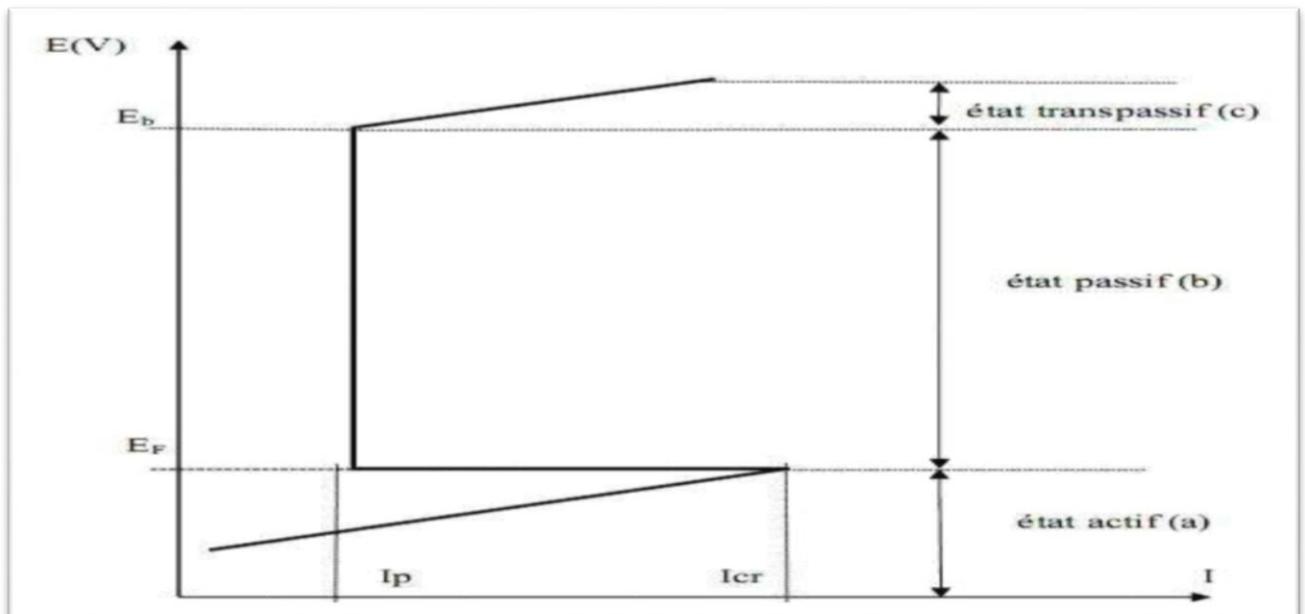


Figure I.12. Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.

- I_p : intensité passive;
- I_{cr} : intensité critique;
- E_f : tension de Flade;
- E_b : tension de rupture du film.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- **domaine actif (a)**: le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{n+} l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_f). Pour $E=E_f$, la valeur maximale I_{cr} (courant de passivation) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à I_p (courant passif). [28]
- **domaine passif (b)**: ou $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_p dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel;
- **domaine transpassif (c)**: la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.[1, 28]

I.10.1. Cas des matériaux passifs

Les propriétés oxydantes de la solution entraînent une réaction entre le métal et la solution qui conduit à la croissance initiale d'adsorbats hydroxylés à la surface du métal. Il se forme ensuite une couche oxydée continue non poreuse qui constitue une phase homogène nouvelle (Fig. I.13).

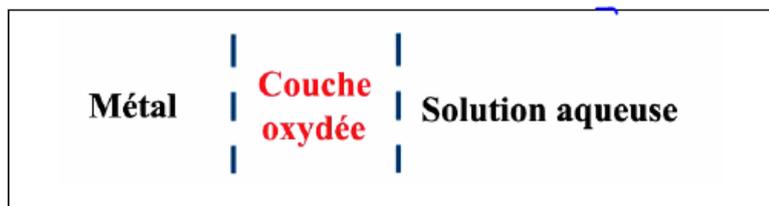


Figure I.13. Interface métal/électrolyte.[29]

I.11. Cinétique de corrosion

I.11.1. Courbes de polarisation

Les courbes intensités -potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée.

par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail WE et l'électrode de référence RE et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail WE et le contre électrode CE (ou électrode auxiliaire).

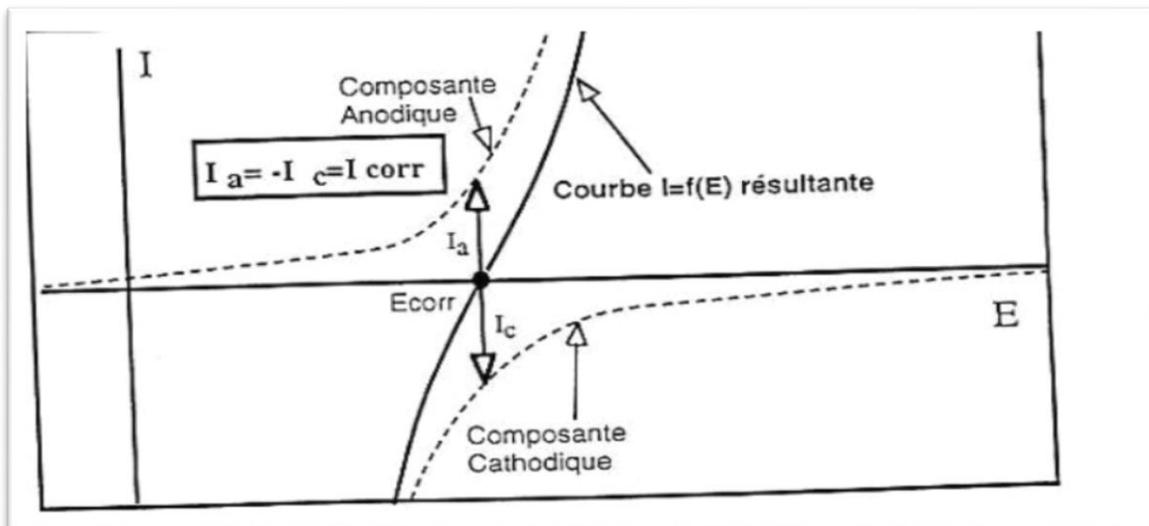


Figure I.14. Courbe de polarisation $I=f(E)$. [30]

Une polarisation cathodique ne corrode pas le métal, ce qui rend l'extrapolation d'une droite de Tafel cathodiques est préférable à l'extrapolation d'une droite anodique.

I.11.2. Loi de Faraday [2]

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de poids. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer la quantité de métal transféré en solution selon le temps. Loi faraday nous évaluer la perte de poids m (g):

$$m = \frac{M \cdot I_{corr} \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{Eq I-10}$$

M: masse atomique (g/mole) .

I_{corr} : courant de corrosion (Ampère).

t : temps (secondes) .

n : nombre d'électrons de valence du métal.

F: Constante de Faraday 96500 C (A sec/mole).

I. 11.2.1. vitesse de corrosion (V_{corr}) [3]

est généralement exprimée en unité de longueur (µm, mm, etc.) par unité de temps (s, min, an, etc.).

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d} \quad \text{Eq I-11}$$

i_{corr} : densité de courant (A.cm⁻²)

τ: temps en seconde correspondant à une année,

M : masse molaire (g.mol⁻¹),

n : la valence, du métal,

F : constante de Faraday (C.mol⁻¹),

d : densité (g.cm⁻³).

I.11.3. Equation de Butler-Volmer

Toutes les réactions (électrochimiques) obéissent à l'équation d'Arrhenius :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right). \quad \text{Eq I-12}$$

$$i_c = -i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right). \quad \text{Eq I-13}$$

En tout point de la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques (**i_a**) et cathodique (**i_c**) des réactions partielles (Figure **I.14**). L'équation complète suivant le modèle de Butler-Volmer en absence de transfert de matière s'écrit :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad \text{Eq I-14}$$

Où α est le coefficient de transfert; i_0 (ou i_{corr}) correspond à la densité de courant de corrosion. Le coefficient de transfert se trouve entre 0 et 1 et sa valeur normale est d'environ 1/2.[31]

I.11.4. Droites de Tafel

On constate expérimentalement que le courant croît avec la surtension :

$$\eta = a + b \ln i \quad \text{Eq I-15}$$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Tafel (1905). a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de l'électrode, Le tracé des courbes de polarisation $I = f(E)$ sous forme linéaire dans un domaine anodique et cathodique limité, appelé domaine de Tafel.

Le tracé de ces courbes en coordonnées semi-logarithmiques, pour des surtension $\eta \geq |100| \text{ mV}$ Pour les valeurs de η plus importantes i_a ou i_c dominant, on montre alors très facilement,

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad \text{Eq I-16}$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \eta_c\right) \quad \text{Eq I-17}$$

Dans les relations et **Eq I-16** et **Eq I-17** on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)z F} \quad \text{Eq I-18}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad \text{Eq I-19}$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad \text{Eq I-20}$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad \text{Eq I-21}$$

Les relations Eq I-20 et Eq I-21 sont les **droites de Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer **Eq I-14**. La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel Eq I-20 et Eq I-21 qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{\text{corr}}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure (I.15). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

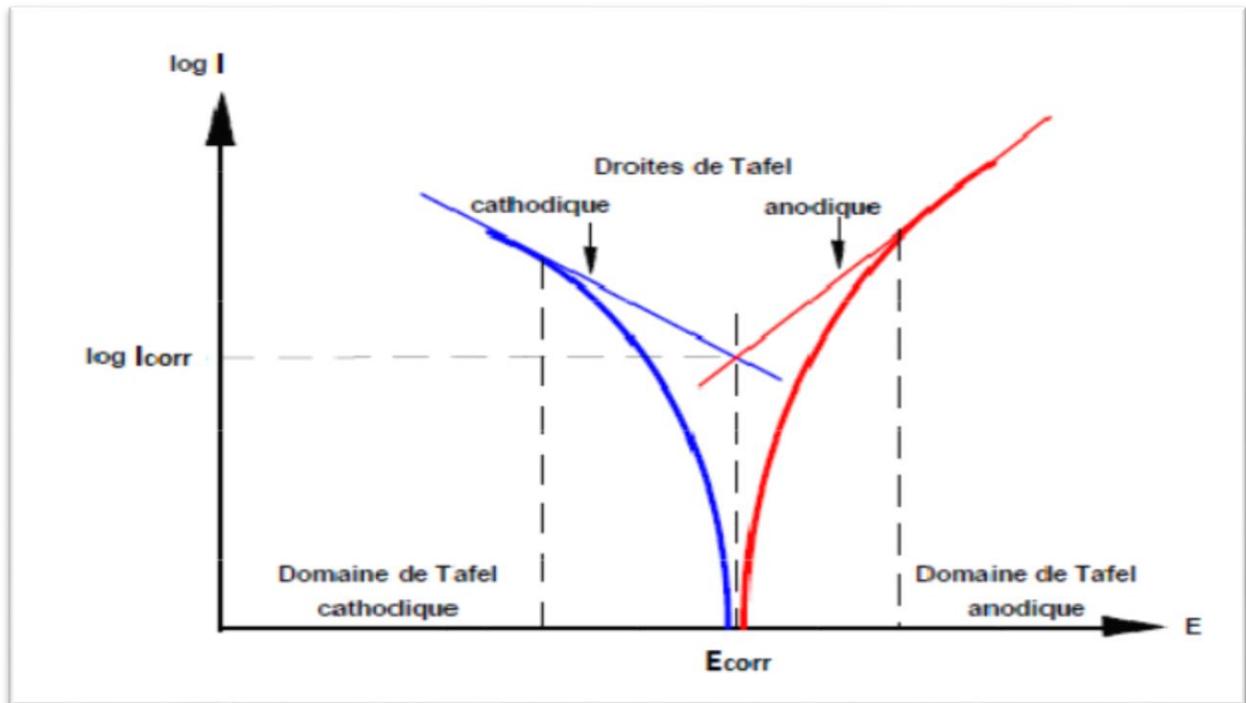


Figure I.15. Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.[29]

I.12. CORROSION ET PROTECTION

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même.[16]

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes [27]:

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits;
- Utilisation de revêtements;
- Protection électrochimique;

CHAPITRE II :
LES INHBITEURS DU CORROSION

II. 1. Lutte contre la corrosion par l'utilisation de l'inhibiteur

II. 1. 1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [32] concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers. [5]

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

II. 1. 2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le (National Association of Corrosion Engineers **NACE**) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers) .Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage

dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).[4]

II.1.3 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Les pertes provoquées par la corrosion ne se limitent pas uniquement aux gaspillages des ressources naturelles et financières, mais elles peuvent compromettre la sécurité humaine. Parmi les moyens de protection contre la corrosion qu'on a voulu étudier dans ce travail sont les inhibiteurs de corrosion, Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

Quelque soit le mécanisme approprié par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs tels que [7]:

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.
- le renforcement d'une barrière préexistante.
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du métal.

II.1.4 Domaines d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.[33]

II.2. Nature des molécules de l'inhibiteur

II.2.1.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 possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le

CHAPITRE.II : LES INHIBITEURS DU CORROSION

phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.[5]

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.[34]

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [22] :

- la radicale amine (-NH₂),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH),
- le radical mercapto (-SH).

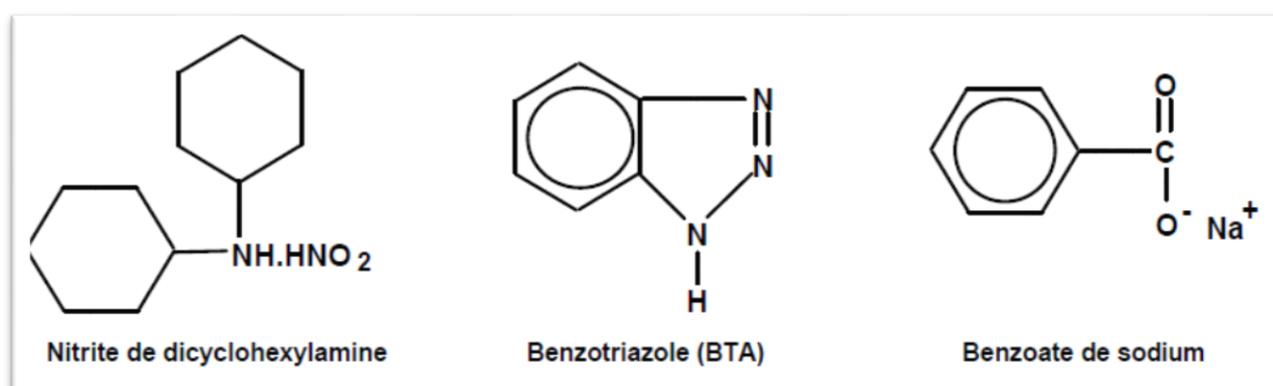


Figure II.1. Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.[37]

II.2.1. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.[35]

II.3. Classification des inhibiteurs [33]

D'une manière générale un inhibiteur doit:

abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisations.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- ✓ Par domaine d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ✓ Par les mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle), (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ✓ Les mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel), (adsorption et/ou formation d'un film, élimination de l'agent corrosif, etc.).[15]

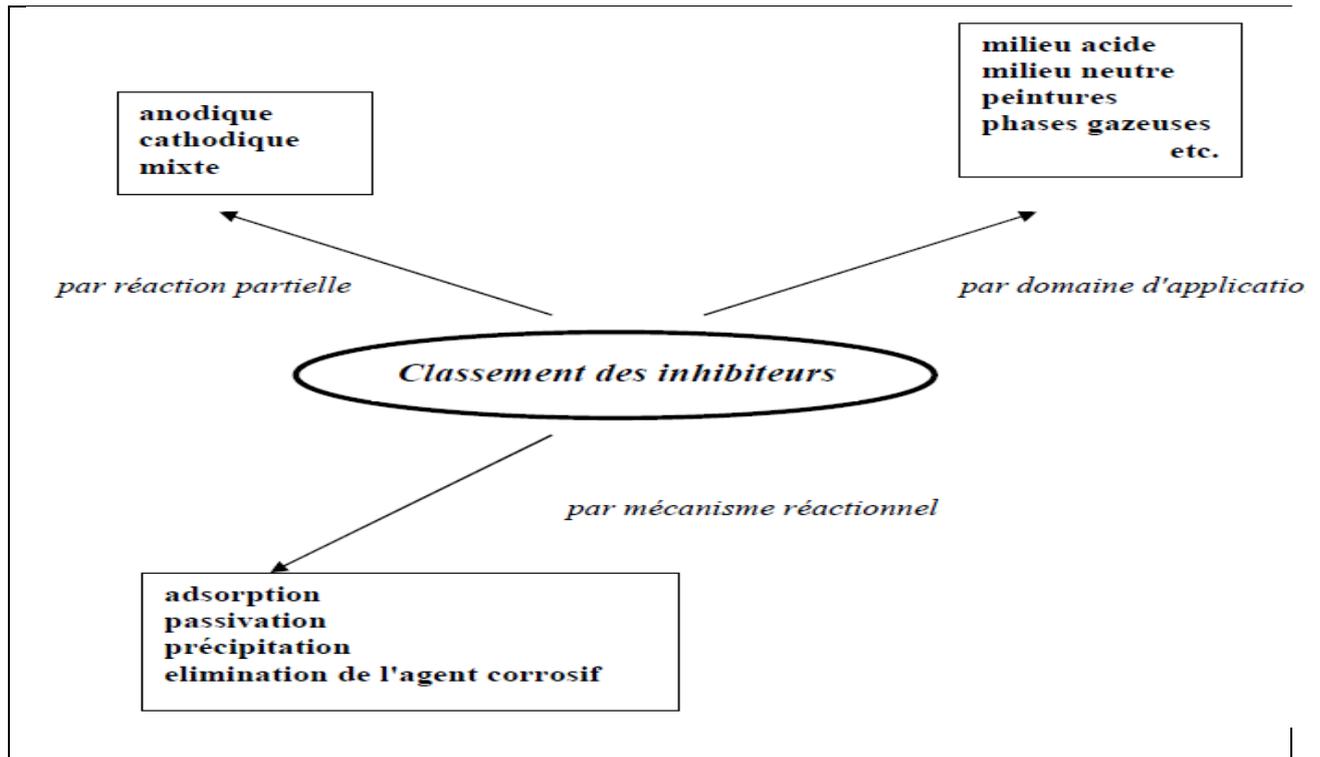


Figure II.2. Classement des inhibiteurs de corrosion.[33]

II.3.1.Mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle)

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs : **anodiques**, **cathodiques** et **mixtes**.

II.3.1.1.Un inhibiteur anodique ou passivant

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, silicates, chromates,... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée.[37]

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.[36]

II.3.1.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

II.3.1.3. Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives.[38]

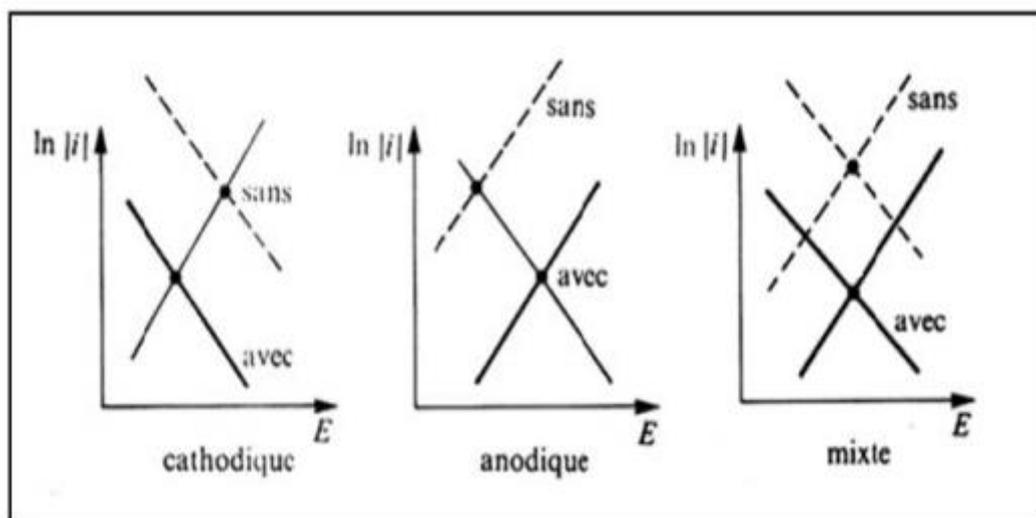


Figure II.3. Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion.[39]

CHAPITRE.II : LES INHIBITEURS DU CORROSION

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure II.3).

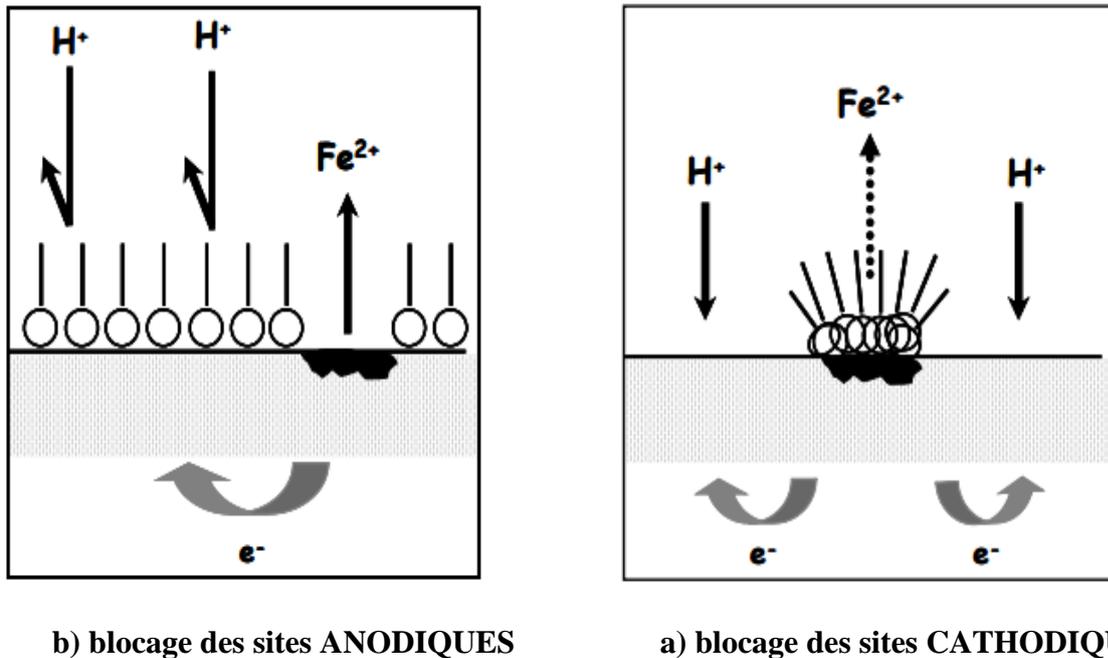


Figure II.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.[22]

II.3.2. Mécanismes d'inhibition

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

- **Les inhibiteurs agissant par adsorption** sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

- **Les inhibiteurs agissant par passivation** sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.
- **Les inhibiteurs agissant par précipitation** provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.[38]
- **L'inhibition par élimination de l'agent corrosif** n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle consiste à faire introduire une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau préalablement dégazée et dé-ionisée. Cette opération permet de supprimer les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion selon les réactions[14] :



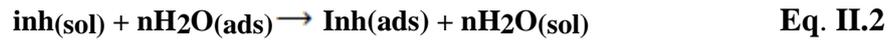
II.3.3. Classification par domaine d'application

II.3.3.1. 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 ;
- les alcools acétyléniques.

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 (figure II.5). D'après Bockris [40,41], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. [41]

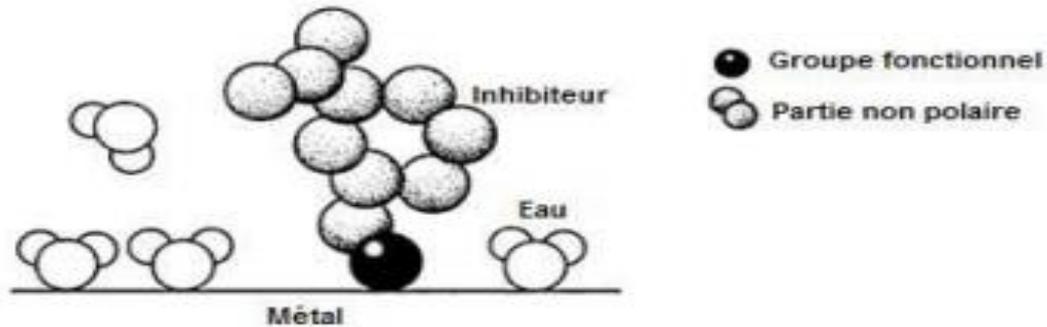


Figure .II.5. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.[2]

II.3.3.2. Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

II.3.3.3. Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Ils agissent le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier.

II.3.3.4. Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

-l'oxyde de plomb Pb_3O_4 .

- le chromate de zinc $ZnCrO_4$.**[35]**

II.3.4. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques d'imine en milieu acide chlorhydrique.

Le tableau II.1 résume d'une façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau. II.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.**[41]**

Composée	Exemple
Azotés	Hexaméthylénetétramine ou méthénamine Diazoles : imidazole et ses dérivés Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole Dérivés du bipyrazole Oxadiazoles Dérivés de la quinoléine Dérivés de la quinone tels que la quinoxalin-2-2,3-dione Dérivés de la pyridine Composés mixtes tels que les bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde
Soufrés	Thiourée et ses dérivés , Thiadiazole et ses dérivés
Oxygénés	Lactones Acides carboxyliques (succinique , β indolacétique,...)

II.4. Phénomène d'adsorption

II.4.1 .Définition

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant [14], Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

II.4.2 Les types d'adsorption

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- ✓ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ✓ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.[22]

La chimisorption comporte une attache plus spécifique de l'adsorbant au solide. C'est un processus qui est plus apparenté à une réaction chimique et par conséquent, seulement l'adsorption de monocouche est possible.[14], Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.[22]

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau II.2:

Tableau II.2. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.[14]

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons forts (grande affinité adsorbant/adsorbât).	Liaisons faibles (forces de Vander Waals).
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites De la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches D'atomes Adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas Equivalents de point de vu Energétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	No Spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 KJ mol ⁻¹	De 100 à 500 KJ mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grand Barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée.
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande.
Influence de l'élévation de la température.	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface.	Diminue avec l'augmentation de la températures.

II.5. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont:

- le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé:

$$\tau \% = [(u_o - u) / u] \cdot 100 \%$$

Eq. II-3

Où :

u_o : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs.

u : est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.[33]

II.6. Base de Schiff comme inhibiteur du corrosion

L'utilisation de Inhibiteurs de corrosion organiques a été identifié comme l'un des moyens les plus économiques. La corrosion et la protection des installations industrielles en acier contre la corrosion .La capacité des ligands de base de Schiff forment des complexes stables étroitement liés dans la sphère de coordination des ions métalliques Introduit une autre classe de composés pour inhiber la corrosion .Les bases de Schiff sont adsorbées sur du métal surfaces en raison de la présence de groupes C = N. Ce comportement d'adsorption conduit à une Formation d'une monocouche recouvrant la surface métallique, agissant ainsi en tant qu'inhibiteur de corrosion efficace.[42]

II.6.1. Les Bases de Schiff

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff.

C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff). Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous renferme une fonction iminique.

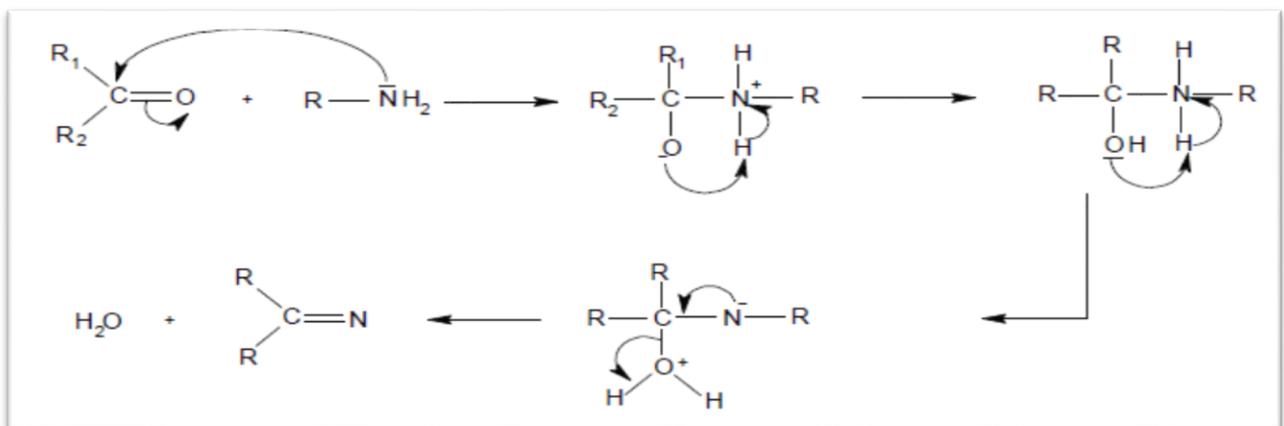


Figure II.6 : Réaction de formation d'une base de Schiff.[43]

II.6.2 Etude de certains inhibiteurs de corrosion

Le tableau II.3 présente quelques plantes, qui sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, et leurs taux d'inhibition pour les aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique.

Tableau II.3 Propriétés de quelques composés du Base de Schiff comme inhibiteur du corrosion en milieu HCl.

Inhibiteur	Milieu (HCl)	Taux d'inhibition (%)	Type cathodique, anodique ou mixte	Référence
<i>DAPIMP</i>	HCl (1M)	91.03	<i>MIXTE</i>	[5]
<i>HNMBTA</i>	HCl (1M)	97.35	<i>MIXTE</i>	[45]
<i>AMBTA</i>	HCl (1M)	94.90	<i>MIXTE</i>	[45]
<i>AMBT</i>	HCl (1M)	70.79	<i>MIXTE</i>	[45]

Récemment, Ce type de molécules à attirer l'attention de plusieurs chercheurs, envers lui comme inhibiteurs de la corrosion, à cause de leurs pouvoir de coordonner avec les métaux par le groupement imine et spécifiquement par le doublet libre porter per l'atome d'azote.

Jonnie N. Asegbeloyin et al, [42] ont étudié l'activité d'inhibition de la corrosion d'une nouvellement base de Schiff synthétisée : la (SB) 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl- (2H) -pyran-2-one et de la 2,2'- (éthylènedioxy) diéthylamine. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, a été étudiée en utilisant des procédés potentiel Polarisation dynamiques et la techniques d'impédance électrochimique. L'ultraviolet visible (UV-vis) et des techniques spectroscopiques Raman ont été utilisés pour étudier les interactions chimiques entre la (SB) et la surface d'acier doux.

On a trouvé que La SB était un inhibiteur relativement bon de la Acier dans **1 M HCl**. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la Concentration en SB. L'activité

d'inhibition a été attribuée à son adsorption sur la Surface d'acier, par physisorption et chimisorption, et décrit par l'adsorption de Langmuir.

D'après , **Sourav Kr. Saha et al [44]** ont étudié l'effet d'inhibition d'une base de Schiff : la 2-(2-hydroxy benzylidène amine) phénol (HBAP). Les complexes de métaux de transition correspondants à cette molécule, Mn-HBAP, Co-HBAP et Ni-HBAP ont aussi été utilisés comme inhibition de la corrosion des billes de roulement en acier chromé dans une solution de HNO_3 **0,1 N**. L'étude a été réalisée au moyen d'une méthode conventionnelle de perte de masse, de potentiel polarisation dynamique et de microscopie électronique à balayage (M.E.B).

La nature de l'adsorption de tous les inhibiteurs sur la surface de l'acier au chrome était spontanée et était mieux ajustée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La stabilité des complexes dans les milieux acides a été soutenue à partir des mesures spectre photométriques. Le mode mixte d'inhibition a été confirmé à partir de la polarisation.

L'étude montre que l'efficacité d'inhibition (EI%) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur en solution. La corrélation entre l'effet et la structure moléculaire de l'inhibiteur a été encore soutenue par le calcul théorique en utilisant la théorie du fonctionnelle de la densité (T.F.D). La conception des expériences (C.D.E) a permis d'exploiter avec succès une prédiction rapide efficace de chaque inhibiteur individuel sur l'interface inhibiteur / métal.

Alors que, **S. Muthu ,Saravana, Bagavathy and P. K. Ganesa,[45]** ont publié une étude portée sur la corrosion de l'acier doux dans HCl **1M** et l'effet inhibiteur des bases de Schiff : la N- (p-anisalidene) - 6-méthoxy-1,3-benzothiazol-2-amine (AMBTA) et la N- (2-hydroxy-1-naphthalidene) -6- méthoxy-1,3-benzothiazol-2-amine (HNMBTA)] dérivé de 2-amino-6-méthoxy-benzothiazole (AMBT). L'efficacité d'inhibition de ces deux molécules a été étudiée par la méthode de perte de masse et des études électrochimiques. La morphologie de surface des plaques d'acier doux en présence et l'absence d'inhibiteurs ont été examinés par l'étude de la M.E.B . Les deux molécules ont montré une très bonne efficacité d'inhibition dans les conditions expérimentales étudiées.

PARTIE II

*Etude de l'effet d'inhibition de la salicylidène-p-Toluidine (HSPT)
vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone API X70 en milieu HCl*

1M.

CHAPITRE III:

MATERIALS ET METHODES EXPERIMENTALES

III.1. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre donne toutes les techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Ainsi, un minimum d'informations essentielles pour comprendre les méthodes expérimentales et connaître toutes les utilisations martiales.

III.1.1. Composition de l'acier utilisé

L'acier doux est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et structurelles en raison de sa bonne résistance mécanique et d'un coût relativement faible. Les solutions acides couramment utilisées dans de nombreuses activités industrielles, compris le procédé de finition de l'acier, constituent des milieux corrosifs hostiles à l'acier doux.[42]

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines . En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc.

Le matériau que nous avons étudié est un tube en acier à haute limite élastique de grade « API 5L.X70 » utilisé pour la canalisation du pétrole et gaz. Les significations de ces dernières désignations sont comme suivies :

- ❖ **API** : Institut Américain du Pétrole.
- ❖ **5 L** : Spécification pour le pipeline.
- ❖ **X** : Désignation de catégorie pour le pipeline de haute résistance.

Le chiffre après le « X » correspond à la valeur de la limite d'élasticité minimale.

- ❖ Par exemple, X70 a une limite d'élasticité minimale de 70 ksi (485 MPa).[46]

III.1.1.1. Analyse chimique

Le matériau de notre étude est un acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars de dénomination API X70, est répond à la spécification imposée par la norme API 5L. Le tableau III.1 représente la composition chimique de l'acier utilisé. La composition telle qu'elle ressort des analyses sur coulée est conforme aux exigences de la norme indiquées au tableau. III.2

Tableau III.1 Composition chimique de l'acier grade API X70.

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
% X70	0.125	1.680	0.270	0.051	0.040	0.021
	S	Cu	Ti	Nb	P	Al
	0.05	0.045	0.003	0.033	0.038	0.012

Tableau III. 2. Exigence de la composition chimique pour analyses nuance X70.[47]

	C	Mn	Si	Ni	Mo	S	Cu
Min	0.050	1.000	1.150	-	-	-	-
Max	0.140	1.700	0.350	0.250	0.250	0.005	0.080
	V	Nb	Al	P	Cu	V	
Min	-	-	0.010	-	-	-	
Max	0.080	0.040	0.040	0.020	0.080	0.080	

III.1.2. Examen métallographique

Afin de déterminer la structure métallographique de l'acier API 5L X70, un échantillon a été poli sur des disques abrasifs Sic de différentes granulométries (P120, P240, P320, P600, P800, P1000, P1200) , puis rincé à l'eau distillée et bien séché avec un mouchoir en papier. Après attaque métallographique de la surface de l'acier API 5L X70.



Figure. III.1. Photographies de l'appareil utilisé: polisseuse.

III.1.3. Microstructure de l'acier X70

La microstructure des aciers a été étudiée à l'aide des microscopies optique et électronique. Les surfaces observées ont été polies jusqu'à 1µm, nettoyées à l'acétone et séchées. La présence d'inclusions, non métalliques, pouvaient être observée directement sur les surfaces polies. Pour visualiser les différentes phases de la microstructure, une attaque chimique ou électrochimique a été effectuée. Les aciers au carbone ont été attaqués par le nital (4% solution de HNO₃ dans l'éthanol) pendant quelques secondes.

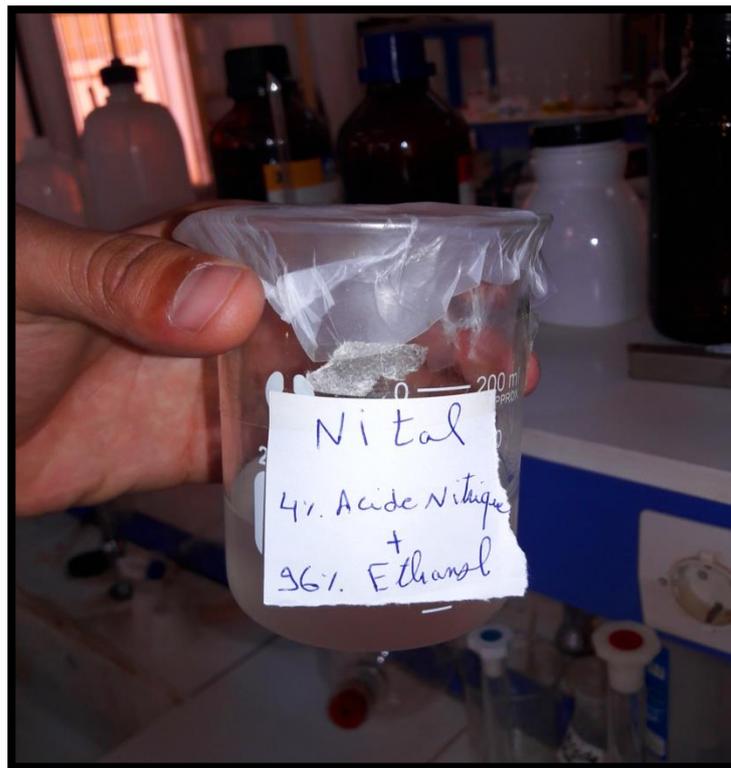
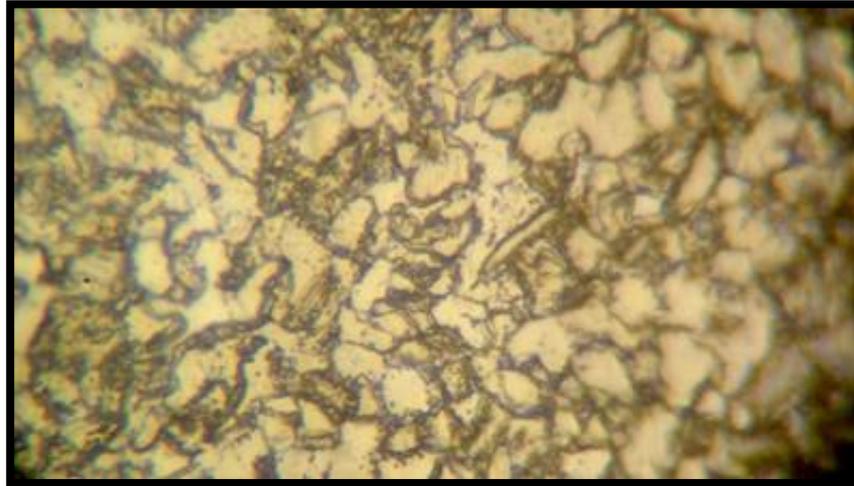


Figure. III.2. Solution de "nital 4%" utilisée pour d'attaque chimique.

- Après cette attaque, la ferrite apparaît au microscope optique comme une phase blanche, la perlite est plus foncée.
- Une analyse au microscope optique révèle que cet acier présente une microstructure caractéristique d'un acier ferritoperlitique.



X 400

Figure III.3. Structure métallographique de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après 30s une attaque au nital 4%.

III .1.4. Les composés utilisés dans l'étude

III .1.4.1. Les produits chimiques utilisés

Le tableau au-dessous représente les propriétés physiques de produits chimiques utilisés en cette étude.

Tableau. III.3. Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.

Le produit	la densité (g/l) en 20 °C	la pureté (%)	Société de production
Acide chlorhydrique(HCl)	1.19	37%	R.P NORMAPUR A.R
Ethanol,(CH ₃ CH ₂ OH)	0.805-0.811	96 %	BIOCHEM Chemopharma
Acide nitrique (HNO ₃)	1.51	4 %	BIOCHEM,Chemopharma
Eau distillé	-	Vacant au sel	E.N.P.E.C

III .1.4.2. Composés utilisé

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est de type base de schiff. La molécule inhibitrice est la salicylidène-p-Toluidine (HSPT) (Figure III.4), synthétisé dans notre laboratoire. Le produit a été obtenu avec un rendement de 90%. Sa pureté et son individualité ont été établis par des analyses élémentaires.

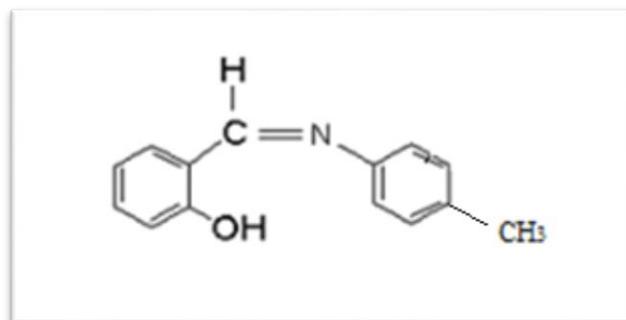


Figure III.4. Structure développée de la salicylidène-P-toluidine.

III .1.4.3. Milieu électrolytique

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale:

- Acide chlorhydrique. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 37% avec de l'eau distillée.

Tableau .III .4. Les milieux corrosifs utilisés.

Sans inhibiteur	
Bain 1	Acide chlorhydrique (HCl) 37% 1M
Avec inhibiteur (HSPT)	
Bain 2	Blanc 1+ quantité du composé HSPT C=5.10 ⁻⁴ M
Bain 3	Blanc 1+ quantité du composé HSPT C=5.10 ⁻³ M
Bain 4	Blanc 1+ quantité du composé HSPT C=10 ⁻² M

III .1.4.4. Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme rectangulaire de surface 2 cm².
- polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 120 jusqu'au 1200).
- les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve.

III.1.4.5. Résine polyester polyvalente

Un mélange minutieux du enrobage dans les résines et le gelcoat est très important. De plus, les ajouts appropriés devraient être observés pour maintenir de bons résultats. Les distributeurs sont informés de l'exactitude. Le tableau ci-dessous donne les proportions correctes de catalyseur en résine et gelcoat en poids. 1% est considéré comme un mélange lent, 2% est idéal, 3% est un mélange rapide. Les ajouts à l'extérieur de ces bandes ne sont pas recommandés pour un durcissement correct, en ajoutant plus de 4% peut entraîner un défaut de guérison.

La durée de vie en pot de ces mélanges est également déterminée par la température. Plus la température est élevée, plus vite le remède. Comme guide général, l'addition de 2% à 20°C donne une durée de vie de 15 à 20 minutes. La résine durcit toujours plus rapidement si elle est laissée dans une masse telle que le seau de mélange ou dans des pièces moulées.

Tableau .III .5. Rapport de mélange enrobage.

POIDS DE RÉSINE						
Addition de enrobage (ml)	50g	100g	250g	500g	1kg	5kg
1%	0.5	1	2.5	5	10	50
2%	1	2	5	10	20	100
3%	2	3	7.5	15	20	150



Figure III.5. Résine polyester polyvalente



Figure III.6. Apparence des échantillons API 5L X70 avec revêtement de résine avant le test d'immersion.

III.2. Techniques d'étude

Il existe quelques méthodes pour évaluation l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

III .2.1. Mesures gravimétriques

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion T_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ (g/mm.jour)} \quad \text{Eq.III.1}$$

Δm : la perte de masse en g

S : la surface exposée en mm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en jour.

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{Eq.III.2}$$

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

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

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

III .2.2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique de contenance de 250 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes: l'acier au carbone comme électrode de travail (ET) (acier API 5L X70), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg/Hg₂/Cl₂ saturé (ECS) comme électrode de référence (ER). Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin, rempli d'électrolyte dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier de surface active de

0,787 cm² est introduit dans un porte échantillon en polytétrafluoro éthylène disposé face à la contre-électrode de platine (surface de 1cm²). Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage égale à 0,3 mVs⁻¹, de -700 à -300mV vs.ECS. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel abandon pendant 1 heure. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat-galvanostat PGZ 301, type VOLTALAB40 de marque radiomètre, piloté par un logiciel «Voltamaster 4».

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure suivante (Figure. III.4).



Figure. III.7. Dispositif de mesure électrochimique (VOLTALAB).

III.2.3. diffraction des rayons X (DRX)

Pour déterminer la nature des composés formés après le test d'immersion, l'analyse de diffraction des rayons X a été effectuée avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Figure (III.6)

La radiographie monochromatique produite par un anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et permet à sonly le rayon $K\alpha$ ($\lambda\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Le tube d'alimentation est fourni par un générateur livrant d.d.p de 45 KV et un courant de 40 mA.



Figure.III.8. Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.

III.2.4. Microscopie optique

Les observations de la structure métallographique à l'état de réception et des piqûres qui apparaissent après les tests d'immersion ont été effectuées avec un microscope optique de type HUND T100-WETZLAR (Figure III.9).



Figure III.9. Microscope optique HUND T100-WETZLAR.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés inhibitrice et l'évaluation du pouvoir protecteur, proposé pour utiliser comme inhibiteur de corrosion dans l'industrie pétrolière, l'inhibiteur organiques de la famille des bases de Schiff, la salicylidène-p-Toluidine (HSPT) vis-à-vis la corrosion d'un acier au carbone dans le milieu d'acide chlorhydrique de concentration 1M.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu chlorhydrique seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de la corrosion de ce métal, la concentration de l'acide et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

Le travail mené sur la HSPT, aux différentes concentrations, a révélé que cet inhibiteur est efficace contre la corrosion de l'acier au carbone API X70 étudié en milieu d'HCl 1M. L'efficacité inhibitrice de cette molécule, augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur optimale de 98,78% à 10^{-2} M (gravimétrie).

L'étude des courbes de polarisation, relatives au composé testé (HSPT), sont sous forme de droites de Tafel, en absence et en présence d'inhibiteur. Ceci nous amène à suggérer que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Par ailleurs, l'addition de cet inhibiteur au milieu corrosif provoque une diminution de densité de courant cathodique et anodique et un déplacement du potentiel vers les valeurs positives. Il a été constaté aussi que ces molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme de inhibiteur mixte avec une prédominance anodique du HSPT.

Les points suivants peuvent être conclus à partir de cette recherche :

1. Les résultats obtenus des méthodes de perte de masse et de polarisation suggèrent la convenance potentielle de la base du shiff (HSPT) comme inhibiteur de corrosion d'acier au carbone dans les milieux acides.

CONCLUSION GENERALE

2. Les mesures de polarisation ont montré que l'inhibiteur (HSPT) est un inhibiteur de comportement anodique.

3. La HSPT agit comme un bon inhibiteur pour la corrosion du pipeline en acier au carbone dans le HCl 1M. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, et la valeur maximale est 98.78 % à 10^{-2} M.

En perspective, il serait préférable d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques dans les mêmes conditions de fonctionnement, il serait également souhaitable de réaliser cette étude avec d'autres techniques tels que la spectroscopie photoélectronique XPS (spectroscopie photoélectronique X-Ray) et la spectroscopie Raman pour déterminer plus précisément la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la HSPT afin d'améliorer sa capacité à protéger contre la corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. C. Nebbar. Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, Mémoire de Magistère. université de Biskra (2010).
- [2] D. Londolt. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] H. Bensabra, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Pour les étudiants de première année Master, Génie des Matériau ; Université de Jijel .(2016).
- [4] M. Faustin, étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane (2013).
- [5] M.A. Khenadeki, Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique Mémoire de Magistère, Université Tlemcen. (2013).
- [6] C.M. Praveen Kumar , T.V. Venkatesha , R. Shabadi, Materials Research Bulletin (2013).
- [7] S. Bensaada, M. T. Bouziane, F. Mohammedi, B. Zergui, À. Bouras, effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant. larhys journal (2013).
- [8] S. Muthu Saravana bagavathy, P. K. Ganesan? Corrosion inhibition studies on schiff bases derived from 2-amino-6-methoxy-benzothiazole. Journal of chemical and pharmaceutical research (2015).
- [9] J. Allen, D. Carx, R. Fulkner, Electrochimie-Principes-Méthodes et application (1969).
- [10] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel . comité des techniciens, circuits eau de mer traitements et matériaux, éditions TECHNIP, paris. p.199 , (1993).
- [11] Eaic-sygeteau.org/corrosion-interne.
- [12] H. Elsayed, A. Elnemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *electrochim.acta*, 51 (2006) 3957.
- [13] Métal Comobil Concepts. Corrosion et protection de l'acier.
- [14] H. El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université de Oujda (2000).
- [15] R. Mehibel, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Mémoire de Magistère. Université de Skikda. (2008).

- [16] D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. p (6-7) (2004).
- [17] K. Roubah, Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle, Mémoire de Magistère. Université du Constantine. (2003).
- [18] S. Dotou. Mécanisme de la corrosion bactérienne (2014).
- [19] N.Boudieb, Evaluation des performances des peintures par des techniques Electrochimiques », Mémoire de Magister, Univ-Boumerdes (2008).
- [20] S. Kherraf, comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux Influence de quelques inhibiteurs. Mémoire de Magister, Université de Skikda (2008).
- [21] Matériaux Métalliques. "Phénomènes de Corrosion. 4ième partie ". Les différentes formes de corrosion aqueuse".
- [22] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism, 207th meeting of the electrochemical society.(2005).
- [23] Accoast. La Corrosion des Matériaux Métalliques en eau de mer. Technique et formation.
- [24] J. J. Lamoureux, Précis de corrosion, Editions MASSON. (1994).
- [25] S. Saadoun, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [26] R. Desjardins. Le traitement des eaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal. 2ém édition.
- [27] S.Bensaada, corrosion générale.pdf.
- [28] L. Ghilani, tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier XC4. Mémoire de Magister. Université de Batna (2008).
- [29] A. Nouicer, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface. Thèse de Doctorat. Université de Constantine (2009).

- [30] S. Gillet. "Cours de chimie appliquée " Haute école charlemagne communauté française (2007-2008).
- [31] M. Mehanna, mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2009).
- [32] H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. *Corrosion*, 4, 611 (1948).
- [33] A. Youcef Azouz, effets de la concentration de NaCl sur la corrosion de l'acier doux en présence des cations Zn^{2+} et anions CrO_4^{2-} (2010).
- [34] M. Boulkroune, inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide. Thèse de doctorat en sciences. Université de Constantine 1 (2014).
- [35] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [36] COURS . PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION. cinquième partie.
- [37] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, (2011).
- [38] B. Mezhoud, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Magister en Chimie analytique et physique Université de Constantine,(2011).
- [39] E .Guettaf. Temam, Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion, Thèse de doctorat. Université du Biskra. (2015).
- [40] N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 487-493.
- [41] H. Hamani, Synthèse caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse doctorat en sciences. Université de Setif (2015).
- [42] Jonnie N. Asegbeloyin, Paul M. Ejikeme, O. Lukman, A Novel Schiff Base of 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-(2H)pyran-2-one and 2,2'-(ethylenedioxy) diethylamine as Potential Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium, *Materials* (2015), 8, 2918-2934.
- [43] F. Fenanir, caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands(base de schiff), Mémoire de Magister, université de Sétif (2009).
- [44] S. K. Saha, P. Ghosh, A. R. Chowdhury, P. Samanta, N. C. Murmu1 , A. K. Lohar, P. Banerjee,. Corrosion Control of Chrome Steel Ball in Nitric Acid Medium Using

- Schiff Base Ligand and Corresponding Metal Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Canadian Chemical Transactions*, (2014) 2, 4, 381-402
- [45] S. Muthu Saravana, Bagavathy and P. K. Ganesan. Corrosion inhibition studies on Schiff bases derived from 2-amino-6-methoxy-benzothiazole. *Journal of Chemical and Pharmaceutical*. (2015), 7(2):830-839.
- [46] «Welding pressure pipelines . piping systems». ed. THE LINCOLN ELICTRIC.
- [47] O. Bouledroua. Qualification d'un Acier API 5L X70. Etude Expérimentale et Validation Numérique. *Nature & Technology* (2015).
- [48] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1478 (1995).
- [49] R. S. Chaudhary, S. Sharma, *Indian J. Chem. Technol.* 6, 202 (1999).
- [50] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44, 717 (2002).
- [51] I.B. Obot, D . D. Macdonald, Z. M. Gasem, Density Functional Theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors, part 1 :An overview. *corrosion science*, (2015).
- [52] G. E. Badea, A. Caraban, M. Sebesan, Polarisation Measurements Used For Corrosion Rates Determination, University of Oradea, National Geothermal Research Centre, (2010).
- [53] X. Jiang, Y. G. Zheng, W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. *Corrosion Science*, (2005). 47(11): p. 2636-2658.

Résumé :

Dans cette étude, l'effet de l'addition de certain composé organique de dérivée de bases de Schiff sur la corrosion d'acier au carbone API X70 en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudié à l'aide des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) et gravimétriques.

Les résultats obtenus ont montrés que la vitesse de corrosion de l'acier dépend de la structure moléculaire et de la concentration du produit. L'efficacité inhibitrice du HSPT atteint une valeur maximale de (98,78%) à 10^{-2} M. l'allure des courbes de polarisation indique que le HSPT agit essentiellement comme inhibiteur anodique.

Mots clés : Corrosion, inhibition, acier, bases de Schiff, polarisation, gravimétriques.

ملخص :

في هذا العمل، تم دراسة تأثير إضافة بعض المركبات العضوية مستمدة من قواعد شيف على تآكل كربون صلب API X70 في وسط حمض هيدروكلوريك 1 مول/لتر باستخدام طرق الكهروكيميائية) منحنيات الاستقطاب (و قياس النقل.

في قياس النقل قد أظهرت النتائج أن معدل تآكل من تركيب الجزيئ و تركيز المركب فإن فعالية مثبطة لل (HSPT) تصل إلى حد أقصى قيمتها (98,78%) في تركيز 10^{-2} مول/لتر.

أما منحنيات الإستقطاب فهي تشير أن المانع (HSPT) يعمل أساسا كمانع انوديك.

كلمات المفتاحية: مثبطات التآكل، الصلب، قواعد شيف، الاستقطاب، قياس النقل.