



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

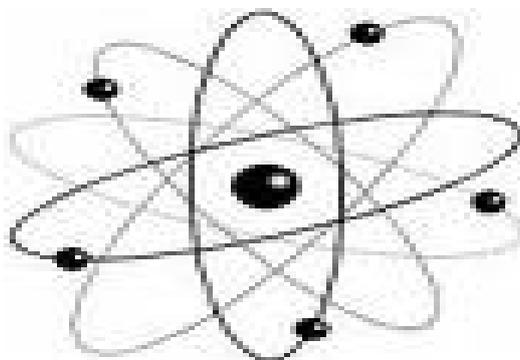


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Effet d'un inhibiteur organique sur la corrosion de l'acier en milieu neutre de 3,5 % NaCl.

Présenté par:

DERBALI Khaled

Devant le Jury Composé par :

Abdelouahad CHALA

Saida MARMI

Chahinez SIAD

Professeur

M.CB

M.CA

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire

2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté. Ainsi que la conscience d'avoir pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Mon grand-père et ma grand-mère.

Mes frères : Yassin, Hazim, Anis, et mes sœur : Farida ,
Zouleikha.

Mon encadreur : S. Marmi.

Toute la famille et tous mes collègues et mes amis : Med saleh
baghezza, lemmouchi noreddine, fouzi boali, farid Saidi.

Tous mes enseignants, tous ceux qui ont participé de près
ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique.

Remerciements

Je remercie mon encadreur Saida marmi, pour avoir accepté de m'encadrer et pour m'avoir guide tout au long de ce travail avec beaucoup de patience, ainsi que pour ses conseils judicieux et ses encouragements.

Je tiens remercie à Pr. Abdelouahad CHALA d'avoir accepté de président le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à M^{me} Chahinez SIAD, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de la

Département des Sciences de la Matière Med. Khider .Biskra.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

Merci infiniment à ma famille (ma très chère maman et mon père, mes sœurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

A TOUT, Pour tout, Merci.

Chapitre I : Notions Fondamentales et Moyens de Protection.

Fig. I.1. Corrosion uniforme.....	06
Fig. I.2. Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal.....	07
Fig. I.3. Corrosion inter granulaire.....	07
Fig. I.4. Corrosion par piqure.....	08
Fig. I.5. Corrosion par crevasse.....	09
Fig. I.6. Corrosion galvanique.....	10
Fig. I.7. Corrosion selective.....	10
Fig. I.8. Corrosion sous contrainte.....	11
Fig. I.9. Métal au contact d'un milieu agressif (a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur.....	14
Fig. I.10. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	16
Fig. I.11 Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques.....	19

Chapitre II : Matériaux et procédures expérimentales.

Fig. II.1. Une polisseuse mécanique.....	32
Fig. II.2. Préparation des solutions.....	33
Fig. II.3. L'éthylène diamine tétracétique (EDTA).....	33
Fig. II.4. Structure chimique de l'inhibiteur (EDTA).....	33
Fig. II.5. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdu.....	36
Fig. II.6. La cellule électrolytique.....	37
Fig. II.7. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.....	38
Fig. II.8. Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.....	39
Fig. II.9. Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique.....	40
Fig. II. 10. (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et (b) Diagramme d'impédance correspondant.....	41
Fig. II. 11. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA 3.....	42
Fig. II.12. Diffractomètre des rayons X.....	43

Chapitre III : Résultats et Discussions

Fig. III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	46
Fig.III.2. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	46
Fig.III.3. la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de tempe.....	48
Fig.III.4. la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.....	50
Fig.III. 5. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 3,5%NaCl sans et avec inhibiteur (EDTA) $\log V_{\text{corr}} = f(1/T)$	51
Fig. III.6. Courbes d'Arrhenius de l'acier C45 dans 0,6 M NaCl de $\log (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$	52
Fig. III.7. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 0,1M en présence de l'EDTA à 16°C.....	55
Fig.III.8. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.....	55
Fig.III.9. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.....	56
Fig. III.10. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.....	56
Fig.III.11. Isotherme d'adsorption d'El-Alwado de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.....	57
Fig. III.12. Isotherme d'adsorption de Flory Huggins de l'acier dans 0,6.M en présence de l'EDTA à 16°C.....	57
Fig. III. 13. L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.....	59
Fig.III.14. L'évolution de K en fonction de la température $(\ln K)=f(1/T)$	60
Fig.III.15. Courbes de polarisation de l'acier obtenues après 30min d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur ETDA à différentes concentrations.....	61
Fig.III.16. Variation de R_p et V_{corr} en fonction de la concentration d'inhibiteur (EDTA)...	64
Fig.III.17. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur (EDTA).....	64

Fig. III.18. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.....	67
Fig. III.19. Diagrammes de Nyquist de l'acier C45 dans NaCl 0,6M a différentes concentrations de l'EDTA.....	68
Fig. III.20. Diagrammes de Bode de l'acier dans NaCl 0,6M a différentes concentrations de l'EDTA.....	69
Fig. III.21. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte.....	70
Fig. III.22. Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier dans une solution NaCl 0,6M en présence d'inhibiteur EDTA 0,0008 M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (.....) courbe ajustée.....	73
Fig. III.23. Variation de l'efficacité inhibitrice d'EDTA en fonction de sa concentration dans NaCl 0.6M obtenu par les trois méthodes d'études.....	74
Fig. III.24. Interaction entre les groupes carboxylates dans l'EDTA avec le métal.....	74
Figure .III. 25. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier C45 après 2h d'immersion dans (0,001M) NaCl : (A) blank (B) en absence d'inhibiteur, (C) en présence d'inhibiteur (EDTA).....	76
Fig. III.26. DRX de l'acier en milieu NaCl (2 h) sans et avec 0.001M d'EDTA.....	77

Chapitre I : Notions Fondamentales et Moyens de Protection.

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion.....	12
Tableau I.2. les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux.....	13

Chapitre II : Matériaux et procédures expérimentales.

Tableau II.1. La composition chimique massique de l'acier C45.....	31
Tableau II.2. Concentration de l'inhibiteur EDTA.....	34

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu 0,6M NaCl sans et avec addition de l'inhibiteur.....	45
Tableau III.2 Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de l'EDTA.....	47
Tableau III.3. Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E%) en absence et en présence de l'EDTA.....	49
Tableau .III.4. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu 0,6 M en absence et en présence l'inhibiteur.....	52
Tableau.III.5. Variation de θ en fonction de la concentration en 0,6 M NaCl en présence de l'inhibiteur (EDTA).....	54
Tableau III.6. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur(EDTA).....	58
Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques d'EDTA en 0,6 M NaCl pour différentes températures.....	61
Tableau III.8. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'EDTA pour la corrosion de l'acier dans 0.6M NaCl obtenus par courbes de polarisation.....	64
Tableau III.9. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur(EDTA) à la température ambiante.....	67
Tableau.III.10. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier C45 dans NaCl 0,6M en présence de différentes concentrations de l'EDTA.....	71

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

Chapitre I : Notions Fondamentales et Moyens de Protection.
--

I.1. Introduction.....	04
I.2. Définition de la corrosion.....	04
I.3. Classification de la corrosion.....	04
I.3.1. La corrosion chimique.....	04
I.3.2. La corrosion électrochimique.....	05
I.4. Morphologie de corrosion.....	06
I.4.1 Corrosion uniforme.....	06
I.4.2. Corrosion localisé.....	06
I.4.3. Corrosion intergranulaire.....	07
I.4.4. Corrosion par pique.....	08
I.4.5. Corrosion par crevasse.....	08
I.4.6. Corrosion galvanique.....	09
I.4.7. Corrosion sélective.....	10
I.4.8. Corrosion sous contraintes.....	10
I.5. Facteurs de la corrosion.....	11
I.6. Moyens de protection contre la corrosion.....	12
I.7. Les inhibiteurs de corrosion.....	14
I.7.1.. Définition de l'inhibiteur.....	14
I.7.2. Propriétés.....	14
I.7.3. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	15
I.7.4. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	15
I.7.4.1. Nature de l'inhibiteur.....	16
a- Les inhibiteurs organiques.....	16
b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	17
I.7.4.2. Classification par réaction partielle.....	17
a- Les inhibiteurs anodiques.....	17
b- Les inhibiteurs cathodiques.....	18
c- les inhibiteurs mixtes.....	18

I.7.4.3. Classification Par domaine d'application.....	19
a- Inhibition en milieu acide.....	19
b- Inhibition en milieu neutre.....	19
c- Inhibition en phase gazeuse.....	19
d- Inhibition par passivation.....	20
e- Inhibition précipitation.....	20
f- Inhibition par peinture.....	20
I.7.4.4. Classification par mécanisme réactionnel.....	20
I.7.4.4.1. Inhibition par adsorption.....	20
a-adsorption physique.....	20
b-adsorption chimique.....	21
I.7.4.4.2. Inhibition par passivation.....	21
I.7.4.4.3. Inhibition par précipitation.....	21
I.8. Les isothermes d'adsorptions.....	22
I.8.1. Isotherme de Langmuir.....	22
I.8.2. Isotherme de Temkin.....	22
I.8.3. Isotherme de Frunkin.....	23
I.8.4 Isotherme de type Freundlich	23
I.9. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion	24
I.9.1. L'énergie libre d'adsorption.....	25
I.9.2. L'enthalpie ΔH et ΔS	26
Références bibliographiques.....	28
	27

Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales

II. 1. Introduction.....	31
II. 2. Matériau utilisées.....	31
II.3. Préparation des solutions.....	31
II.3.1. découpage.....	31
II.3.2. Polissage.....	31
II.4. Préparation des solutions.....	32
II.4.1. Solutions électrolytiques.....	32
II.4.2. Solutions inhibitrice.....	33

II.5. Techniques d'essais.....	35
II. 5.1. Techniques de la masse perdue.....	35
II.5.1.1. Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	35
II.5.1.2. Manipulation de la technique de masse perdue.....	35
II. 5.2. Les courbes de polarisation.....	36
II. 5.2.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.....	36
II. 5.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamiques.....	37
II.5.3. Les spectroscopie d'impédance électrochimique.....	40
II.6. Méthodes d'analyse utilisée.....	42
II. 6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
II. 6.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	42
Références bibliographiques.....	44

Chapitre III : Résultats et Discussions
--

III.1. Introduction.....	45
III.2. La méthode de la masse perdue.....	45
III.2.1. L'effet de la concentration.....	45
III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice.....	47
III.2.3. L'effet de la température.....	48
III.2.4. Isotherme d'adsorption	53
III.3. Etude électrochimique.....	61
III.3.1. Les courbes de polarisation.....	62
III.3.1.2. Isotherme d'adsorption.....	66
III.3.2. Les diagrammes d'impédances électrochimiques.....	68
III.3.2.1. Mécanisme de formation du film protecteur.....	74
III.4. Etude structurale.....	75
III.4.1. La morphologie.....	75
III.4.2. Diffraction des rayons X.....	76
Références bibliographiques.....	78
Conclusion générale.....	81
Résumé.....	83

Introduction
Générale

Introduction générale

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1].

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse corrosion par: (a) une augmentation de la cinétique de la réaction anodique et / ou cathodique, (b) une baisse de la vitesse de diffusion des réactifs à la surface des métaux, (c) Une diminution de la résistance électrique de la surface métallique. Ce qui permet de définir le type de l'inhibiteur utilisé (anodique, cathodique ou mixte) [2].

Des efforts considérables sont déployés pour trouver les composés appropriés à employer comme inhibiteurs de corrosion dans divers milieux corrosifs afin d'arrêter ou de retarder au maximum l'attaque d'un métal.

Ainsi, il a été démontré que les composés organiques contenant des hétéroatomes à forte densité électronique tels que l'azote, soufre et l'oxygène) [3] ou ceux contenant des liaisons multiples qui sont considérés comme des centres d'adsorption sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le fer et ses alliages [4-6].

L'objectif de ce travail est d'étudier par polarisation électrochimique et méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimie (EIS), l'effet de l'EDTA sur la corrosion de l'acier dans la solution 0,6M NaCl. Ainsi, l'effet de la concentration, temps d'immersion et de la température ont été également étudiés.

Ce travail est divisé en trois parties essentielles comportant ainsi:

Une étude théorique qui consiste à des généralités sur la corrosion des métaux et les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

Dans la deuxième partie, on a présenté les matériaux utilisés et les procédures expérimentales.

La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et les analyses qui en sont dégagés.

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris.

- [1] Hussin M. H., Kassim M. J., Mater. Chem. Phys. 125 (2011)
- [2] Ostovari A., Hoseinie S.M., Peikari M., Shadizadeh S.R., Hashemi S.J., Corros. Sci. 51 (2009)
- [3] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, and S. Kertit, Journal of Corrosion Science, 45, 2003.
- [4] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, and L. M. Mureșan, Journal of Corrosion Science, 63, 2012.
- [5] B. Donnelly, T. C. Downie, R. Grzeskowiak, H. R. Hamburg, and D. Short, Journal of Corrosion Science, 18, 1978.
- [6] B. Gómez, N. Likhanova, M. A. Dominguez Aguilar, O. Olivares, J. M. Hallen, and J. M. Martínez-Magadán, The Journal of Physical Chemistry A, 109, 2005.

Chapitre I

Notions Fondamentales et Moyens de Protection

I.1. Introduction

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines électrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [1].

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde de par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [2].

I.3. Différents modes de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

I.3.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique.

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

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [3].

I.3.2. Corrosion électrochimique

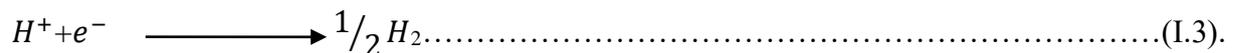
La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon les réactions suivantes [4] :

- la réaction anodique est la suivant :



Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique) [4].

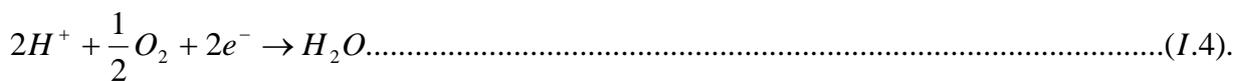
- En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques [4].

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante:

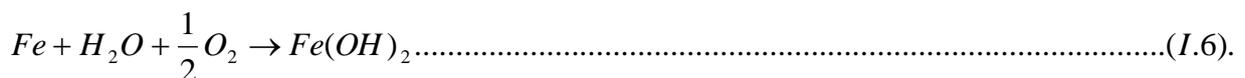
(Processus appelé dépolarisation).



En ajoutant les équations (I-2) et (I-4) qui font intervenir la réaction:



On obtient l'équation :



L'hydroxyde ferreux, Fe (OH)₂ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers la quelle l'O₂ doit diffuser. Le pH de Fe (OH)₂ saturé est d'environ 9.5. La couleur de Fe(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 $Fe(OH)_3$ saturé a un pH presque neutre [4].

I.4. Morphologie de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion, on distingue deux corrosions : la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

I.4.1. Corrosion généralisée (ou uniforme)

C'est la plus banale et la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps [5].



Fig. I.1. Corrosion uniforme.

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode

pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. 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 [6].

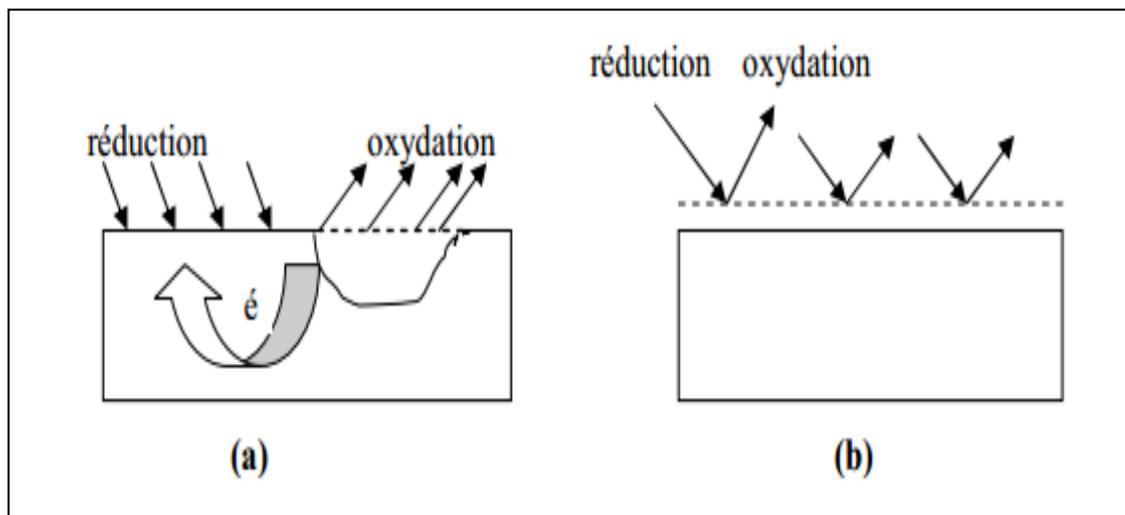


Fig. I.2. Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal [6].

On en distingue les différents types cités ci-dessous [6] :

I.4.2.1. Corrosion inter granulaire

Elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [7]. Elle se produit à la surface et se propage en profondeur en suivant les régions intercrystallines. Cette forme de corrosion provoque le déchaussement des grains et entraîne des pertes en poids importantes accompagnées d'une perte de résistance mécanique du matériau [8].

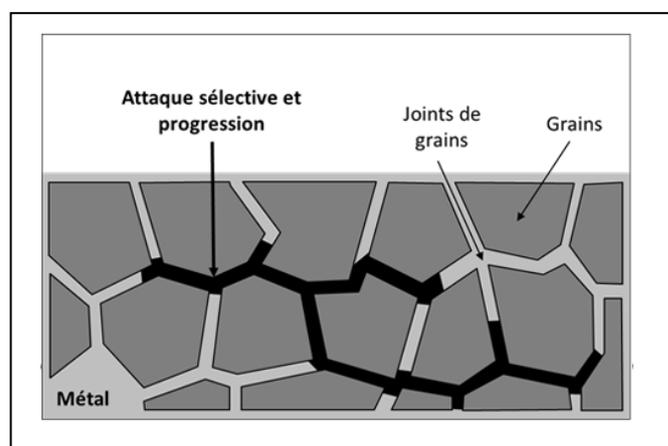


Fig .I.3. Corrosion inter granulaire.

I.4.2.2. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Dès que la piqûre est amorcée, les caractéristiques de la solution environnante évoluent. Les phénomènes d'hydrolyse et d'acidification liés au confinement de la solution contribuent à aggraver la situation. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de l'ensemble de la structure apparaisse.

Les solutions les plus agressives sont celles contenant des chlorures ou des bromures. Par contre, les iodures et les fluorures sont beaucoup moins agressifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûre en abaissant systématiquement la résistance. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûre, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre et leurs alliages le sont également.

Les moyens pour réduire cette corrosion sont d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, d'agir sur le milieu en travaillant aux températures les plus faibles possibles ou d'utiliser une protection cathodique [9].



Fig.I.4. Corrosion par piqure.

I.4.2.3. Corrosion par crevasse

La corrosion localisée peut se produire à l'intérieur de zones confinées créés par la conception de la pièce ou par les conditions d'utilisation, le mécanisme de la corrosion

caverneuse est relativement complexe. L'étape d'initiation est la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la zone externe polarisée cathodiquement [10].

L'émission de cations métalliques résultant de la corrosion déclenche un processus conduisant à une stabilisation de la pile dans la zone confinée [10] :

- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification.

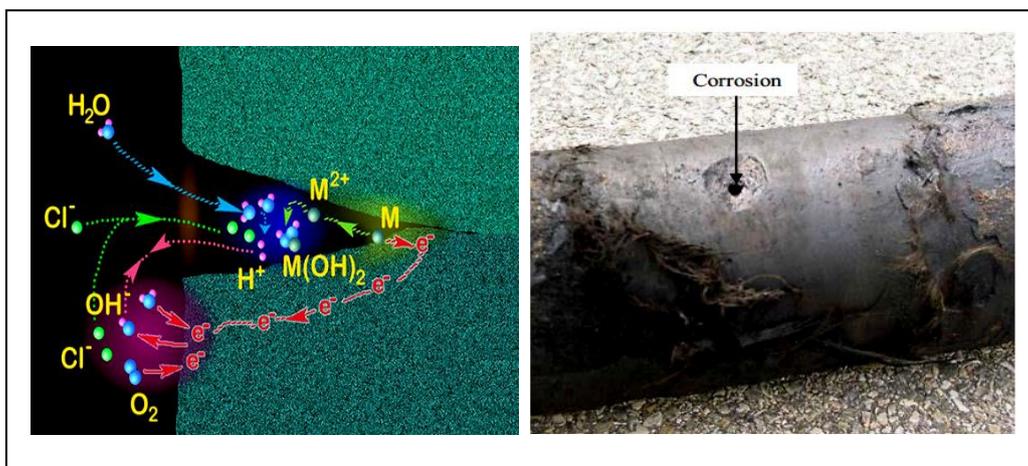


Fig .I.5. Corrosion par crevasse.

I.4.2.4 Corrosion galvanique (appelée aussi corrosion bimétallique)

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [11].

Pour qu'il y ait corrosion galvanique, il faut un électrolyte de la continuité électrique entre les deux métaux. Cette continuité peut être assurée non seulement par le contact direct, mais aussi par les pièces métalliques intermédiaires telles que des vis [2].

Les conditions de cette corrosion [12] :

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux.
-

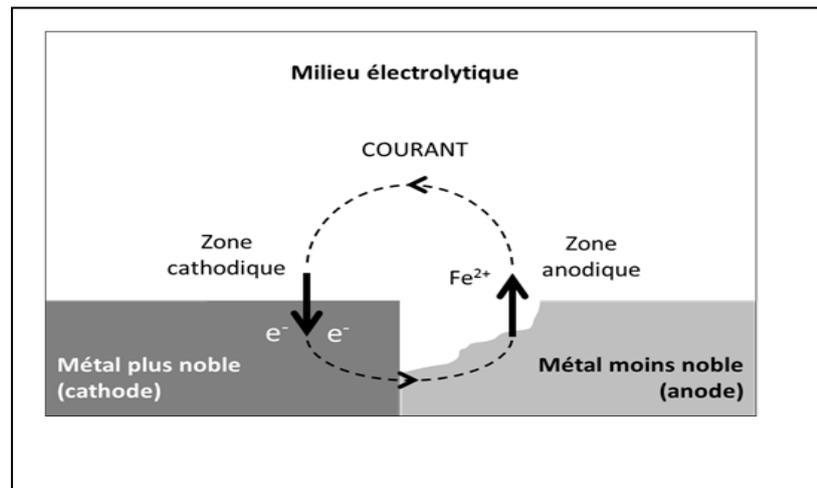


Fig .I.6. Corrosion galvanique.

I.4.2.5. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [12].



Fig I.7. Corrosion sélective.

I.4.2.6. Corrosion sous contrainte

Beaucoup d'alliages, soumis à des contraintes externe ou internes présentent des fissures inter granulaires ou transgranulaires. Lorsqu'ils sont dans un environnement corrosif, il y a une action conjointe de l'environnement et des contraintes mécaniques. La fissuration par corrosion sous contrainte est essentiellement étudiée sur des alliages; il faut toutefois noter qu'elle a été

observée sur des métaux purs (Fe et Cr) où elle semble être associée à des impuretés aux joints de grains [13].

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaire ou transgranulaire, simple ou branche suivant l'environnement et la structure de métal. Leur Propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. la corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques [14].

- Composition du métal.
- Orientation des grains.
- Composition et répartition des précipités.
- Dislocations, traitement thermique.

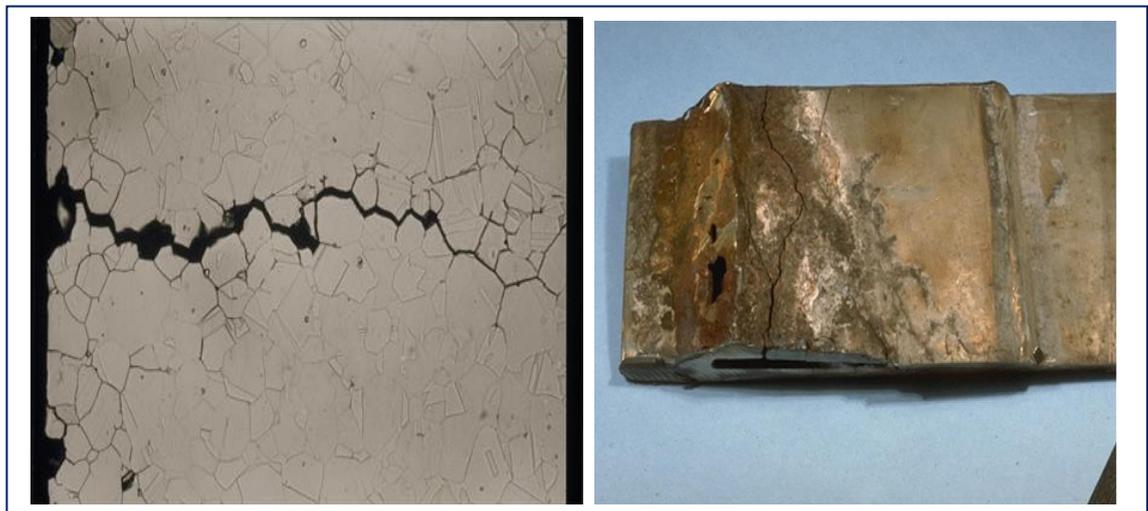


Fig. I.8. Corrosion sous contrainte.

I.5. Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui jouent un rôle déterminant dans leur évolution. Ces facteurs dépendent des caractéristiques du métal et du milieu environnant [15]. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés dans le tableau I.1 :

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion [16].

Facteurs définissant le mode d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Teneur en oxygène. - pH du milieu - addition d'inhibiteurs - température - pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage. - procédé d'élaboration - Impuretés. - Traitements thermiques. - Traitements mécaniques. - Additions protectrices. 	<ul style="list-style-type: none"> - état de surface. - forme des pièces - Emploi d'inhibiteurs. - procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement. - Température. - modification des revêtements protecteurs.

I.6. Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau I.2 résume ces moyens de protection.

Tableau I.2. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux [17-18].

	Techniques	Principe	Méthodes employées	Exemples/Applications
Protection électrochimique	Protection anodique Protection cathodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité		Appl. : tous les métaux capables de se Passiver dans l'environnement considéré Appl. : plates-formes de forage pétrolières ,bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtements métalliques	Protection cathodique par revêtement sacrificiel Protection anodique Étamage . Protection cathodique le plus généralement	Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg) Recouvrement du métal à protéger par un métal plus noble Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, depot physique(PVD)/ chimique (CVD) en phase vapeur, métallisation au pistolet (depot plasma), placage, soudage Électrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	Ex: électrozingage, galvanisation Ex: revêtement par nickel (nickelage),chrome (chromage), cuivre Appl.: domaines électriques et électroniques ,conservation (conserves, canettes, aérosols
Revêtements organiques	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement en polymères organiques imperméable, isolante	Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique +1/2 couches de finition (pistolet)+recuit au four	Appl: La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement inorganique	Émaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl: Protection des structures marines en acier
Couche de conversion	Oxydation anodique Agents de conversion	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Électrolyse en bain acide Immersion en bains	Appl.: métaux passivables (Al,Ti.) Ex. :chromatation, phosphatation,...
Inhibiteurs de corrosion	Inhibiteurs de corrosion	Inhibition de la corrosion en milieu neutre Inhibition de la corrosion en milieu acide Transport en phase vapeur	Ajout de l'I.C.au fluide de refroidissement Ajo ut de l'I.C .au bain de décapage	Ex: nitrites, benzotriazole Ex: thiourée et ses dérivés, hexaméthylènetétramine, quinoléine Appl.: dans les fluides de forage, industrie pétrolière Ex: nitrite de dicyclohexylamine

I.7. Les inhibiteurs de la corrosion

I.7.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [19].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [19, 3,20].

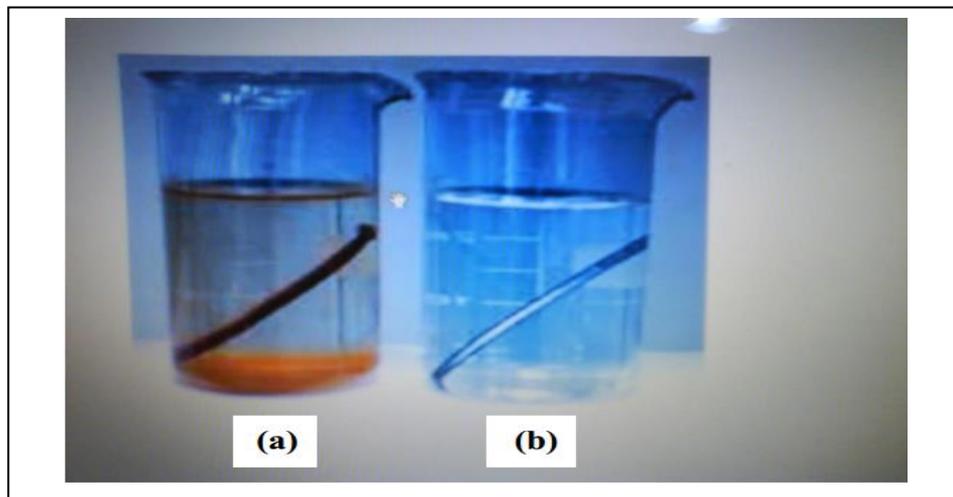


Fig. I.9. Métal au contact d'un milieu agressif

(a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur

I.7.2. Propriétés

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [21] :

- Abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimique de ce dernier. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.

- Etre stable en présence des autres constituant du milieu, en particulier vis-à-vis désoxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voir de mousses.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

I.7.3. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

L'efficacité P% d'un inhibiteur se définit de la façon suivante :

$$P\% = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \cdot 100\% \dots\dots\dots(I.8).$$

P% : Pouvoir protecteur.

I₀: La densité de courant de corrosion sans inhibiteur.

I₁: La densité de courant de corrosion avec inhibiteur.

Au lieu de la densité de courant de corrosion on peut calculer P% à partir de la vitesse de corrosion. L'action protectrice P% définie de cette façon. Montre la diminution de la vitesse de corrosion(en pourcentage) en ajoute un inhibiteur. Il faut tenir compte que dans un certain domaine de concentration [2].

L'action protectrice est une fonction de concentration de l'inhibiteur. L'action inhibitrice d'une substance est souvent une fonction de potentiel de l'électrode, c'est pourquoi beaucoup d'inhibiteurs ne sont efficaces que dans un certain domaine de potentiel [2].

I.7.4. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons (fig.I.10).

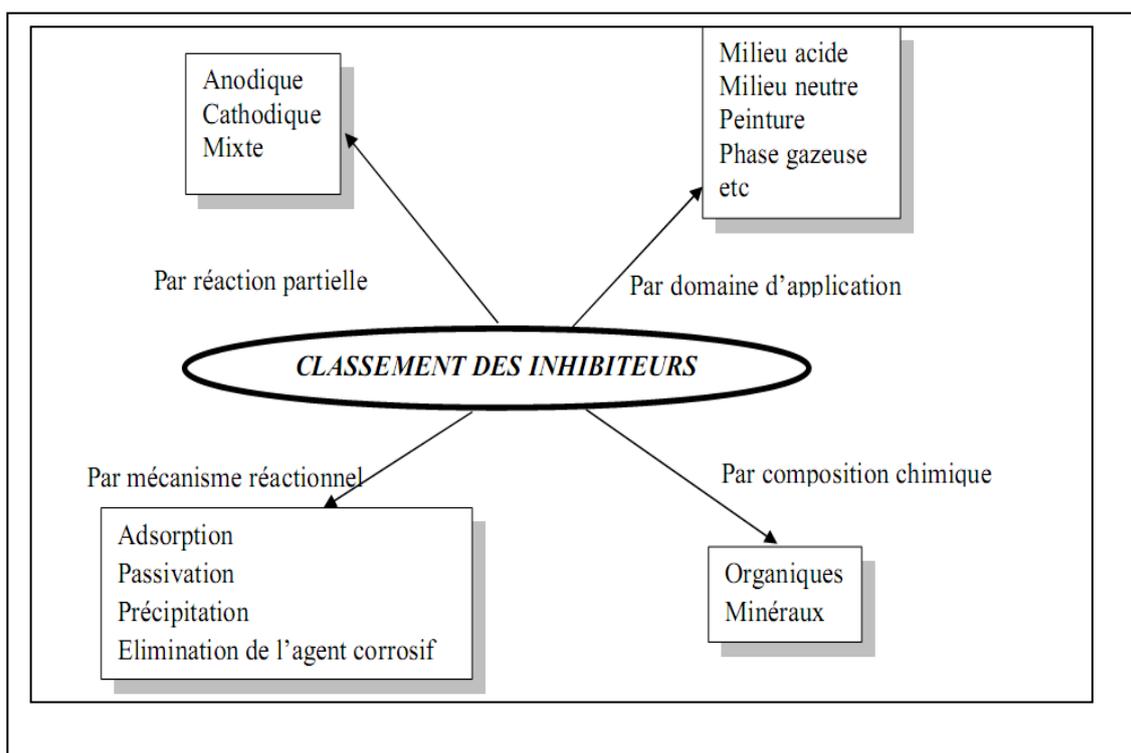


Fig. I.10. Classement des inhibiteurs de corrosion [6].

I.7.4.1. Nature de l'inhibiteur

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent :

a- Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont considérés comme le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieux acide [21]. Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement [1].

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal [2].

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou

le 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 haute température[1]

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer [22-25] :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution .
- L'influence exercée par le poids moléculaire.
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir L'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...)
- L'influence de la nature de substituant.

On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux groupes essentiels :

- Les inhibiteurs organiques naturels (nature non toxique) [26].
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (Certains d'entre eux sont toxiques) [27].

b- Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en Solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [28].

I.7.4.2 Classification par réaction partielle

a- Les inhibiteurs anodiques

Elle consiste à élever la tension (métal –milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passiv}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle

doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [29].

b- Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic [28].

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs [30]:

- les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+).
- les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice).
- les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs.

c- Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [31].

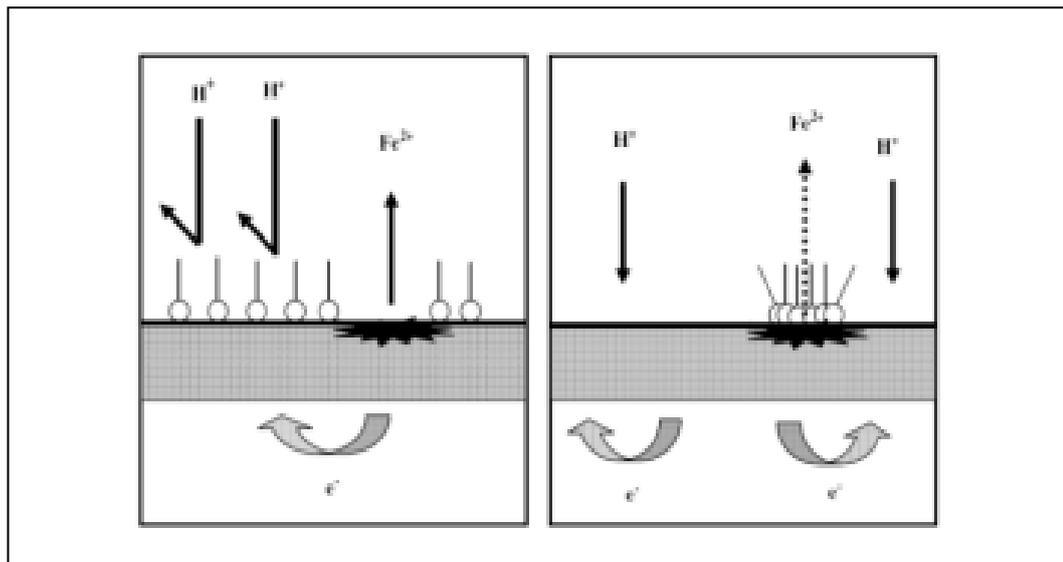


Fig I.11. Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques)

I.7.4.3. Classification par domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, Comme suit :

a- Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage [21].

b- Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [19,21].

c-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 : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [21].

d-Inhibition par passivation

Ces inhibiteurs Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [32].

e-Inhibition par précipitation

De nombreux utilisées en milieu neutre forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation [33].

f-Inhibiteurs par peintures

Tels les pigments inorganiques ou les tannins discutés dans la section jouent également un rôle important, Les peinture, se distinguent des revêtements polymériques par des couches plus minces (< 100 μm) et par une mise en œuvre qui, le plus souvent, implique l'utilisation d'un véhicule [33].

I.7.4.4. Classification par mécanisme réactionnel

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

I.7.4.4.1. Inhibition par adsorption

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. L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. 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 [2,10].

a-Adsorption physique (physisorption)

Conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer [2, 4,10] :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique

d'autre part (qM_e). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}) [4].

b-Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [25].

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [34].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant [10] :



I.7.4.4.2. Inhibition 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 [35].

I.7.4.4.3. Inhibition par précipitation

Sont 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 [35].

I.8. Les isothermes d'adsorption

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes, qu'ils donnent l'expression de la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante.

L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée varie selon des interactions adsorbant/adsorbât et de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide.

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité. [6, 36, 37].

I.8.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [38]. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{C}{\theta} = C + 1/K \dots \dots \dots (I.9).$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [36]:

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

I.8.2. Isotherme de Temkin

De cette équation Temkin a écrit l'équation qu'on l'utilise pour le tracé de graphe [39]:

$$\theta = \frac{-2,303 \log(K)}{2a} - \frac{2,303 \log(C_{inh})}{2a} \dots \dots \dots (I.10).$$

Θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur.

K: la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur.

a : le coefficient d'attraction.

a > 0 cela indique que il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal.

a < 0 cela indique que il y a une répulsion [40,41].

I.8.3. Isotherme de Frumkin

Frumkin montre la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration sous la forme de l'équation suivante [42]:

$$\log\left[C_{inh} \times \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right] = 2,303 \times \partial \dots \dots \dots (I.11).$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

θ: Le taux de recouvrement de l'inhibiteur.

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur.

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

a > 0 cela indique que il y a une répulsion entre les molécules absorbantes et le métal ;

a < 0 cela indique que il y a une attraction entre les molécules absorbantes et le métal [39-42].

I.8.4. Isotherme de Freundlich

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle d'une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\theta = KC_{inh}^n \dots \dots \dots (I.12).$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh} \dots \dots \dots (I.13).$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} (0 < n < 1).

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus

souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interactions aux interfaces liquides-solides faisant intervenir aussi les interactions latérales.

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de El-Alwado ou de permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [42,44]:

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}}\right) = \log K + \log C \dots\dots\dots(I.14).$$

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log xK + x \log(1-\theta) \dots\dots\dots(I.15).$$

I.9. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles, lors des décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques. Les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières des attaques acides [44].

Gomma [45,46], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier, soit pour la protection du cuivre par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65°C.

Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et coll. [46] ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine [47] sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80°C.

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation :

$$V_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(I.16).$$

Avec:

E_a : est l'énergie d'activation.

k : une constant.

R : est la constante des gaz Parfait.

T : la température absolue.

V_{corr} : la vitesse de corrosion.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a) ou non (E_{ai}) [48]. Il distingue:

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ce comportement est considéré révélateur d'une adsorption physique des molécules inhibitrices [49].

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption) [40] .Gomma [45] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al [32]. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Popova et al [50], ont montré, que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption.

Néanmoins malgré cette évolution, ils ajoutent qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

I.9.1. Energie libre d'adsorption :

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (I.17)

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55,5K).....(I.17).$$

Si les valeurs de ΔG sont de l'ordre -20 kJ mol^{-1} on peut conclure que la réaction est spontanée de type physique, si elle est d l'ordre de -40 kJ mol^{-1} on déduit de la réaction est spontanée de type chimique [51], Si la valeur de ΔG est supérieure à -20 kJ mol^{-1} et inférieure à -40 kJ mol^{-1} , Cela indique que l'adsorption est ni de physique ni chimique, mais un complexe de type mixte, mais La physisorption est le mode prédominant d'adsorption [52].

Les paramètres thermodynamiques ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [53]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}.....(I.18).$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

I.9.2. L'enthalpie ΔH_a et l'entropie (ΔS_a)

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [54]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT}\right).....(I.19).$$

Après la transformation de l'équation précédente on obtient :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_a}{2.303RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right).....(I.20).$$

Où R est la constante du gaz ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

T : La température absolue en kelvin.

V_{corr} : Vitesse de corrosion.

ΔS : L'entropie.

h : Contant de Planck et N : nombre D'Avogadro.

-La variation de $\text{Log}(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(-\Delta H_a^0/2.303R)$ et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées qui présente

$\text{Log}(V_{\text{corr}}/T)$ nous donne la valeur de la partie $\frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right)$ de ce dernier on peut

conclure la valeur de ΔS_a^0 .

-Si les valeurs de ΔH_a^0 sont positives, la nature de la réaction chimique est dite «endothermique», est (absorption de chaleur).

-Si les valeurs sont négatives, la nature de la réaction chimique est dite «exothermique» (perte de chaleur durant la réaction)

$-\Delta S_a^0 > 0$ une réaction où le désordre augmente ceci explique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associe avec une désorption des molécules d'eau sur l'électrode [1].

$-\Delta S_a^0 < 0$ cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal [55,56].

- [1] H. Hamani, thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1,2015.
- [2] N. SASSANE, thèse de Magistère, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2011.
- [3] R. Mehibel, Thèse de magister, UNIVERSITE DE SKIKDA, 2008.
- [4] S. Saadone, thèse de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, 2010.
- [5] S. BOUKERCHE, thèse de magister, UNIVERSITE BADJ MOKHTAR-ANNABA, 2012.
- [6] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993)
- [7] J. Bénard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [8] S. KHERRAF, thèse de Magister, L'UNIVERSITE DE SKIKDA, 2008.
- [9] F Z. bentaleb, thèse de master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [10] H. MARMI, thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2017.
- [11] I. ANOUNE, thèse de Magister, UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA, 2014.
- [12] A. BEN AISSA, thèse de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [13] J. SCULLEY, The fundamentals of corrosion. Pergamon presse. Oxford. (1975).
- [14] D. Brasher et al, British, corrosion journal, 3, N°, 5, 1968.
- [15] B. Donnelly, T. C. Downie, R. Grzeskowiak, H. R. Hamburg, and D. Short, Journal of Corrosion Science, 18, 1978.
- [16] B. Laidi, thèse de Magister, L'UNIVERSITÉ DU 20 AOUT 1955 – SKIKDA, 2008.
- [17] A. AIT AGHZZAF, Thèse Docteur de l'université de Lorraine, Nancy ;2014
- [18] S. Audisio, H. Mazzile. Paris, CNRS, (1981).
- [19] N. SRISUWAN, thèse de doctorat, Ecole Doctorale : Sciences de la matière, 2008.
- [20] F. Khoukhi, thèse de Magister, univ M'hammed bougara boumerdes ,2008.
- [21] H. BENTRAH, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.
- [22] B. Levich, L. Landau. Acta Physicochimica. URSS, 17(1942) 42-54.
- [23] B. Levich. Acta Physicochimica .URSS, 19 (1944)133-138.
- [24] G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, Electrochim. Acta. 52 (2007) 1889–1898.
- [25] N. Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [26] P. B. Raja M. G. Sethuraman, Materials Letters, (2008). 62(1): p. 113-116.
- [27] S. Hooshmand Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei M. R. Shishesaz, Journal of Environmental Chemical Engineering, (2013). 1(4): p. 652-657.
- [28] F. CONSTANTIN, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE PITEȘTI-ROUMANIE, 2011.
- [29] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, 2000.

- [30] J. P. MILLET, Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008.
- [31] K.A.Desai, M.S.Ashworth, 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, 1985.
- [32] P. Bommersbach, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, N0 .05ISAL0060, 2005.
- [33] J-L. CROLET, Techniques de l'Ingénieur, 1994, vol. M 153, pp.2–12.
- [34] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [35] W. CHAIB, A. MESSAOUDI, thèse de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [36] H.El bakouri, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).
- [37] N. MADDACHE. Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes(2012).
- [38] Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani,A, Corrosion Science 42, (2000) , 929-940.
- [39] Joseph, T ,N, and N ,O Vincent, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 11 (2012): 885-890.
- [40] E. Rehab Azooz, Journal of Electrochemical Science and Engineering, 6 ,3 (2016).
- [41] O. Benali, Thèse de doctorat, Université Abou-bakr belkaid Tlemcen, 2007.
- [42] Faustin, M. Université des Antilles et de la Guyane,Thèse , 2013.
- [43] N. Sheejav et Subhashini S, Chemical Science Transactions, 3(1), 2014,
- [44] M. El-Kashlan; American Journal of Applied Sciences, 5(4), 2008.
- [45] G.K.Gomma, , Materials Chemistry and Physics,V.52,1998.
- [46] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, Appi. Surf. Sci., 249 (2005) 375.
- [47] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., 45 (2002) 373.
- [48] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) p. 330.
- [49] K, M. Zohdy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015).
- [50] Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M., Corrosion Science 45, (2003), 33–58.
- [51] Migahed, M,A., and I, F Nassar. ,*Electrochim.* Vol. 53. 2008.

- [52] Muthukrishnan, P, B Jeyaprabha, and P Prakashnt. J Ind Chem published, 2014.
- [53] A. Fiala, tèse de doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2007.
- [54] I.Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, Corrosion Science 52, 2010, 933–942.
- [55] Ateya, B, B. El-Anadauli, and F.El. Nizamy. Corros. Vol. 24. 1984.
- [56] Tebbji, K, N ,Tounsi ,A Faska, H Oudda, M Benkaddou, and B. Hammouti R, Chinese Academy of Sciences 106 (2007): 260–267.

Chapitre II

Matériaux et procédures expérimentales

II.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans ce mémoire dont les axes sont les suivants :

- Une description de l'électrode, de l'électrolyte et des montages effectués.
- dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

- Méthodes d'analyses par microscopie.

II. 2. Matériau utilisé

Le choix du matériau est porté sur un acier non allié fin de type C45, la composition chimique est représentée sur le tableau :

Tableau II.1. La composition chimique massique de l'acier C45.

Elément	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%
W _t %	0.50	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10

II.3.Préparation des échantillons

Pour réaliser les différentes mesures expérimentales prévues dans ce travail.

II.3.1. Découpage

Nous avons découpé plusieurs cubes, de taille variable (défaut de précision), à l'aide d'une tronçonneuse électrique.

II.3.2. Polissage

Le polissage est un usinage de surface, Nous utilisons cette étape pour enlever la couche superficielle et avoir une surface miroir, c'est-à-dire aucun défaut, aucune rayure n'est visible.

Les échantillons ont été polis à l'aide d'une polisseuse mécanique (Fig. II.2) rotatif menu d'un disque couvert du papier abrasif changeable. Cette opération est réalisé sous un jet d'eau abondant afin de refroidir l'échantillon et de le débarrasser des particules enlevé du matériau. Nous avons utilisé des papiers abrasifs de différentes granulométries à partir de 80 jusqu'à 1200, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, et l'acétone puis séchés.



Fig. II.1. Une polisseuse mécanique

II.4. Préparation des solutions

II.4.1. Solutions électrolytiques

L'électrolyte ou milieu corrosif utilisé dans cette étude est un milieu salin 3,5 % NaCl (35g de NaCl par litre d'eau distillée) à température ambiante. Cette solution a été choisie parce que le degré de salinité est approximativement le degré de salinité dans l'eau de mer (Figure (II.2)).



Fig .II.2. Préparation des solutions.

II.4.2. Solution inhibitrice

Ethylène diamine tétra-acétique EDTA ((HOOC)₂-N-CH₂-N-(COOH)₂) utilisé dans plusieurs procédés industriels et qui entre dans la formulation de nombreux produits, sa structure chimique est présentée dans (fig. II.4). C'est un agent complexant type poly-carboxylates

(-COO-R-COO-) il se fixe à la surface métallique à l'aide de l'anion (-COO-) [1].



Fig II.3. L'éthylène diamine tétraacétique (EDTA).

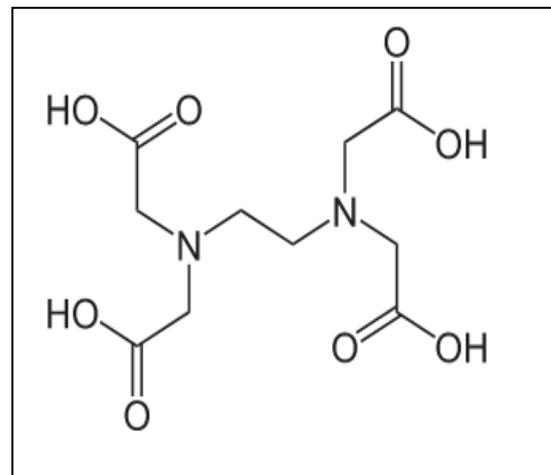


Fig. II.4. Structure chimique de l'inhibiteur (EDTA).

Ont montré qu'une concentration 400 ppm soit $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l été nécessaire pour obtenir une efficacité inhibitrice de 68 % l'EDTA d'une pièce en acier dans un milieu acide HCl 1M [2].

Okeniyi à étudié le mécanisme d'inhibition (EDTA) sur des aciers préparé dans un béton, deux milieux d'étude ont été testé le premier est neutre NaCl, d'une concentration de 3,5 % et le deuxième est acide H₂SO₄ de 0,5 M. Une concentration en inhibiteur 0,4167 % par

rapport au poids du ciment a offert une efficacité de 99,96 % pour le milieu 1 et 92,04 % milieu 2 [3].

Zohdy à étudié l'efficacité inhibitrice de l'(EDTA) sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu 0,5M HCl en utilisant la méthode perde de masse à différents température, il a trouvé une efficacité maximal de 98.42 % à 25°C pour une concentration en inhibiteur 200 ppm soit $0,53 \cdot 10^{-3}$ mol/l l'efficacité de se produit diminue avec l'augmentation de la température [4].

La préparation des solutions de l'inhibiteur EDTA sont fait de manière directe : mesuré la masse de chaque concentration de l'inhibiteur ensuite il est ajouté dans le milieu d'étude (3,5% NaCl), comme il est indiqué dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II.2. Concentration de l'inhibiteur EDTA.

Concentration de l'EDTA (mol/l)	Masse d'inhibiteur EDTA (g/l)
0.0004	11,6896
0.0006	17,5344
0.0008	23,3792
0.001	29,2224

L'inhibiteur organique utilisé dans ce travail est un produit chimique, Ses caractéristiques sont :

- **Nom** : Éthylène Diamine Tétra-Acétique.
- **Abréviation** : EDTA.
- **Couleur** : Blanc.
- **Formule totale** : $C_{10}H_{16}N_2O_8$.
- **Masse molaire** : $292,2426 \pm 0,0119$ g/mol ; C : 41,1% ; H : 5,52% ; N : 9,59 % ; O : 43,8 %.
- **T° fusion** : 245 °C (décomposition)
- **Solubilité** : $1g.L^{-1}$ (eau ,25 °C)
- **Masse volumique** : $0,86g.cm^{-3}$ (20 °C)

II.5. Techniques d'essais

II.5.1. Technique de la masse perdue

II.5.1.1. Théorie et principe de la technique de masse perdue

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 V_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \dots\dots\dots(II.1).$$

Où V_{corr} : Vitesse de corrosion en (g / cm².h)

S : Surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (h).

Δm : différence de masse en (g).

$$\Delta m = m_i - m_f \dots\dots\dots(II.2).$$

Où m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion.

L'efficacité inhibitrice (%EI) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$EI\% = \frac{(V_0 - V_{inh})}{V_0} \times 100 \dots\dots\dots(II.3).$$

Où V_0 et V_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.5.1.2 : Manipulation de la technique de masse perdue

Cette méthode dont le dispositif est représenté par la fig. II.5 nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons en aciers
- Béchers de 100 ml
- Balance de précision de sensibilité de 0.0001g

- Brosse en nylon
- Eau distillée
- Acétone

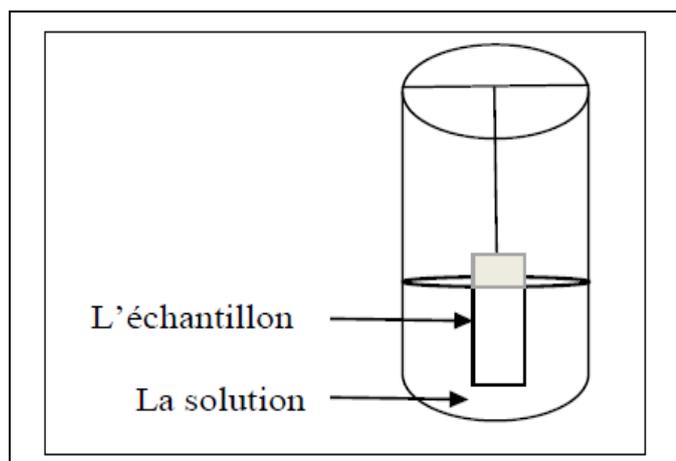


Fig. II.5. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdu.

Manipulation

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (T, concentration, etc.) et la durée du test ont été mentionnées.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 100 ml de solution. Les concentrations des inhibiteurs utilisés, varient de 0g/l à 0,2922 g/l. La durée de l'immersion a été fixée à 2h pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

Les valeurs des T est : 7; 16 ; 28, 38 et 55°C ont été choisies dans nos tests.

Les valeurs des t est : 2; 24 ; 48et 72h ont été choisies dans nos tests.

II.5.2. Test de polarisation

II. 5.2.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Le protocole est nécessite le matériels suivants :

- potentiostat (Gamry Reference 3000TM), micro ordinateur qui existe un logiciel «Gamry Framework».
- cellule électrolytique.
- Echantillon (l'acier) qui est l'électrode de travail.
- électrode de référence.

- électrode auxiliaire (Graphite)

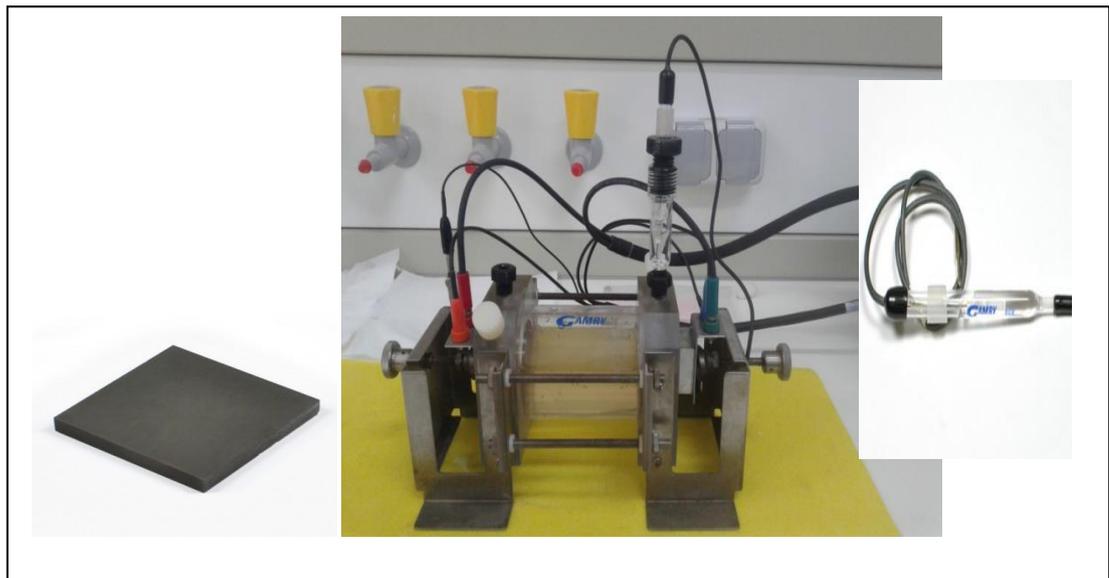


Fig. II.6. La cellule électrolytique.

II. 5.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamique

Les électrodes électrochimiques (une électrode de travail, une électrode de référence et l'électrode en Graphite) ont été immergées dans 300ml d'une solution (0,6 M NaCl en présence et en absence d'inhibiteur) elles ont été connectées à un Potentiostat utilisé, de type Gamry Reference 3000TM, est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Gamry Framework), la vitesse de balayage est de 1mV/s. Les courbes de polarisation permettent de déterminer d'une façon précise des paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), le potentiel de corrosion (E_{corr}). Les courbes de polarisation indiquent le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

Le logiciel Gamry Framework permet notamment de calculer l'important paramètre appelé taux de corrosion (V_{corr}) selon la formule qui suit [5].

$$V_{corr} = 0.00327 \frac{i_{corr} M}{n\rho} \dots\dots\dots(II.4).$$

et résistance de polarisation (R_p) selon la formule Stren-Geary [6]:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \times i_{corr} (b_a + b_c)} \dots\dots\dots(II.5).$$

Avec i_{corr} la densité de courant de corrosion, M le poids équivalent du matériau qui se corrode et ρ sa masse volumique.

Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (II.7) :

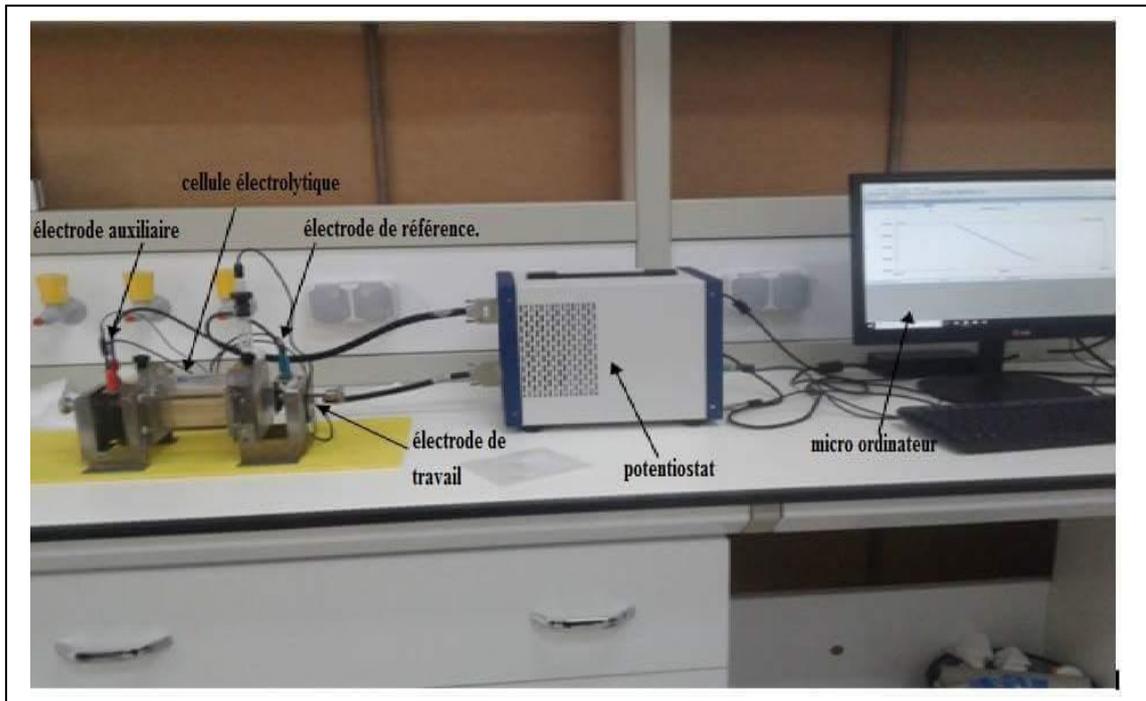


Fig. II.7. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

On obtient ceci en comparant la différence de potentiel mesuré et la valeur choisie. La différence enregistrée rectifie la valeur du courant appliqué à l'électrode de travail résultant d'un changement de potentiel de cette électrode dans le sens correspondant.

L'électrode de référence est conçue à partir de matériau spécial qui en combinaison avec l'électrolyte maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel (KCl) dans une solution de KCl saturé.

Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine [7].

Dans les testes potentiodynamiques les paramètres collectés sont le potentiel et la vitesse de corrosion.

La polarisation anodique par la méthode potentiodynamiques est utilisée pour augmenter la vitesse de corrosion de certains matériaux. Elle est considérée comme étant un test de corrosion accéléré.

Cette méthode est assez précise, et présente l'avantage de tracer les droites de Tafel et de déterminer leurs pentes (fig. II.8).

On polarise généralement anodiquement ou cathodiquement à un potentiel minimal, différent de 5 à 10 mv du potentiel de corrosion libre. Le courant appliqué est contrôlé de manière à obtenir un état stabilisé de corrosion.

Les courbes obtenues donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode de platine, en fonction du potentiel imposé de l'électrode à étudier, repère par rapport à l'électrode de référence.

Le potentiel imposé fourni au métal par le potentiostat varie linéairement en fonction du temps. Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. Par convention ; on admet que l'intensité du courant est négative quand le métal se comporte comme une cathode positive lorsqu'il est anode.

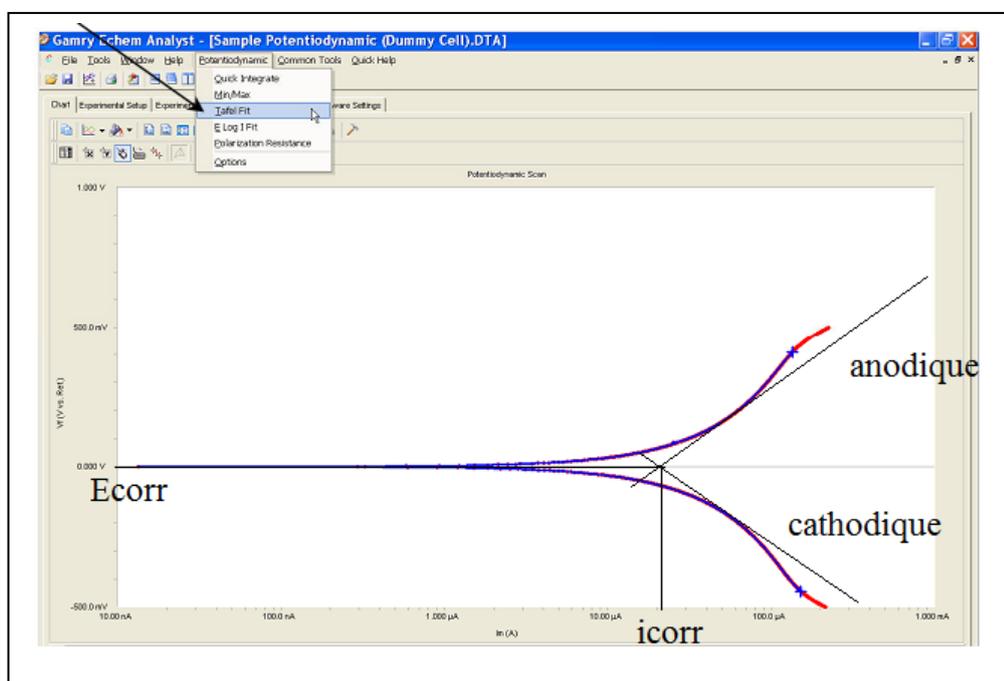


Fig. II.8. Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

II. 5.3. Les spectroscopies d'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique est représenté sur la figure (II.9).

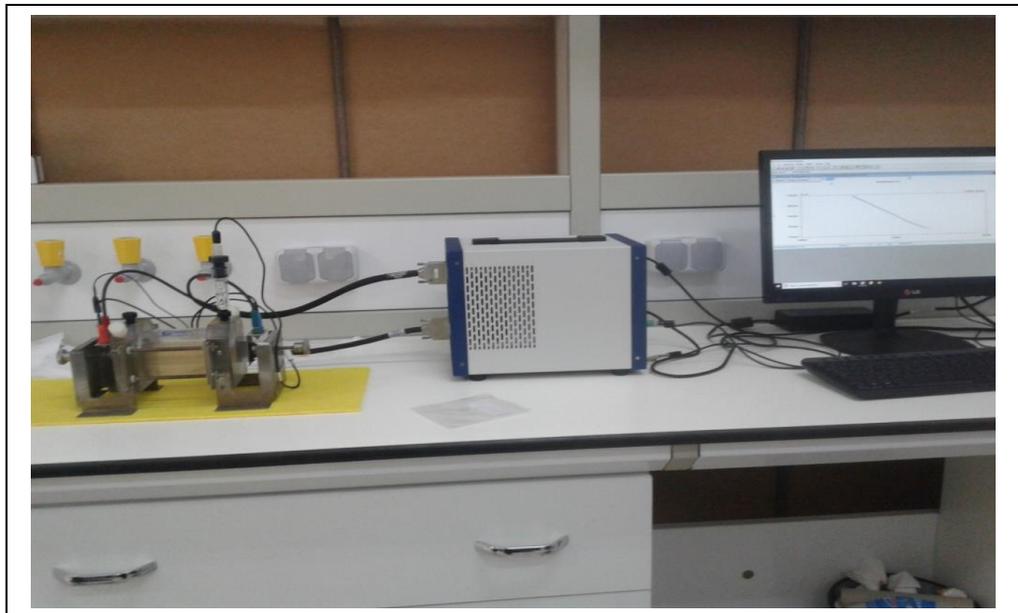


Fig. II.9. Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique.

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectué à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type Gamry *Reference 3000TM* associé au logiciel (Gamry Framework) avec une amplitude de signal 10mV. Le domaine de fréquence exploré varie de 20KHZ à 100mHZ.

Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: l'acier comme électrode de travail (ET), le graphite comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [8].

Il peut s'agir d'un phénomène électrochimique rapide (transfert de charge) est sollicité dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière: diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibiteur et déterminer des paramètres tels que la résistance de la solution R_s , la résistance de transfert de charge R_t et la capacité de double couche C_{dl} . La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle

avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f_c} \dots\dots\dots(II.6).$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

Les valeurs de résistances de transfert de charge R_t sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [9, 10].

En pratique, la boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [11].

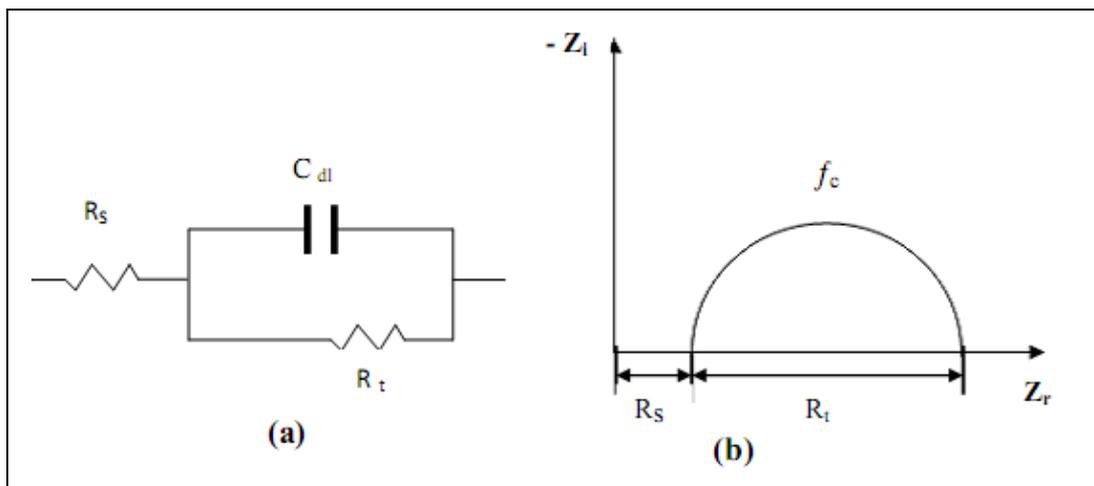


Fig. II. 10. (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et (b) Diagramme d'impédance correspondant.

L'efficacité de l'inhibiteur (EI %) est calculée à partir de R_t selon la relation :

$$E \% = \frac{R_t - R_{tinh}}{R_t} \cdot 100 \dots\dots\dots(II.7).$$

Où R_t et R_{tinh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.6.Méthodes d'analyses utilisées

II.6.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 2 heures d'immersion au milieu 0,6M NaCl en absence et en présence de l'inhibiteur, a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3 à Laboratoire de physique des couches minces et applications à l'Université de Biskra.

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes 26 Optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de Champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.



Fig II. 11. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA 3.

II. 6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude de la caractérisation structurale des couches protectrices exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde

électromagnétique) tombe sur un matériau. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta n \dots\dots\dots(II.8).$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes.

La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

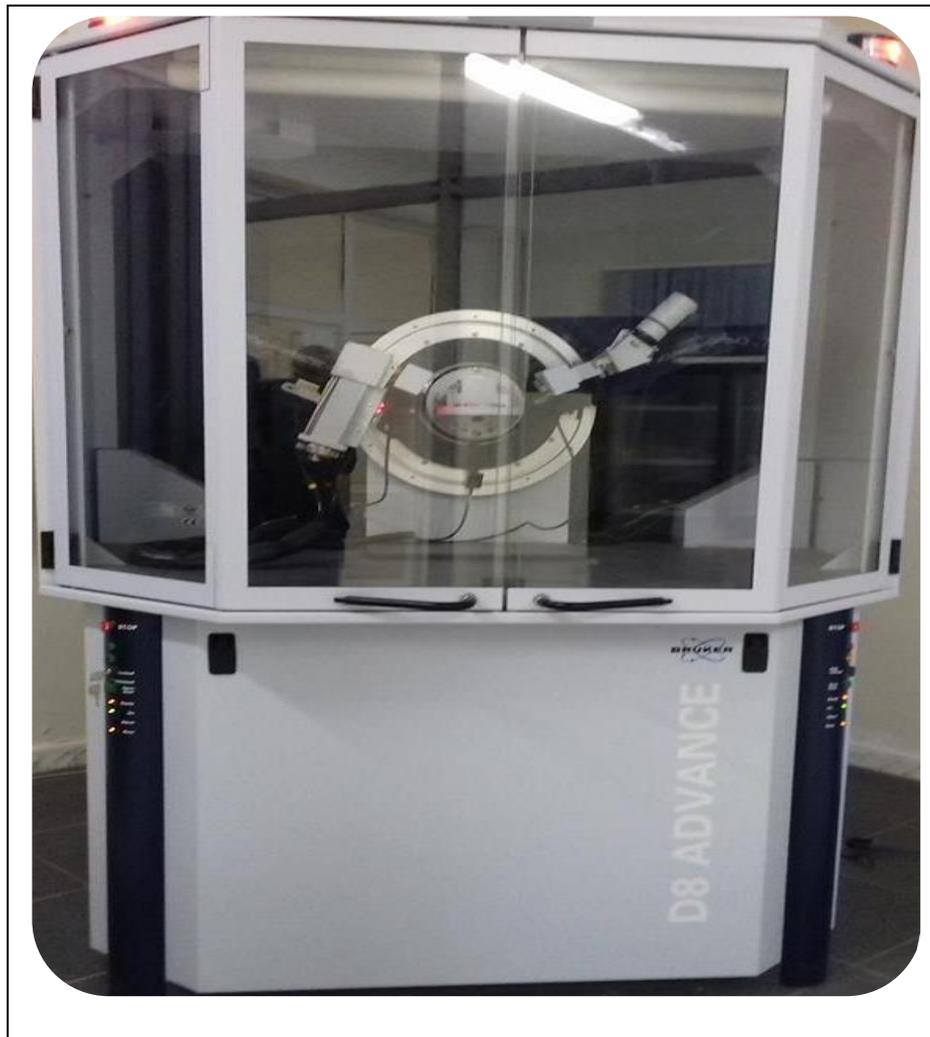


Fig. II.12. Diffractomètre des rayons X.

- [1] Ormellese M, Lazzari L, Goidanich S, Fumagalli G, Brenna , *corrosion science 51* (2009): 2959-2968.
- [2] Musa AY, Kadhum AAH, Takriff MS, et al. *Corros Eng Sci Technol.* 2010;45:163-168.
- [3] Okeniyi JO. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2014) .
- [4] K.M. Zohdy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 414 – 431
- [5] M. Arab JUNEGHANI, M. FARZAM, H. ZOHDIRAD, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1993–2001.
- [6] CIUBOTARIU A, BENE A L, VARSANYI M, DRAGAN V, [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 4553–4557.
- [7] S. Marmi , *Mémoire de Magister, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA*, 2003.
- [8] H. Takenouti, 00Lausanne: *Presse polytechniques et universitaires romandes*, ISBN2-88074-5438, 2004,pp.123-145.
- [9] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [10] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [11] M. Lebrini, *Thèse de doctorat, Univ. Sciences et Technologies de Lille*, 2005.

Chapitre III
Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'évaluation de variables opérationnelles qui ont une influence assez marquée sur la cinétique du processus de corrosion de l'acier en milieu NaCl. Parmi celles-ci, l'effet du temps d'immersion, la température, et la concentration de l'électrolyte ont été étudiés. Pour cela, une série d'essais gravimétrique, polarisation, impédance et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais gravimétriques la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène.

III.2. La méthode de la masse perdue

III.2.1. L'effet de la concentration

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution de NaCl 0,6M sans et avec addition l'inhibiteur testé à différentes concentrations. Les vitesses de corrosion des échantillons d'acier (V_{corr}) et les valeurs de l'efficacité inhibitrice ont été Calculé en utilisant des équations (II.1 et II.3) .Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu 0,6M NaCl sans et avec addition de l'inhibiteur.

C(M)	S (cm ²)	$\Delta m(g)$	V_{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
blanc	5,88715	0,0024	0,0002038	—
0,0004	6,29106	0,0013	0,0001033	49,31096
0,0006	5,3568	0,0004	$3,734.10^{-5}$	81,68325
0,0008	5,8548	0,0004	$3,416.10^{-5}$	83,24124
0,001	5,60825	0,0001	$8,915.10^{-6}$	95,62612372

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur est illustrée à la figure (III.1).

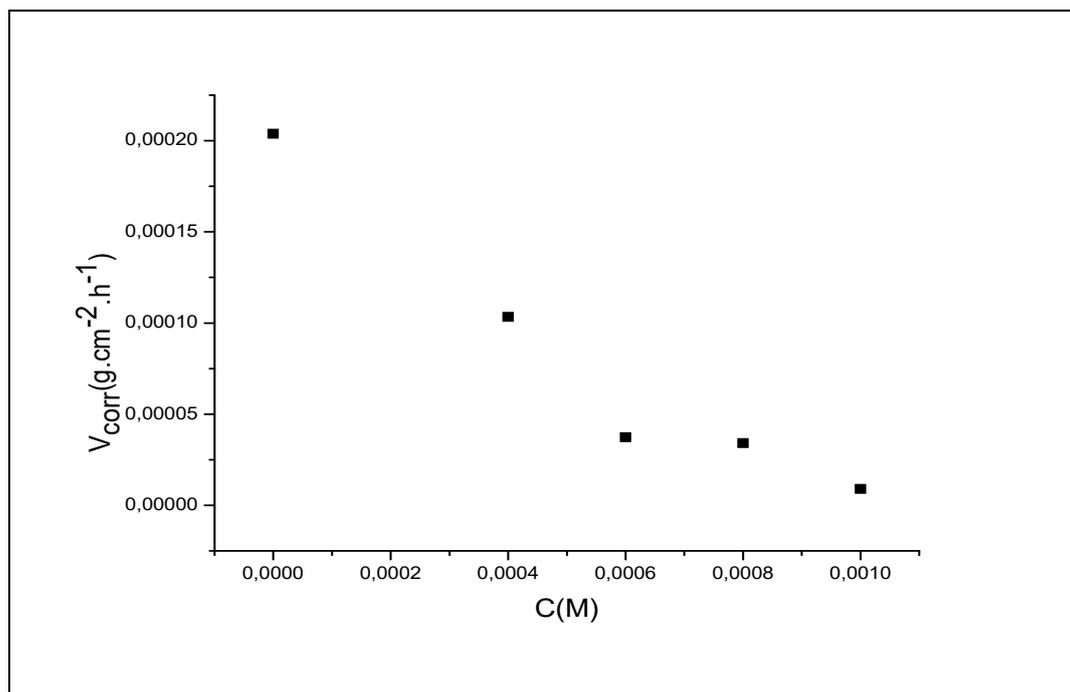


Fig. III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur

La variation de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) de ce composé avec leurs concentrations est reportée sur la figure(III.2).

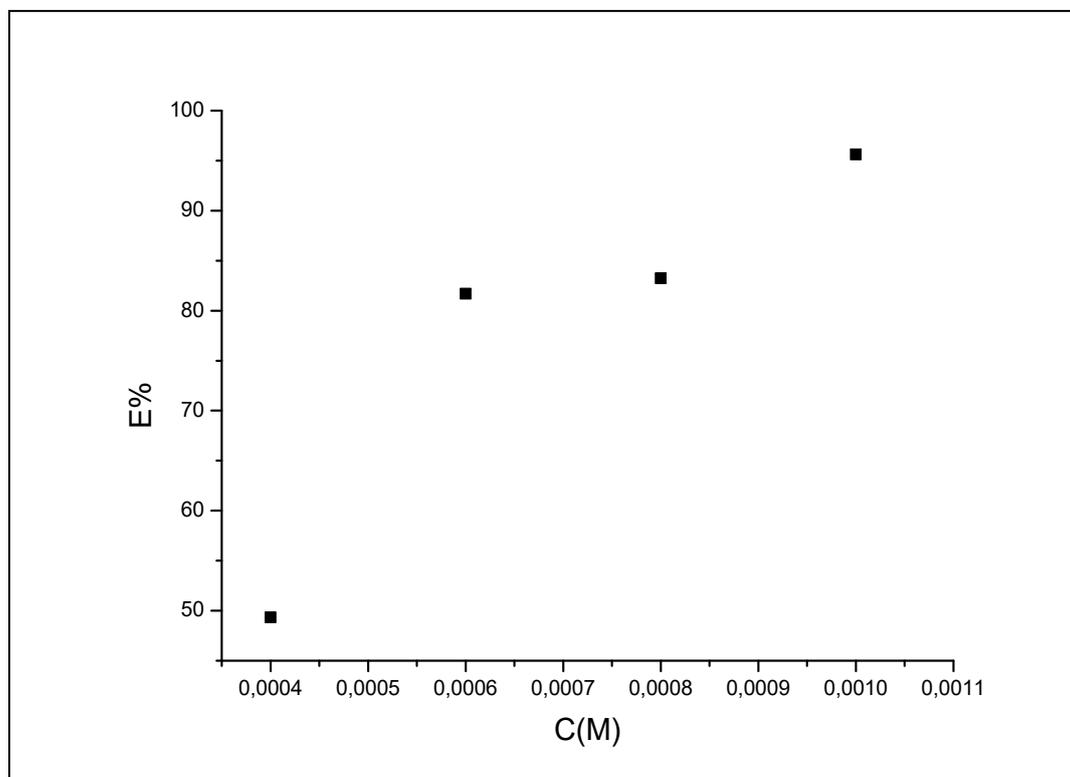


Fig.III.2. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal [1]. L'adsorption de ce composé sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux [2]. Ce qui en accord avec la littérature [3].

III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 2h, 24 h,48h et 72h avec présence ou absence de l'inhibiteurs en milieu NaCl 0,6M, Cette étude permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition .le choix de la concentration $10^{-3}M$ est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale .

Tableau III.2 Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de l'EDTA.

Milieu	t (h)	S (cm ²)	Δm(g)	V _{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
NaCl	2	5,60825	0,0001	$2,036.10^{-4}$	—
	24	5,921125	0,0052	$3,66.10^{-5}$	—
	48	1,18275	0,0067	0,000118	—
	72	5,8548	0,0208	$4,93.10^{-5}$	—
NaCl+EDTA	2	5,60825	0,0001	$8,92.10^{-6}$	95,626124
	24	5,885425	0,0022	$1,56.10^{-5}$	57,442907
	48	1,212575	0,0015	$2,58.10^{-5}$	78,162606
	72	6,7415	0,0044	$9,06.10^{-6}$	81,628489

La variation de l'efficacité inhibitrice (E %) en fonction de la tempe d'immersion illustrée à la figure (III.3).

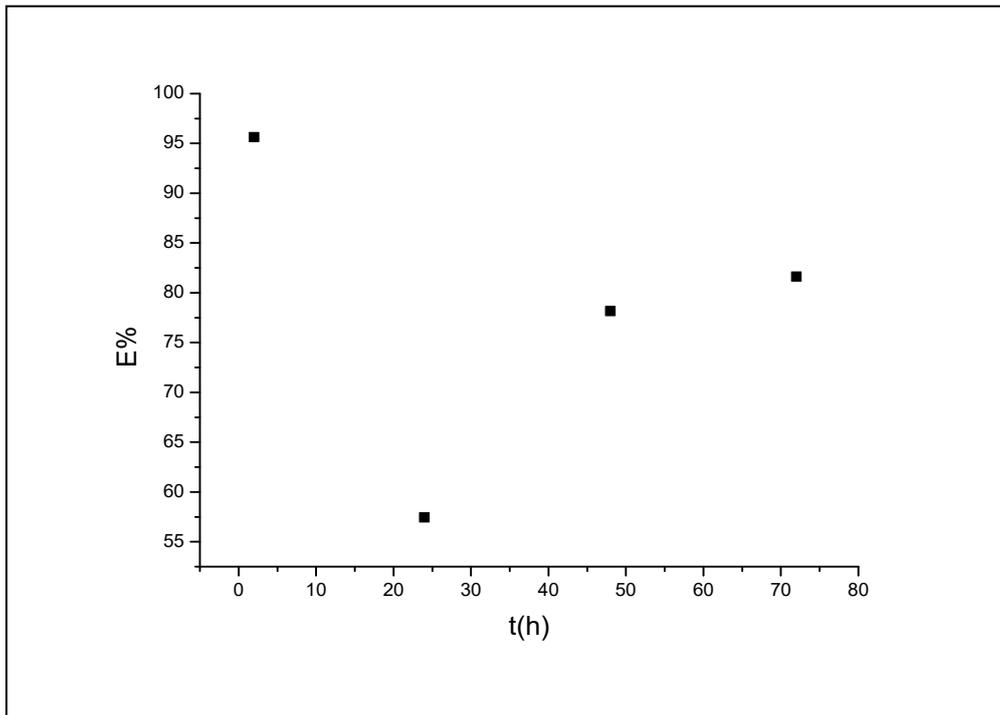


Fig.III.3. La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de tempe.

Les résultats montrent clairement que l'EDTA possède des propriétés inhibitrices satisfaisantes de la corrosion de Fe.

l'efficacité de la protection se voit diminuée pour de temps d'immersion très courts ($t < 1$ jours), puis s'accroît lorsque le temps d'immersion est prolongé.

Cette évolution nous laisse penser que cet inhibiteur agit efficacement à des temps d'immersion élevés.

Un résultat semblable a été rapporté par Singh et coll [4,5]. Ce comportement peut être lié à la forte adsorption et à la formation d'un film persistant de inhibiteur EDTA sur la surface de l'acier[6,7] .

III.2.3. L'effet de la température

Pour Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur de composé étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 7-55 °C à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons choisi la concentration 0.001M des inhibiteurs car la valeur de l'efficacité est maximale à cette concentration. Les

valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice E(%), le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E%) en absence et en présence de l'EDTA.

Milieu	T (k)	S (cm ²)	$\Delta m(g)$	V_{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
NaCl	280,7	1,6132	0,0007	0,000217	—
	289	5,88715	0,0024	0,000204	—
	301	1,4453	0,001	0,000346	—
	311	1,739	0,001	0,000288	—
	328	2,2648	0,0058	0,00128	—
NaCl+EDTA	280,7	2,44125	10^{-4}	$2,05 \cdot 10^{-5}$	90,559871
	289	5,60825	10^{-4}	$8,92 \cdot 10^{-6}$	95,626124
	301	1,2288	0,0003	0,000122	64,714355
	311	1,19	0,0003	0,000126	56,159664
	328	1,438125	0,0025	0,000869	32,119468

La variation de l'efficacité inhibitrice (E%) de ces composés avec leurs températures est reportée sur la figure(III.4).

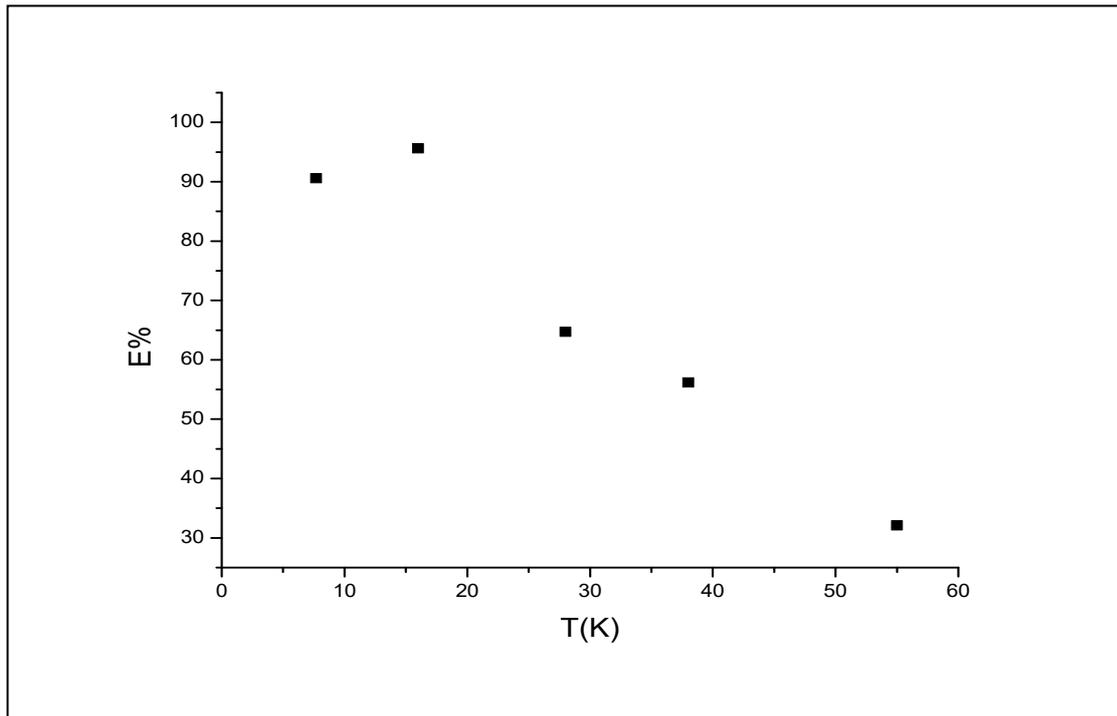


Fig.III.4. La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés.

La diminution de l'efficacité d'inhibition E(%) avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [8]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente.

Notons que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet aussi la détermination de l'énergie d'activation E_a , de l'enthalpie d'activation ΔH_a et de l'entropie d'activation ΔS_a du processus de corrosion.

Dans cette étude, la dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a enfin permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), à différentes températures, en absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation.

$$\log(V_{corr}) = -\frac{E_a}{2,303.RT} + \log(K).....(III.1)$$

Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier dans 0.6M NaCl sans et avec addition d'EDTA, en fonction de l'inverse de la température absolue.

La figure III.5 : représente un exemple des droites d'Arrhenius obtenues sans et avec addition d'EDTA.

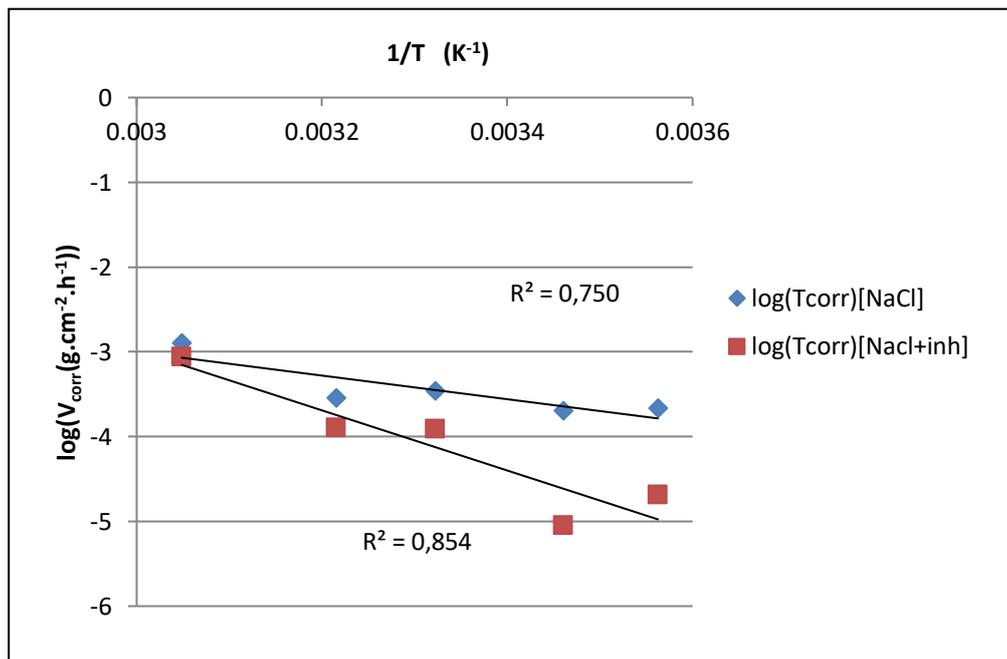


Fig.III. 5. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 3,5%NaCl sans et avec inhibiteur (EDTA) $\log V_{corr} = f(1/T)$.

La figure III.5 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-E_a/2,303R)$.

De plus, et à titre de comparaison, l'enthalpie d'activation ΔH_a peut être également obtenue en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius qui permet de déterminer l'enthalpie ΔH_a et l'entropie ΔS_a d'activation selon l'équation (III.2) [9] :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right).....(III.2).$$

h est le constant de Plank, N est le nombre d'Avogadro, E_a est l'énergie d'activation, ΔS_a est l'entropie d'activation et ΔH_a est l'enthalpie d'activation.

La figure III.6 illustrent la variation du $\log(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a/2.303R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\frac{\Delta S_a}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right)$

Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs de l'énergie d'activation des enthalpies ΔH_a et des entropies ΔS_a sont données dans le tableau III.4.

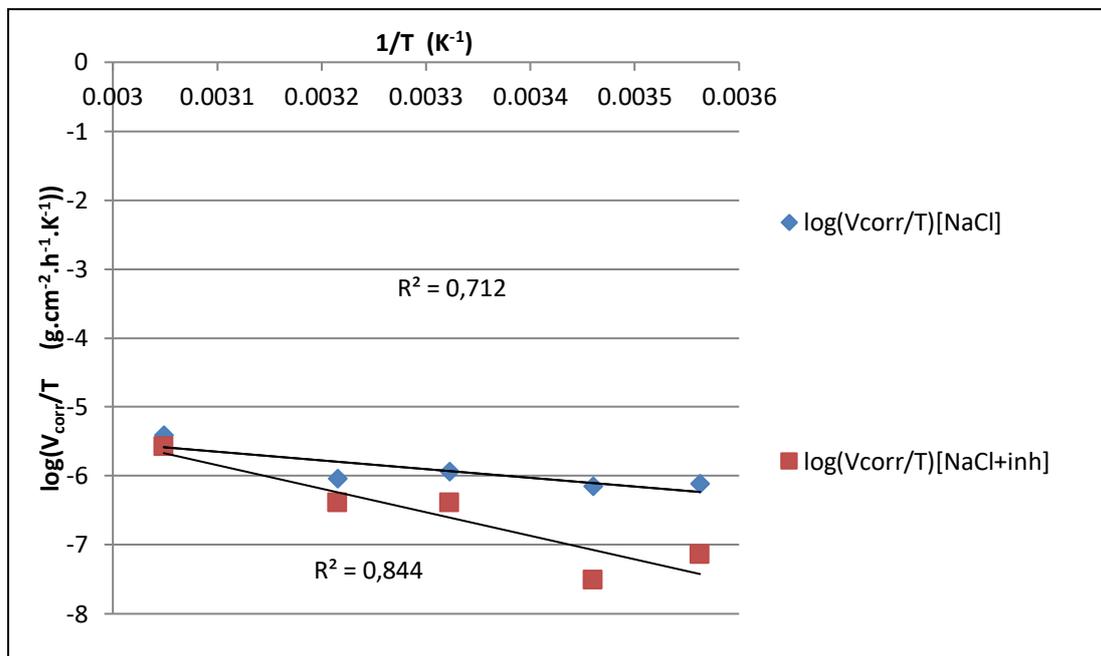


Fig. III.6. Courbes d'Arrhenius de l'acier C45 dans 0,6 M NaCl de $\log(v_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$.

Tableau .III.4. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu 0,6 M en absence et en présence l'inhibiteur.

C (M)	E_a (KJ. Mol)	ΔH_a (KJ. mol ⁻¹)	ΔS_a (J /mol.K)
0	26,6911159	24,1520677	-231,64248
0,001	67,8630998	65,356031	-102,737705

L'étude des résultats obtenus, nous permet de conclure que :

L'augmentation de l'énergie d'activation E_a en présence d'EDTA peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre l'éthylène diamine tétra acétique et la surface de l'acier [10,11].

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH_a indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 [12].

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^\circ$) est environ 2,54 kJ mol^{-1} proche de la valeur moyenne du produit RT (2,58 kJ mol^{-1}), où T est d'environ 16°C, caractérisé par l'équation suivante [13] :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT \dots\dots\dots(III.3).$$

Les signes positifs de l'enthalpie, ΔH_a , reflètent la nature endothermique de la dissolution de l'acier et indiquent que la dissolution de l'acier a été difficile [14] , En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation ΔH_a avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [15].

L'entropie d'activation ΔS_a a augmenté en présence d'EDTA et sa valeur est négative. Ce qui révèle une augmentation de désordre qui a lieu de l'état initial (réactifs) à l'état de complexe fer-molécule activé dans la solution [16-18].

III.2.4 .Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ce composé organique sur la surface [19], Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin, El-Alwado, Freundlich, Flory Huggins, Les figures. III. 7 jusqu'à III.12 représentent, les isothermes d'adsorption tracées à 16 °C à partir des valeurs de θ obtenues l'essai de masse perdue (équation...).Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\text{Langmuir : } \frac{C}{\theta} = Cte + C \dots\dots\dots(III.4).$$

Temkin : $\exp(-2a\theta) = KC$(III.5).

Frumkin : $\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(-2a\theta) = KC$(III.6).

Freundlich : $\log(\theta) = \log K + n\log C$(III.7).

El-Alwado : $\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)c}\right) = \log K + \log C$(III.8).

Flory huggins : $\log\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log xK + x\log(1 - \theta)$(III.9).

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme

D'adsorption convenable, le taux de recouvrement (θ) est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport $\frac{E\%}{100}$ [20] .Le tableau III.5 : montre la variation de θ pour différents concentration d'EDTA dans milieu NaCl 0,6 M.

Tableau.III.5. Variation de θ en fonction de la concentration en 0,6 M NaCl en présence de l'inhibiteur (EDTA)

C (g.L ⁻¹)	θ
0,1169	0,49311
0,1753	0,816832
0,2338	0,832412
0,2922	0,956261

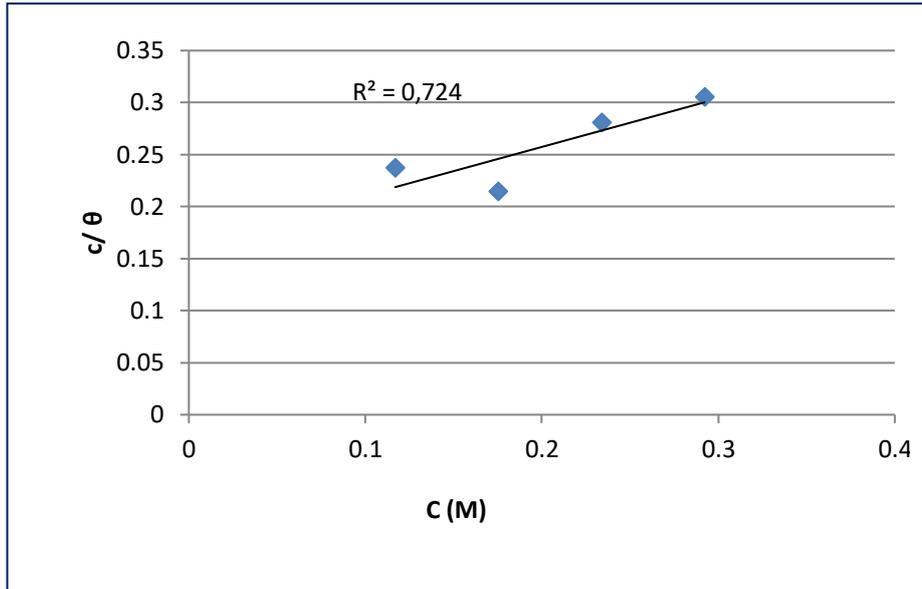


Fig. III.7. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 0,1M en présence de l'EDTA à 16°C.

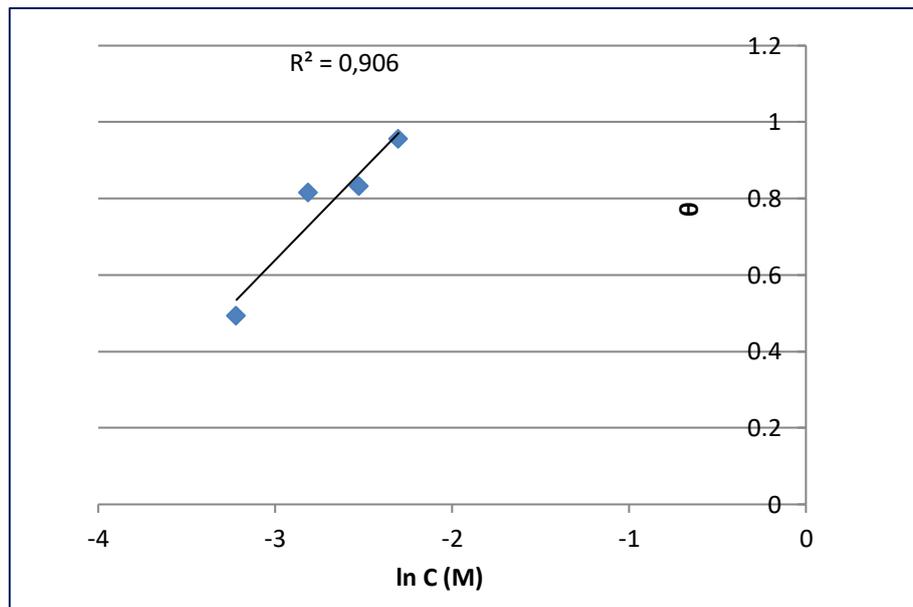


Fig.III.8. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.

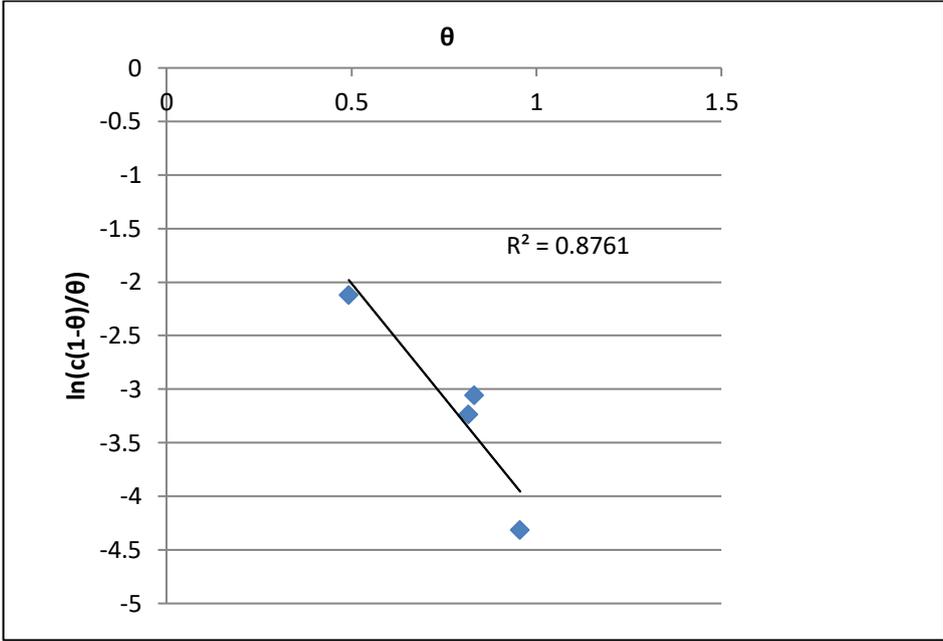


Fig.III.9. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.

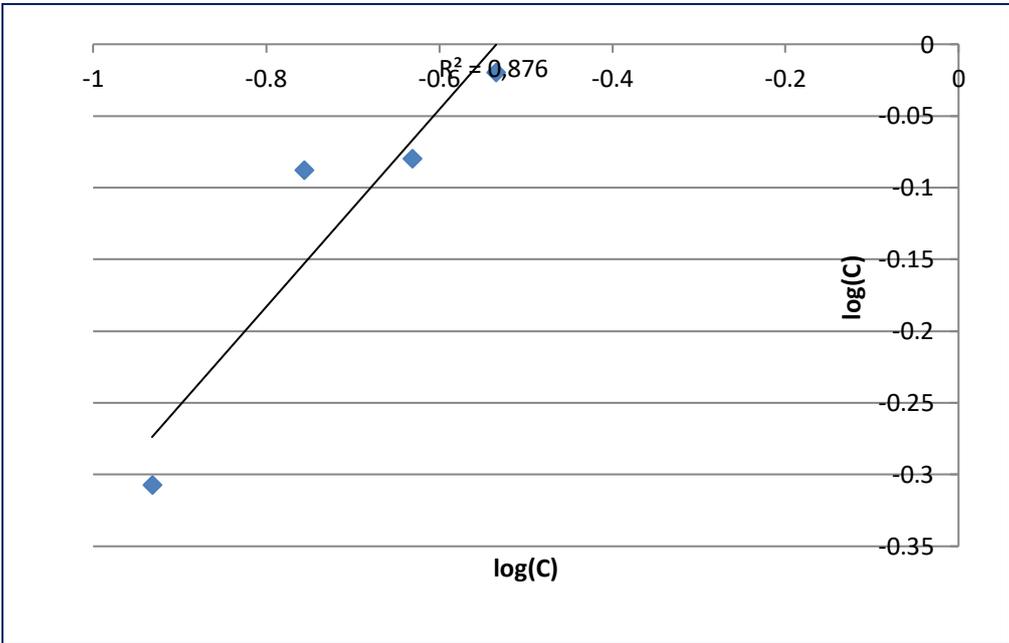


Fig. III.10. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.

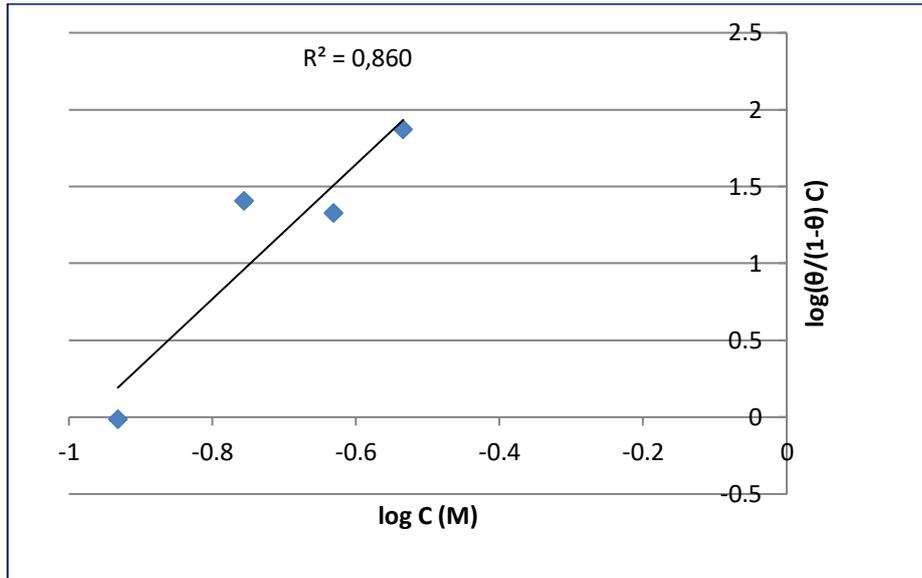


Fig.III.11. Isotherme d'adsorption d'El-Alwado de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.

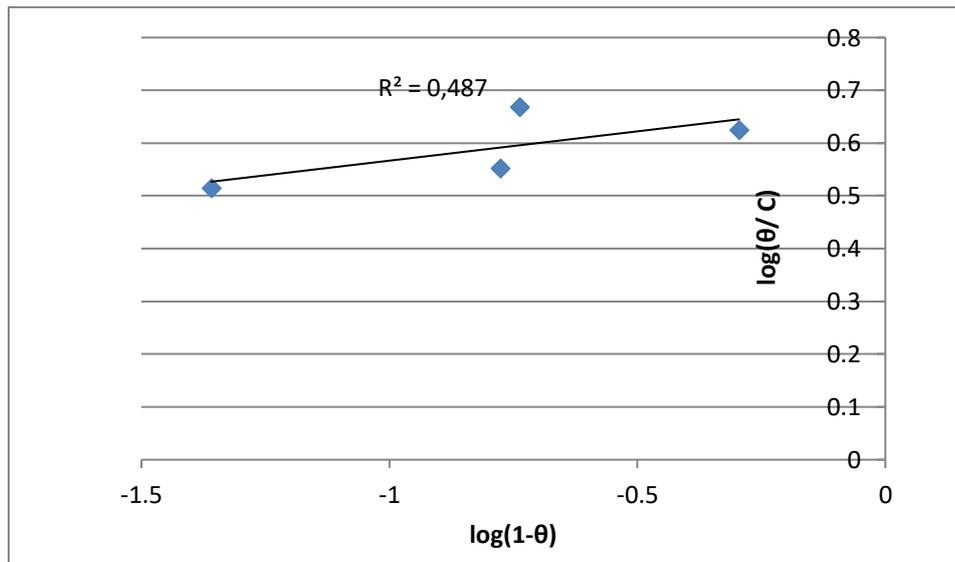


Fig. III.12 : Isotherme d'adsorption de Flory Huggins de l'acier dans 0,6.M en présence de L'EDTA à 16°C.

Après le tracé des différentes isothermes: Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich et El-Alwado , Flory Huggins qui ont les coefficients de régression 0,724, 0,906, 0,876, 0,876,et 0,860, 0,487 respectivement, nous avons optés pour l'isotherme de Temkin. Où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres

isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire [21], ce qui indique que l'EDTA s'adsorbe sur la surface selon le modèle de Temkin.

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) peut être donnée par la relation [22,23] :

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{1}{55,5}\right) - \frac{\Delta G_{ads}}{RT} \dots\dots\dots(III.10).$$

R : est la constante des gaz parfaits= 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l⁻¹) [20].

Les valeurs de K et ΔG°_{ads} déterminées sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur(EDTA)

Température (°C)	K _{ads} (l/g)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
7,7	2,223876385	-17,9540521
16	2,170888283	-18,4270191
28	2,515009165	-19,5601977
38	2,619534891	-20,3152761
55	2,937115891	-21,7376607

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que:

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [24,25].

La faible diminution de la valeur absolue de ΔG°_{ads} lorsque la température croit, indique que l'adsorption est un peu défavorable avec l'augmentation de la température expérimentale, ce qui

indique que la physisorption a la contribution majeure alors que la chimisorption a contribution mineure dans le mécanisme d'adsorption.

les valeurs de ΔG_{ads} jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (qui indique adsorption physique) tandis que celles plus négatif de -40 kJ/mol implique le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption) [26,27].

Dans cette étude, la valeur de ΔG_{ads} est égale à $-19,56$ kJ/mol en milieu NaCl 0,6M avec présence de l'inhibiteur, ce qui indique que l'adsorption de la EDTA à la surface d'acier C45 est une adsorption physique.

les valeurs de ΔG_{ads}° diminuent avec l'augmentation de la température indiquant que l'adsorption d'inhibiteurs est plus spontanée lorsque la température augmente (fig.III.13) [28].

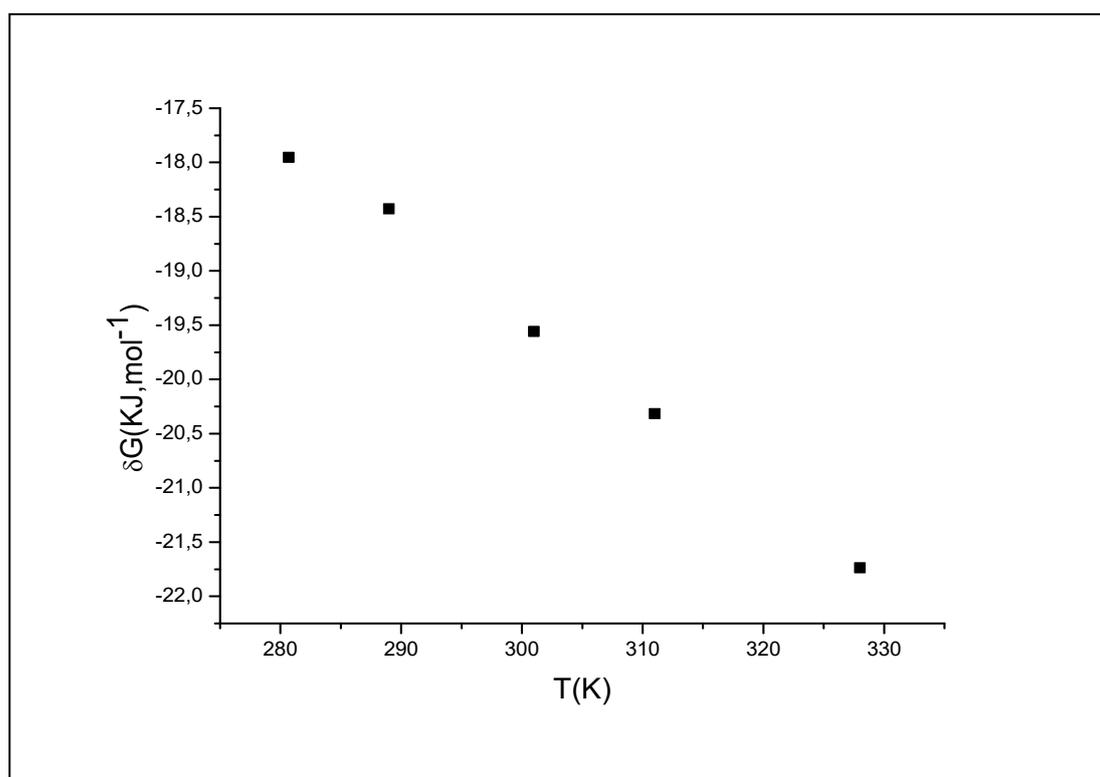


Fig. III. 13. L'évolution de ΔG_{ads}° en fonction de la température.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln(K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots(III.11).$$

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente ($-\Delta H_{ads}/R$) [29].

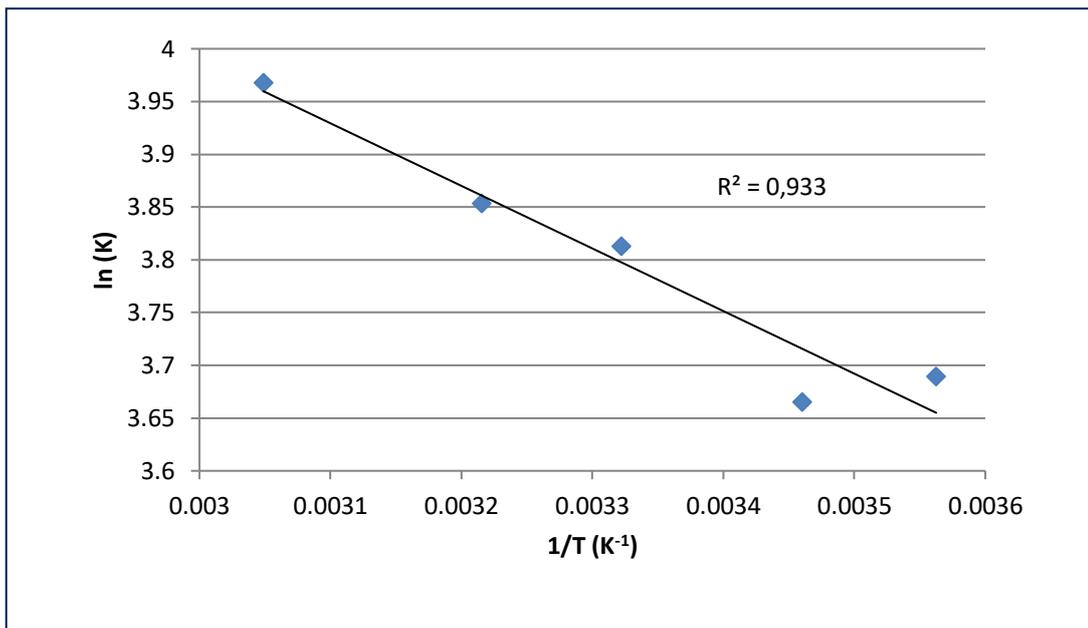


Fig.III.14. L'évolution de K en fonction de la température ($\ln K$)=f ($1/T$).

Les valeurs de l'entropie (ΔS_{ads}) sont tirées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

[12,29]:

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T\Delta S_{ads}^o \dots\dots\dots(III.12).$$

Les valeurs de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} déterminées sont rassemblées dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques d'EDTA en 0,6 M NaCl pour différentes températures

Température (°C)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
7,7	-17,9540521	- 4,929492	46,40028546
16	-18,4270191		46,70424607
28	-19,5601977		48,60699552
38	-20,3152761		49,47197472
55	-21,7376607		51,24441665

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que:

Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué à la chimisorption par contre un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption [30,31], Dans notre cas, les valeurs de ΔH_{ads}° sont négatives, indiquant que ce inhibiteur est physisorbés sur la surface métallique.

Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS_{ads}° en présence de éthylène diamine tétrahydrique (EDTA) impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [32]. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [23-36].

III.3. Etudes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les

différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu 0.6 NaCl 0,6M en utilisant de composé organique. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

III.3.1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur (EDTA) , à différentes concentrations, en milieu NaCl 0,6M à 20°C sont présentées sur la figure. III.15.

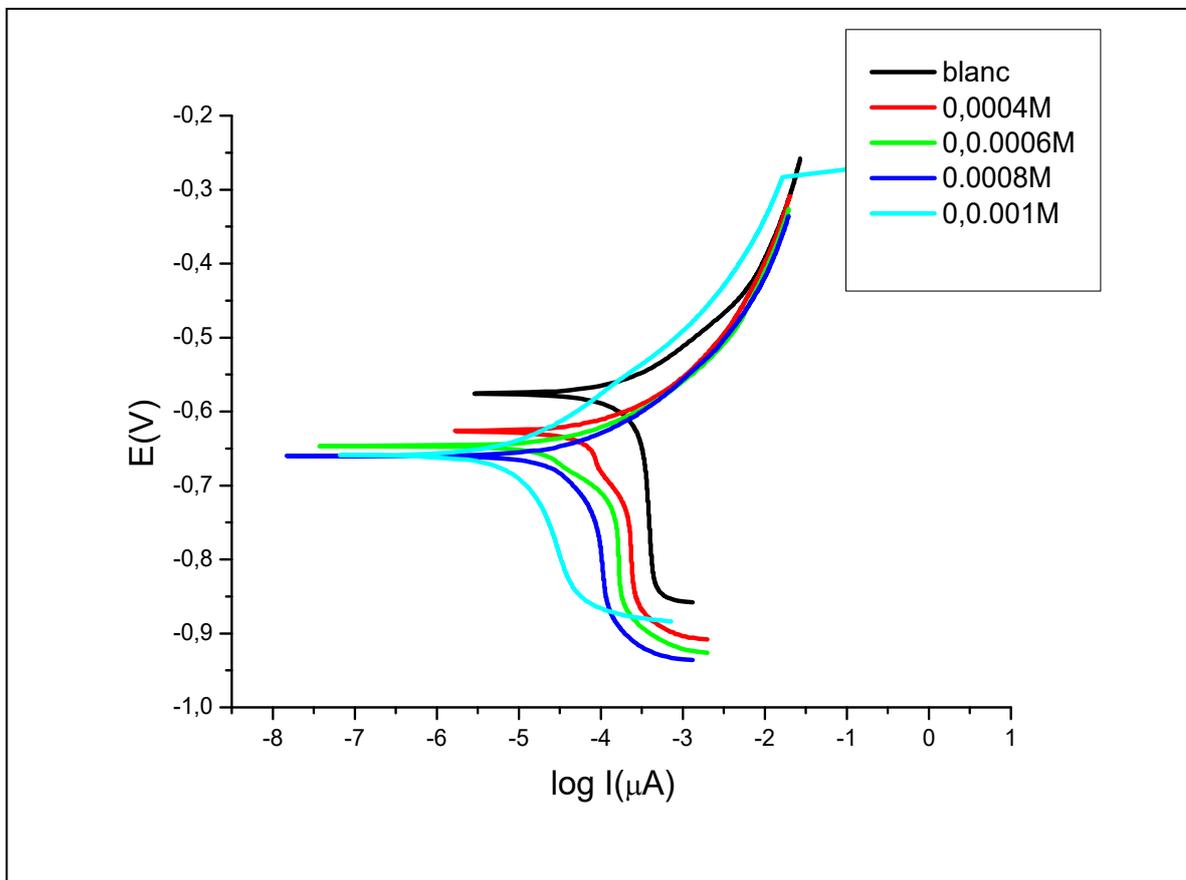


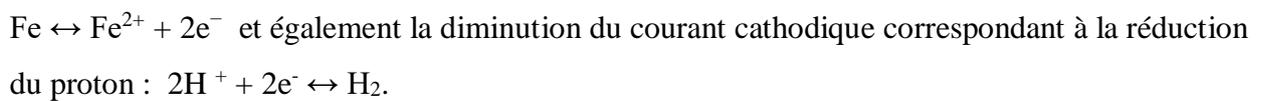
Fig.III.15. Courbes de polarisation de l'acier obtenues après 30min d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur EDTA à différentes concentrations.

Le tableau III.8 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion E (%) qui est définie par :

$$E\% = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \dots\dots\dots (III.13).$$

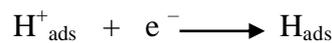
Où I_{corr} et I'_{corr} sont des densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, après immersion en milieu saline respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, l'ajout de l'inhibiteur en solution NaCl 0,6M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :



On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [37].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



Tableau III.8. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'EDTA pour la corrosion de l'acier dans 0.6M NaCl obtenus par courbes de polarisation

C_{inhi} (mol/l)	E (mv)	I (μA/ Cm²)	V_{corr} (μm/an)	R_p (KΩ.Cm²)	E%
Blank(0)	-572	76,3932	0,31137902	0,87803168	—
0,0004	-627	46,1376	0,18805706	2,7045185	39,6050957
0,0006	-647	31,6343	0,12894155	5,84818869	58,5901625
0,0008	-660	18 ,4316	0,07512728	26,3271986	75,8727217
0,001	-659	4,0877	0,01666148	91,5263389	94,64911311

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que:

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺.
- les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en l'Éthylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,
- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte des inhibiteurs avec toutefois une légère tendance cathodique.
- La résistance de polarisation R_p augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 91,52k Ω .cm² à 0,001 mol /l, Tandis que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration d'EDTA (figure III.16)

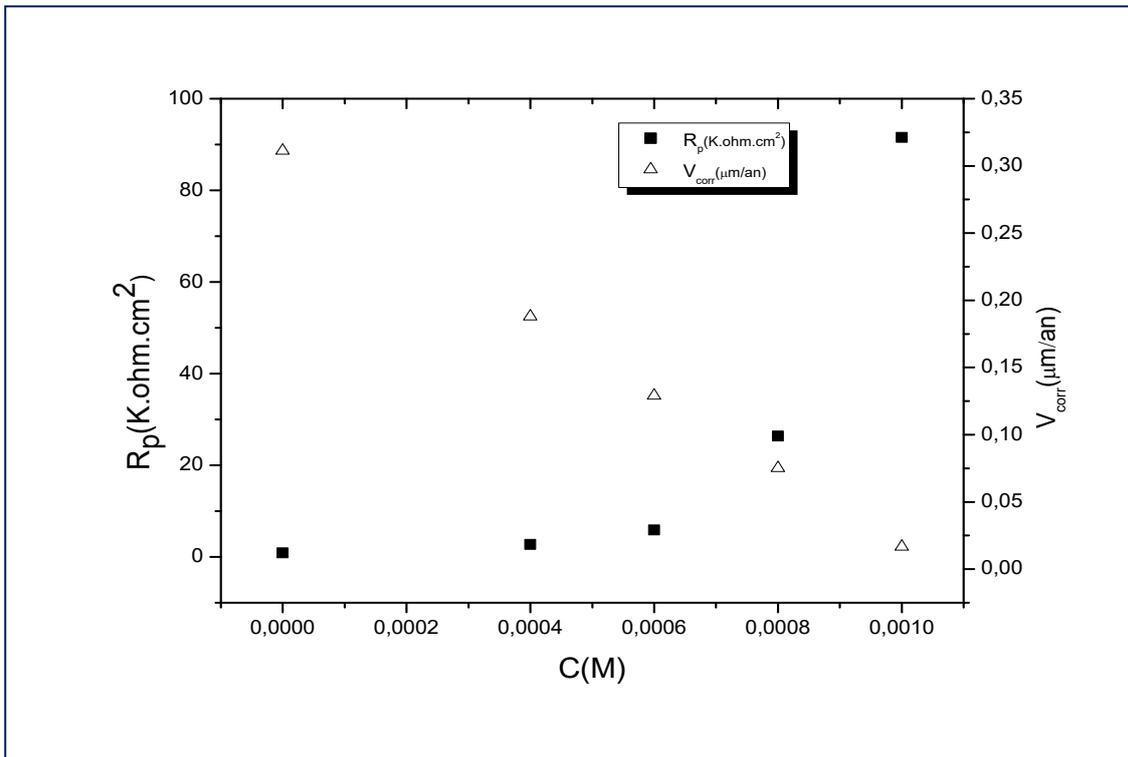


Fig.III.16. Variation de R_p et V_{corr} en fonction de la concentration d'inhibiteur (EDTA).

- L'efficacité inhibitrice E_i augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 94,64% pour une concentration de 0,001 mol/l (fig. III.17).

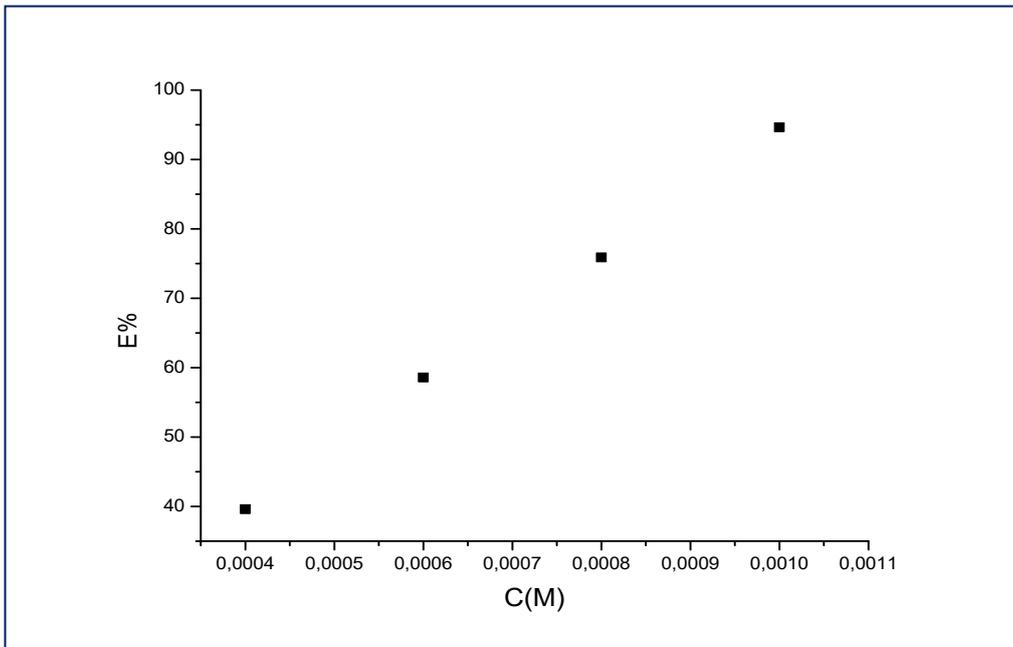


Fig.III.17. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur (EDTA).

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui en accord avec la littérature [38,39].

Ces résultats de polarisation viennent confirmer le caractère inhibiteur de la corrosion de l'EDTA obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.3.1.2. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur l'Éthylène Diamine Tétracétique est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation, nous avons essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption.

La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de l'EDTA est une partie importante de ce travail. Dans la présente étude, plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées, et l'isotherme d'adsorption de Temkin a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié en milieu NaCl 0,6 M

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Temkin présente une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption d'inhibiteur EDTA à 16°C sur la surface de l'acier C45 en milieu NaCl 0,6 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin (figure.III.18).

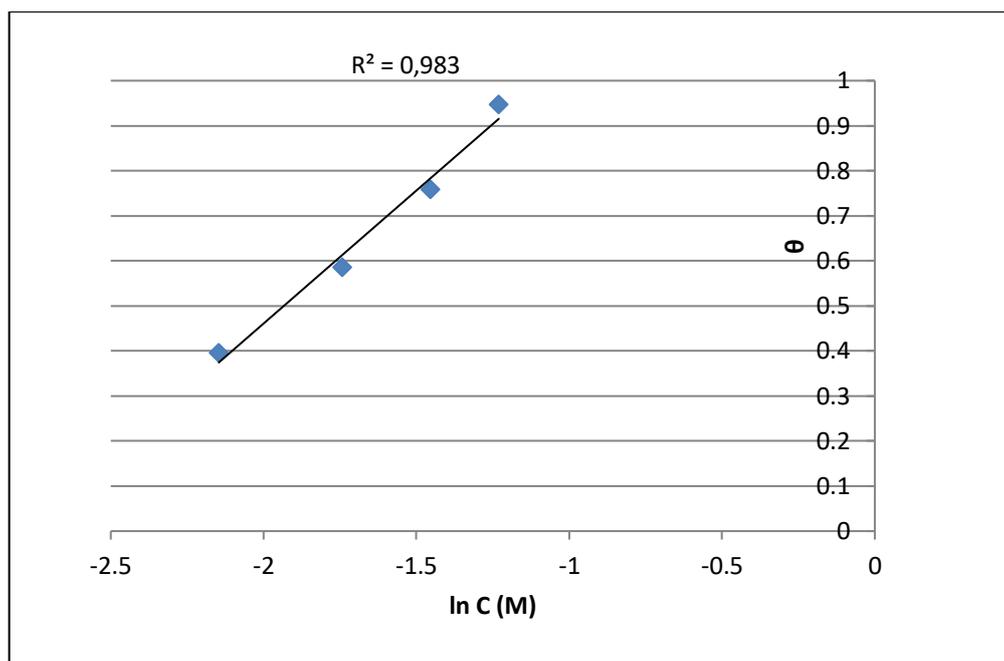


Figure III.18. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 0,6 M en présence de l'EDTA à 16°C.

Le résultat concernant l'isotherme d'absorption de Temkin trouvé dans ce travail ,Les valeurs de l'énergie libre et le coefficient d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur (EDTA) sont reportées dans le tableau (III.9).

Tableau III.9. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur(EDTA) à la température ambiante.

Ln C _{inh} (g/l)	Θ	C (g/l)	2a	K (l/g)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
-2,146432892	0,396	0,1169	0,5904	6,77092704	-21,1829683
-1,74125649	0,5859	0,1753	0,5904	4,03635124	-19,9406333
-1,45328923	0,2338	0,2338	0,5904	2,73287112	-19,0040411
-1,23031678	0,2922	0,2922	0,5904	1,95718865	-18,2022855

Dans cette étude, la valeur de ΔG est égale à $-19,94$ kJ/mol en milieu NaCl 0,6M, ce qui indique que l'adsorption de la EDTA à la surface d'acier C45 est une adsorption physique.

La valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique

III.3.2. Les diagrammes d'impédance électrochimique

Nous allons essayer d'expliquer les résultats obtenus par les techniques électrochimiques stationnaires.

La technique d'impédance électrochimique permet de caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes.

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence de 20 kHz à 100 mHz.

Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode de l'acier immergé dans les solutions de chlorure de sodium à 3,5% sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur les figures III.19 et III.20.

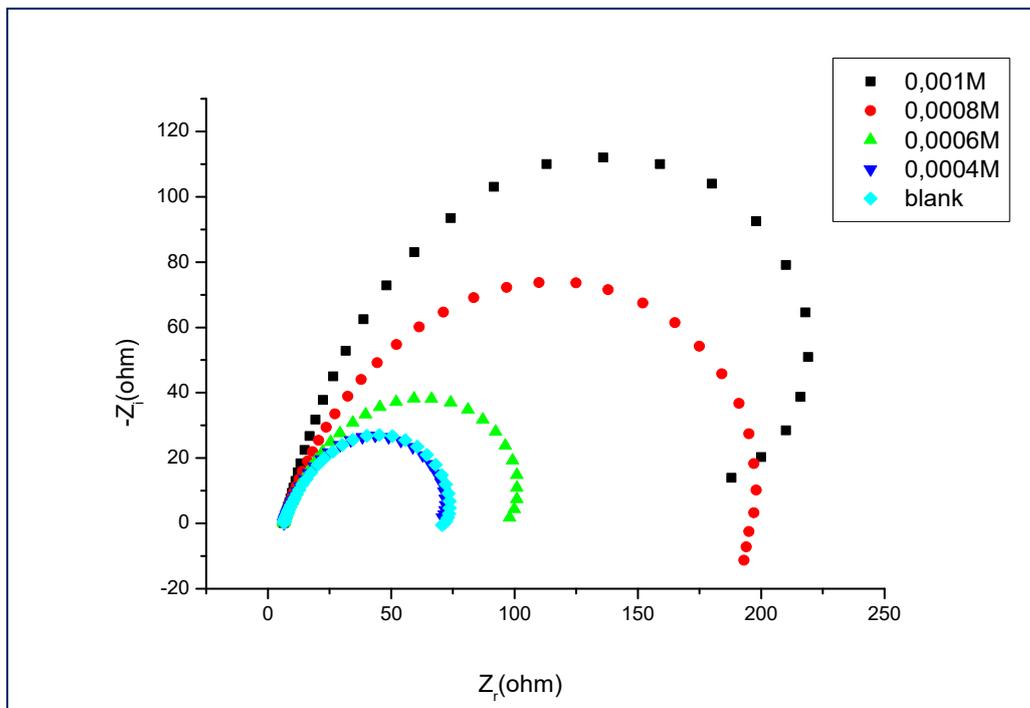


Fig. III.19. Diagrammes de Nyquist de l'acier C45 dans NaCl 0,6M a différentes concentrations de l'EDTA.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [40,41], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [42,43]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [44,45]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure. III.20) [46–47].

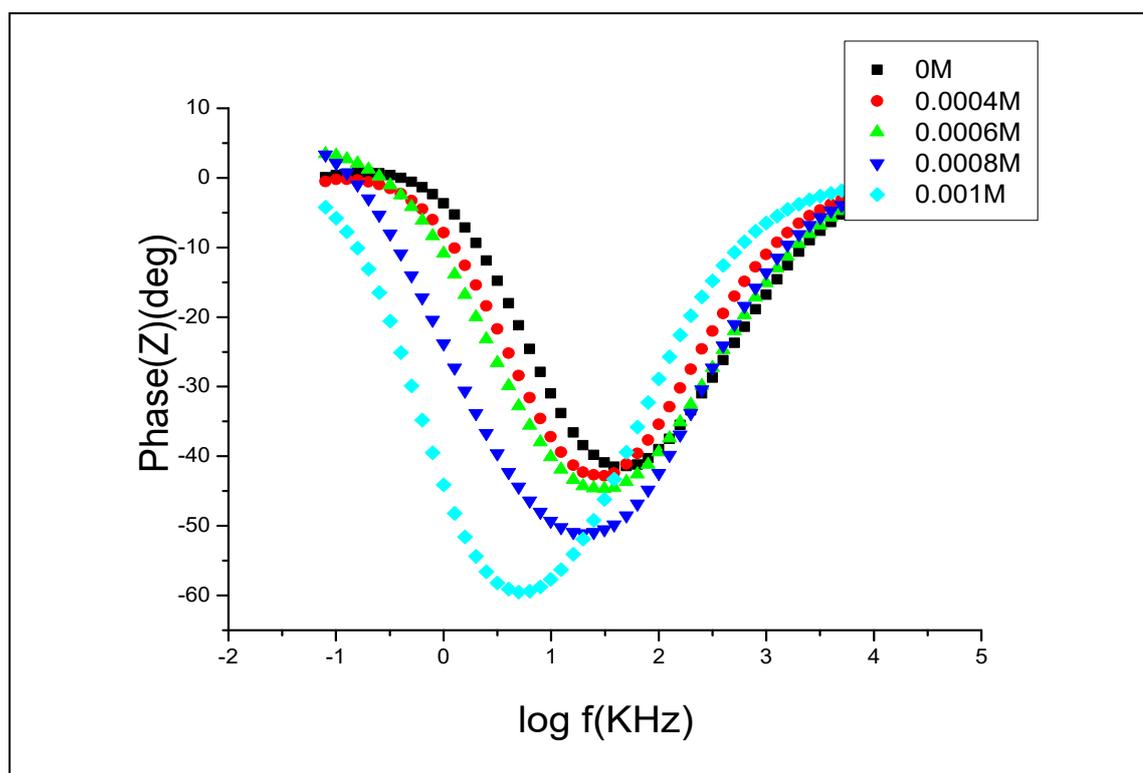


Fig. III.20. Diagrammes de Bode de l'acier dans NaCl 0,6M a différentes concentrations de l'EDTA.

Le diagramme de Bode est généralement utile aux physiciens, alors que le diagramme de Nyquist est préféré par les chimistes. Les mesures d'impédance sur différentes fréquences peuvent fournir des informations complètes sur le système électrochimique, ce qui donne une valeur particulière à cette technique [48,49].

L'utilisation de circuits équivalents repose sur l'utilisation d'éléments électriques ayant une signification physico chimique. Ces circuits ont pour rôle de visualiser le comportement

électrique de l'électrode et notamment de modéliser ce qui est sensé se développer à l'interface électrode – électrolyte.

Le circuit électrique équivalent(CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des composés EDTA est représenté sur la figure III.21.

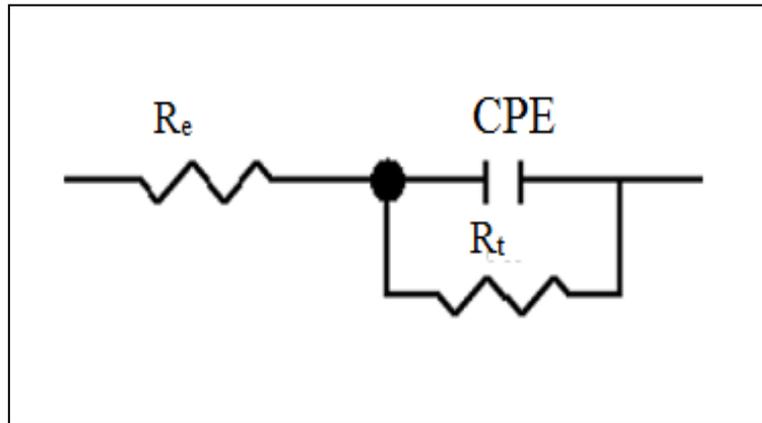


Fig. III.21. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Dans ce schéma R_e représente la résistance de la solution, R_t est la résistance de transfert de charge, CPE sont les éléments de phase constante. Les différents éléments du circuit ont été évalués par une procédure de fitting à l'aide de logiciel Gamry Echem Analyst. Dans le CEE présenté dans la figure III.21 le CPE est utilisé à la place d'un élément capacitif équivalant de la double couche électrochimique pour obtenir un fitting précis des ensembles des données expérimentales [50,51].

Les résistances de transfert de charge (R_{tc}) sont calculées à partir des différences d'impédance entre les hautes et les basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggérées par Tsuru et Haruyama [20].

L'impédance Z de CPE est donnée par la relation (III.13 et III.14) [52,53] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \dots\dots\dots(III.13).$$

$$C_{dl} = (QR^{1-n})^{1/n} \dots\dots\dots(III.14).$$

La capacité de la double couche C_d est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z'$ max) à partir de l'équation:

$$f(-Z_{\max}) = \frac{1}{2\pi C_d R_t} \dots\dots\dots(III.15).$$

Avec Q est la constante de CPE, $j^2 = -1$ est le nombre imaginaire, ω est la fréquence angulaire et n est un exposant de CPE qui peut être utilisé comme une mesure de l'inhomogénéité ou de la rugosité de la surface de l'électrode. Dépendant de la valeur de n, le CPE peut représenter : une résistance (n = 0, Q = 1/R), un condensateur (n = 1, Q = C), ou une impédance de Warburg (n = 0,5, Q = W) [54].

Les paramètres obtenus par le fitting des données expérimentales en utilisant le CEE sont listés dans le tableau III.10 L'exploitation des diagrammes permet la mesure, aux hautes fréquences, de la résistance de l'électrolyte R_e , en série avec l'impédance de l'électrode. La connaissance de R_e permet de corriger du terme de la chute ohmique la valeur de transfert de charge.

Le tableau III.10 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

Tableau.III.10. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier C45 dans NaCl 0,6M en présence de différentes concentrations de l'EDTA.

C(M)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ S}^n$)	n	X	E
0	66.74	6.578	$444,5 \cdot 10^{-6}$	0,7972	0,00316	
0,0004	64.86	6.647	$622,9 \cdot 10^{-6}$	0.8177	0,002955	
0,0006	100.36	6.407	$163,6 \cdot 10^{-6}$	0.8892	0,00788	33.499
0,0008	200.1	6.404	$145,9 \cdot 10^{-6}$	0.8738	0,00169	66.64
0,001	257.2	6.496	$1,053 \cdot 10^{-6}$	0.9312	0,00553	74.05

L'examen de ce tableau, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} et du coefficient Q (fig.III.21). La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules EDTA adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [55-56]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [57,58].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \dots \dots \dots (III.16)$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est le constant diélectrique.

Lorsque la concentration de l'EDTA passe de 0.0004 M à 0.001M, nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence du film inhibiteur : ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active de l'acier.

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 74,05 % (tableau.III.10).

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (figure. III.20). Les spectres expérimentaux et simulés de Nyquist et de Bode pour la concentration optimale 0.001 M de EDTA sont en bonne corrélation (figure .III.22).

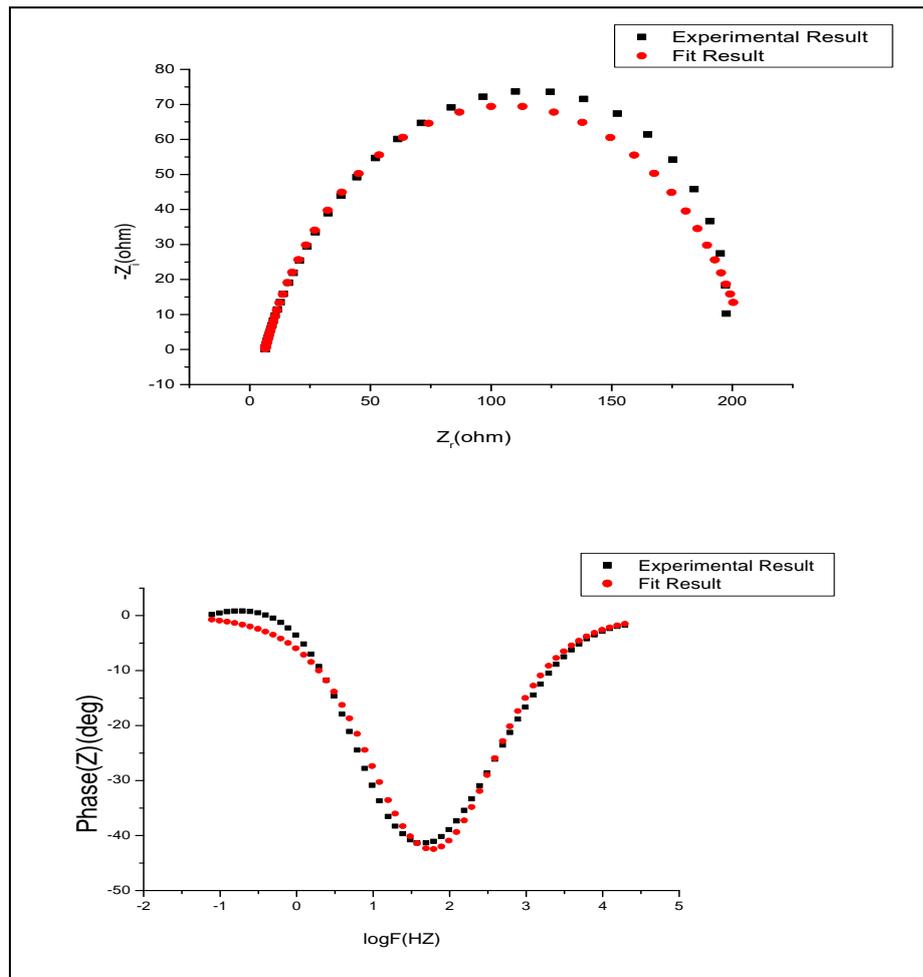


Fig. III.22. Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier dans une solution NaCl 0,6M en présence d'inhibiteur EDTA 0,0008 M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (.....) courbe ajustée.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration d'EDTA en milieu NaCl 0,6 M est illustrée sur la figure .III.25. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques.

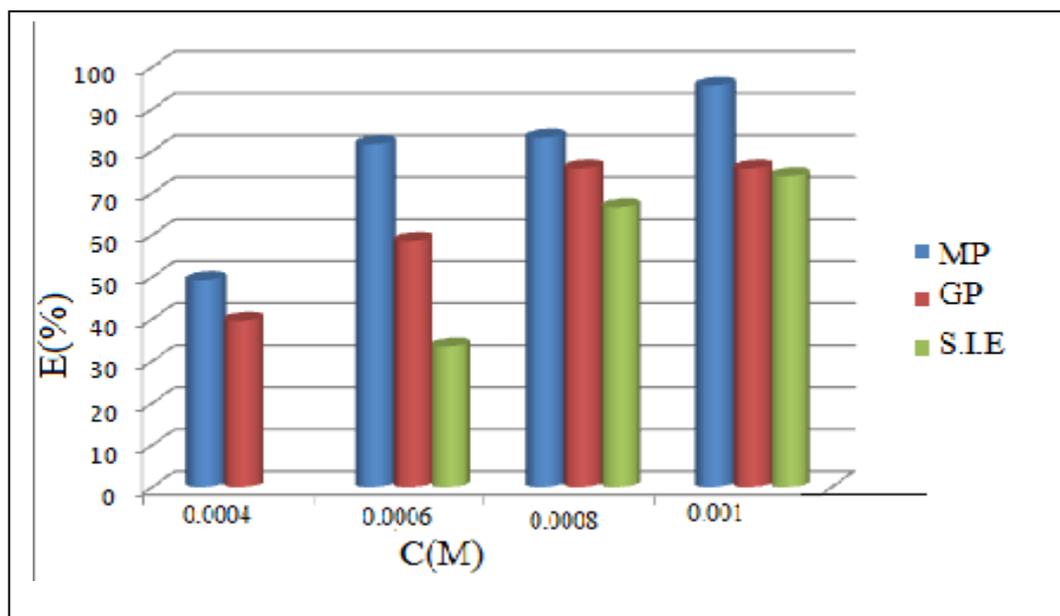


Fig. III.23. Variation de l'efficacité inhibitrice d'EDTA en fonction de sa concentration dans NaCl 0.6M obtenu par les trois méthodes d'études

III.3.2.1. Mécanisme de formation du film protecteur

La figure III.24 montre que les groupes carboxylates dans l'EDTA sont adsorbés sur la surface de l'acier à travers les paires d'électrons des atomes d'oxygène formant un film de couverture. Cette disposition des atomes d'oxygène peut conduire à la conclusion que le composé carboxylate doit être adsorbé horizontalement sur la surface de l'acier. Cette adsorption donne lieu à une grande surface couverte avec un petit nombre de molécules adsorbées. Par conséquent, une bonne efficacité d'inhibition pourrait être obtenue par des concentrations relativement faibles de l'inhibiteur [59].

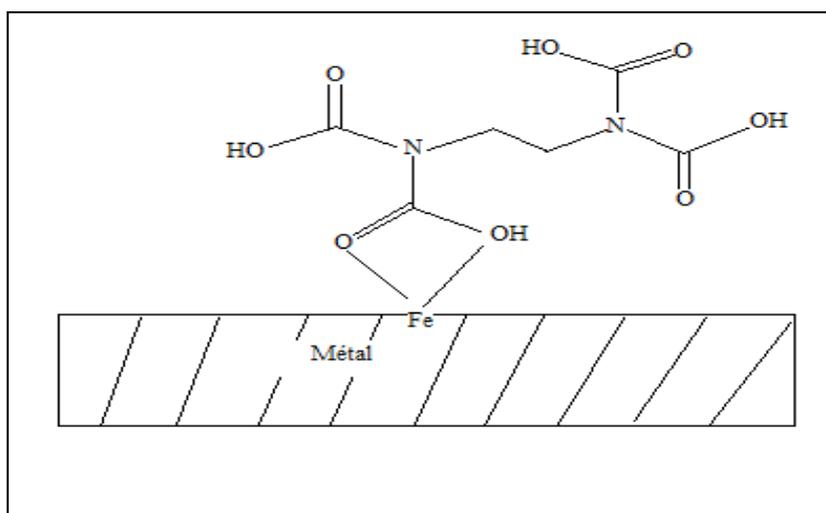


Fig. III.24. Interaction entre les groupes carboxylates dans l'EDTA avec le métal

III.4. Etude structurale

III.4.1. La morphologie

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (MEB).

La morphologie de surface des spécimens avant et après immersion dans une solution de NaCl non inhibée et inhibée a été étudiée au moyen de MEB sont montrées sur la figure III.25.

Fig. III.25.a. Montre une surface acier fraîchement polie, exempte de tout défaut perceptible à l'exception de quelques rayures de polissage.

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 2 h d'immersion à 26°C dans NaCl 0,6M seul (Fig. III. 25.b) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion par piqûre en absence de l'inhibiteur.

Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence d'inhibiteur EDTA, nous constatons sur les images de la surface de l'acier après 2h d'immersion en milieu NaCl 0,6M à 26°C en présence de 0,001M d'EDTA (Fig. III.25.C) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

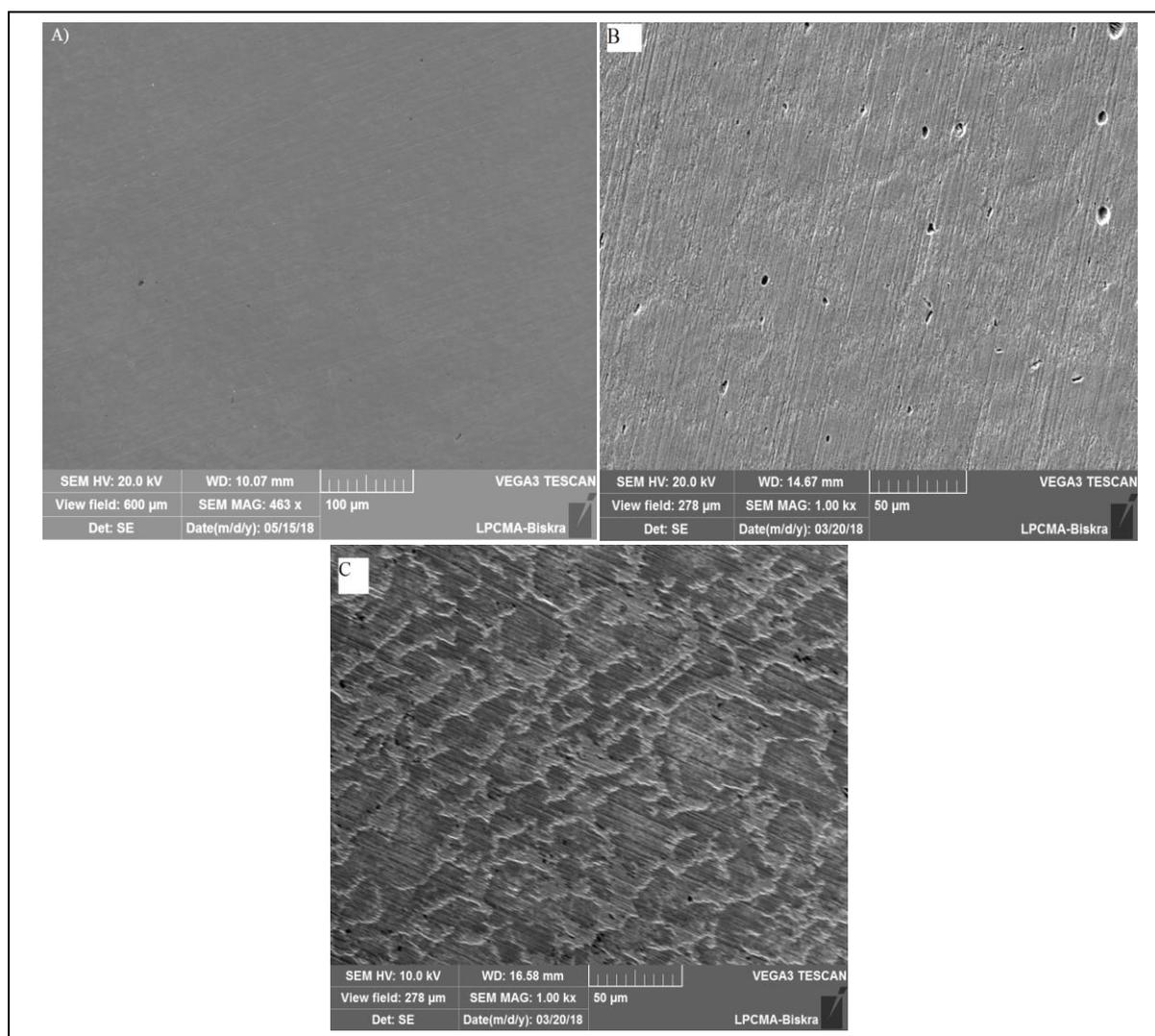


Fig.III. 25. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier C45 après 2h d'immersion dans (0,001M) NaCl : (A) blank (B) en absence d'inhibiteur, (C) en présence d'inhibiteur (EDTA).

III. 4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de l'électrode d'acier en absence et en présence de l'inhibiteur (EDTA) dans les milieux 0,6M NaCl a conduit aux résultats suivants :

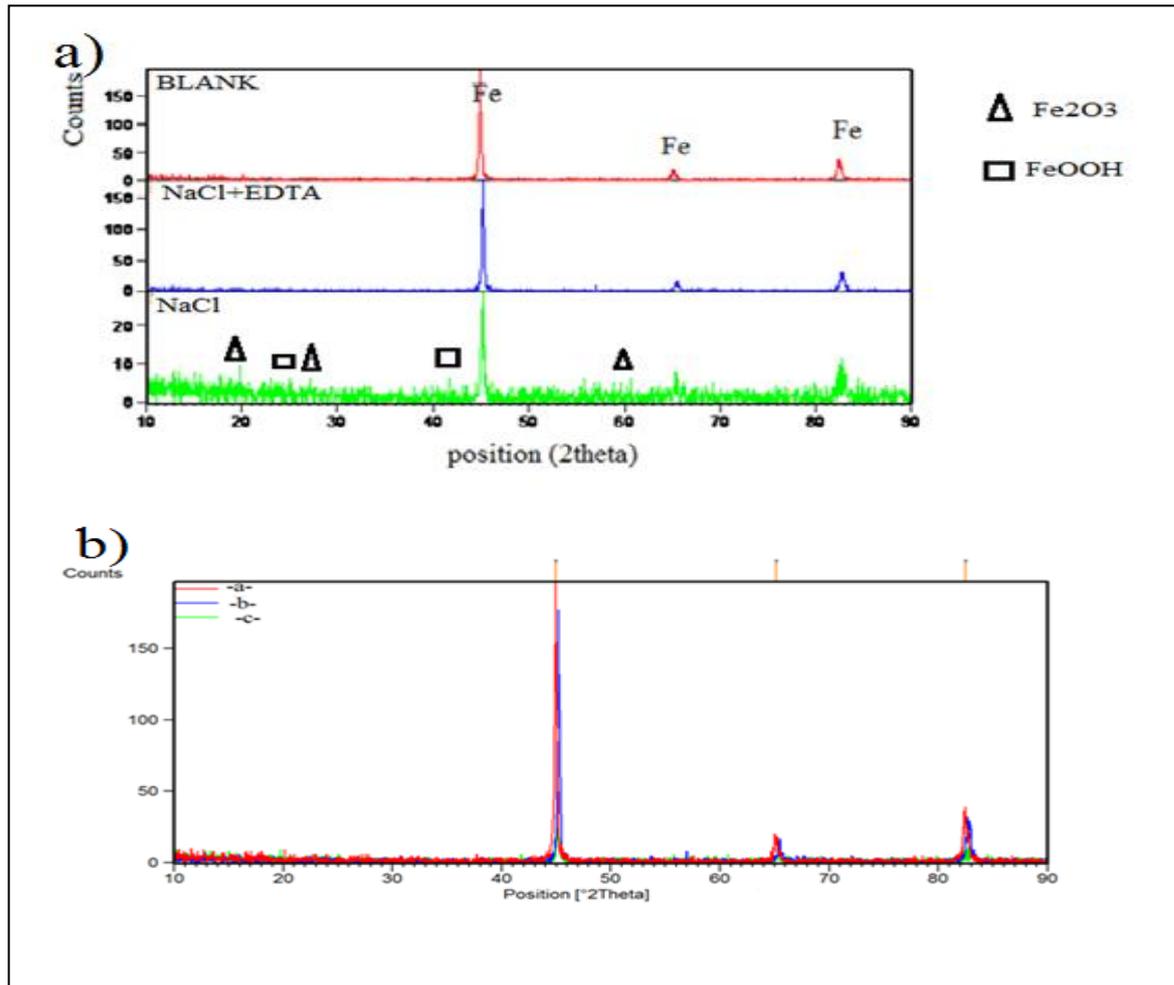


Fig. III.26.DRX de l'acier en milieu NaCl (2 h) sans et avec 0.001M d'EDTA

Les résultats montrent que:

- L'intensité des pics de Fer pour le milieu (NaCl) 0,6M sans inhibiteur diminue. La diminution de l'intensité des pics de Fer est due à la formation d'un produit de corrosion sur la surface de l'acier.

Les résultats montrent que les produits de corrosion se composent essentiellement d'hématite (Fe_2O_3) et l'oxyhydroxyde de fer III (FeOOH).

L'ajout de l'inhibiteur d'EDTA entraîne une augmentation de l'intensité des pics de Fer comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. c'est-à-dire, la résistance de corrosion augmente avec la formation d'une couche protectrice. Bon accord entre les tests électrochimiques et l'examen de la surface d'acier par le microscope électronique et les rayons X.

- [1] R. S. Chaudhary, S. Sharma, *Indian J. Chem. Technol.* 6, 202 (1999).
- [2] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44, 717 (2002).
- [3] H. Marmi, thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2017.
- [4] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 387–403.
- [5] M. Migahed, H. Mohamed, A. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 169–175.
- [6] X. Xie, E. Lin, Z. Tang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1018–1025.
- [7] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, *Corros. Sci.* 76 (2013) 206–218.
- [8] Ammar I.A., El Khorafi F.M., *Werkst. Korros.* 24 (1973).
- [9] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry* vol. 2, Plenum Press, New York (1977).
- [10] W. Durnie, R. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999).
- [11] Z. Tianpei, M. Guannan, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1937-1944.
- [12] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47, 2915 (2005).
- [13] K. J. Laidler, *Reaction kinetics*, Vol. 1, 1st Edn., Pergamon Press, New York (1963).
- [14] M. A. Hegazy, A. M. Hasan, M. M. Emar, M. F. Bakr A. H. Youssef, *Corrosion Science*, (2012). 65: p. 67-76.
- [15] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1060-1069.
- [16] H. BENTRAH, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.
- [17] M. Khenadeki Amine, thèse de magister, univercity de tlemcen, 2013.
- [18] A. Ali, G. Saeed, U. Rahman, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253–266.
- [19] H. Hamani, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1, 2015.
- [20] T. Tsuru, S. haruyama, *Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.)* 27, 573 (1978).
- [21] X. Li, D. Shuduan, F. H. M., *Corros. Sci.*, 51 (2009) 620-634.
- [22] R. Lopes-Sesenes, J. Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, G. Francisca Dominguez Patiño, Alberto Martinez- Villafañe, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2(2) (2012) 77-90.
- [23] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [24] S. K. Shukla, M.A. Quraishi, *Materials Chemistry and Physics* 120, 142–147, (2010)
- [25] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corrosion Science* 52, 2010, 282–285.
- [26] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [27] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, 47, 677 (1991).
- [28] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.
- [29] Ehteram A. Noor, Aisha H. Al-Moubaraki, *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 145–154.

- [30] M. Migahed, M. Hegazy, A. Al-Sabagh, *Corros. Sci.* 61 (2012) 10–18.
- [31] S. Pournazari, M. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corros. Sci.* 71 (2013) 20–31.
- [32] I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, *Corros. Sci.* 51 (2009) 276–282.
- [33] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3446 - 3452.
- [34] K. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
- [35] G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [36] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 73–76.
- [37] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76 (1988) 36.
- [38] S.A. Ali, A.M. El Shareef, R.F. Al-Ghandi, M.T. Saeed, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2659.
- [39] N. Soltani, M. Khayatkashani, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 46 – 62
- [40] Z. Zhen, L. Ning, W. Chun-Qing, L. De-Yu, Z. Yong-Ming, W. Gang, *international journal of hydrogenenergy*, 37(2012)13921 -13932.
- [41] A. Salhi, A. Bouyanzer, A. Chetouani, E. El Ouariachi, A. Zarrouk, B. Hammouti, J.M. Desjobert, J. Costa, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (5) (2017) pp. 1718-1728.
- [42] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363.
- [43] Hongwei Liu, Tingyue Gu, Yalin Lv, Muhammad Asif, Fuping Xiong, Guoan Zhang, Hongfang Liu, *Corrosion Science* 117 (2017) 24–34
- [44] M. Moradi, J. Duan, X. Du, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338–345.
- [45] Moses M. Solomon, Husnu Gerengi, Saviour A. Umoren, Nsikak B. Essien, Uduak B. Essien, Ertugrul Kaya, *Carbohydrate Polymers* 181 (2018) 43–55.
- [46] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6386–6394.
- [47] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 6462-6471.
- [48] A. Fekry, M. Ameer, *Inte. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 7641 -7651.
- [49] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4 (2013) 1986–1994.
- [50] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, vol.1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [51] D. E. Rusu, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies & G. J. Carac, *Optoelectron. Adv. Mater.* 12(6), (2010) 1372 – 1377.

- [52] A. Mohsen Al-Bonayan, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 5, Issue 4, April-2014
- [53] S. Ben Aoun, This journalis ©The Royal Society of Chemistry ,7 (2017) 36688–36696.
- [54] G.Yılmaz, G.Hapci, G. Orhan, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 709–720.
- [55] K.F. Khaled, N. Hackerman, Electrochem. Acta, 49 (2004) 485-495.
- [56] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J Rameau, New J. Chem., 26 (2002) 946.
- [57] M. FAUSTIN, Thèse Thèse de doctorat , Université des Antilles et de la Guyane,2013.
- [58] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, Corrosion Science, 50 (2008) 55.
- [59] H. Ma, T. Song, H. Sun et al, Thin Solid Films, 516 (2008) 1020.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le but principal de ce mémoire est d'étudier l'effet d'un produit chimique utilisé comme inhibiteur organique de corrosion de l'acier C45 dans un milieu 0,6M NaCl. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de « gravimétrie », en jouant sur la concentration, du temps d'immersion, et la température et en suite sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique), et par l'étude structurellement et le traitement de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons X, Ce produit a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, pas cher, disponible, facile à préparer en laboratoire.

Premièrement, Nous procédons d'une méthode de la masse perdue où nous avons étudié:

L'ETDA est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu agressif 0,6M NaCl, et cela même à très basse concentration. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et atteint une valeur limite (autour de 95% dès la concentration de 0,001M en inhibiteur.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 0,001M a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 7,7-55 °C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice, pour qui la température de 55°C semble être critique. En effet, pour une concentration de 0.001M, le pouvoir protecteur de 90,559871% à 7,7 °C n'est plus que de 32,119468 % à 55 °C.

Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules EDTA sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation et les valeurs élevées de l'entropie d'activation . La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules EDTA.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Temkin. Les valeurs négatives de la variation de

l'énergie libre (ΔG_{ads}) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption de l'EDTA, tandis que les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) suggèrent un processus de nature exothermique.

La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant ainsi qu'un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs dans le domaine cathodique. Et montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .

L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EDTA pour atteindre une valeur maximale de 94%.

Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les observations par microscopie à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier.

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface d'acier après 2 h d'immersion, en milieu non inhibé (NaCl seule) la diffraction des rayons X a montré qu'il y a une formation de produits de corrosion composés principalement d'hématite, magnétite et oxyhydroxyde de fer, en présence d'inhibiteur nous constatons que les pics des produits de corrosion elle a disparu.

Enfin, l'étude comparative des deux méthodes d'analyse (la gravimétrie et l'électrochimie) montre une très grande concordance des résultats ce qui confirme la complémentarité de ces deux méthodes.

Les données par les courbes de polarisation, les diagrammes d'impédance et microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que l'EDTA est un bon inhibiteur de corrosion.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution de 0,6 M NaCl par une formulation inhibitrice organique, a été effectué en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température a été examinée et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. Le MEB a permis la visualisation d'une couche adhérente et stable à la surface de l'acier.

Mots clés : Corrosion, EDTA, adsorption, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), couche adhérente et stable,

ملخص

يتناول هذا العمل تثبيط تآكل الفولاذ في محلول 0.6 M كلوريد الصوديوم بواسطة تركيبة مثبطة عضوية، وذلك بتطبيق التقنيات المختلفة الطريقة الوزنية (الكتلة الضائعة) ، منحنيات الاستقطاب ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) ، حيود الأشعة السينية و المجهر الماسح الإلكتروني.

تم إثبات تأثير تركيز المثبط ، زمن الغمر ودرجة الحرارة كما تم توضيح ادمصاص المثبط المدروس على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات المتساوية الحرارة المعينة مع حساب المقادير الدينامكية الموافقة .

سمح MEB التصور من طبقة ملتصقة ومستقرة على سطح الصلب.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، EDTA ، ادمصاص ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) ، طبقة ملتصقة ومستقرة.

Abstract

This work deals with the inhibition of corrosion of steel in a solution of 0.6 M NaCl by an organic inhibitory formulation, Was carried out using different techniques: gravimetry, polarization curves , electrochemical impedance spectroscopy (SIE) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with the EDX. The influence of concentration, immersion time and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface wase highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters. The SEM allowed the visualization of an adherent and stable layer on the surface of the steel.

Key words: Corrosion, EDTA, adsorption, electrochemical impedance spectroscopy (SIE) ,adherent and stable layer.