

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOuat



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière : *Chimie*

Option : *molécule et matériaux inorganique*

Présenté par :

KOUIDRI Halla

THEME

Synthèse et caractérisation de quelques complexes du zinc. Etude de leur comportement vis-à-vis de la corrosion d'un acier dans un milieu corrosif.

Président	Mr FERHAT Mahmoud	MCB
Examineur	Mr DOULACHE. Merzag	MAA
Examinatrice	M ^{me} MOUATTAH Dalila	MAA
Encadreur	Mr SAIDAT. Bou Bakeur	MCA
Co-encadreur	Mr HAMDI. Ahmed	MAA

Promotion 2015/2016

Remerciement :

Cette étude, est réalisée par collaboration avec le professeur B. SAAIDAT du laboratoire physique et chimie des matériaux de l'université Ammar Téliidji- LAGHOUAT, sous la direction de Monsieur SAIDAT .Boubakeur

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur A.HAMDI pour sa disponibilité, ses orientations.

Je remercie également le membre de jury : Mr. M. FARHAT ; Mr : M. DOULLACHE et Mademoiselle D. MOUATTAH pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Je voudrais remercier également Monsieur Dr. ARAR. Rabie, et tous les membres d'administration. Veuillez trouver ici l'expression de notre gratitude pour nous avoir accueillis au sein de département de science de matière durant de notre formation. Soyez assuré de notre profond respect et de notre vive reconnaissance.

En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

Je ne peux oublier mes parents qui ont tout fait pour moi pour que ce travail soit achevé avec succès .Qu'ils soient gracieusement et sincèrement remerciés pour leur dévouements.

Sommaire :

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction général.....	4
Chapitre I : Etude bibliographique	
I- Introduction	6
II- Définition	6
II-1- Corrosion chimique.....	6
II-2- Corrosion électrochimique.....	7
III- Différents types de corrosion.....	7
IV- Le milieu corrosif.....	8
V- La corrosion de l'acier.....	9
IV-1- Définition.....	9
IV-2- Corrosion de l'acier.....	9
IV-3- Thermodynamique de la passivation de l'acier.....	10
VI- Lutte contre la corrosion par les inhibiteurs.....	11
VI-1- Définition.....	11
VI-2- Propriétés	11
VI-3- Efficacité	11
VI-4- Classification des inhibiteurs.....	12
VI-4-1- Classement selon la formulation des produits.....	13
VI-4-2- Classement selon la réaction partielle	14
VI-4-3- Classement selon le mécanisme réactionnel.....	15
VI-4-4- Classement selon leur domaine d'application.....	17
VII- Conclusion.....	17
Bibliographie	

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des inhibiteurs

I-	Introduction	20
II-	Complexe organométallique.....	20
II-1-	L'urée.....	20
II-1-1-	Définition.....	20
II-1-2-	Propriétés.....	21
II-2-	Thiourée.....	21
II-2-1-	Définition.....	21
II-2-2-	Propriétés.....	21
III-	Synthèse chimique des inhibiteurs de corrosion.....	22
III-1-	Synthèse de ZnI_2 -Thiourée.....	22
III-2-	Synthèse de ZnI_2 -Urée.....	22
III-3-	Synthèse de $ZnCl_2$ -Thiourée.....	23
III-4-	Synthèse de $ZnCl_2$ -Urée.....	23
IV-	Caractérisation des produits synthétisés par IR et DRX.....	24
IV-1-	Spectroscopie infrarouge IR.....	24
IV-1-1-	La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier FTIR.....	24
IV-2-	Diffraction des rayons X.....	25
V-	Caractérisation des produits.....	25
V-1-	Caractérisation de ZnI_2 -Thiourée.....	25
V-2-	Caractérisation de ZnI_2 -Urée.....	27
V-3-	Caractérisation de $ZnCl_2$ -Thiourée.....	28
V-4-	Caractérisation de $ZnCl_2$ -Urée.....	30
VI-	Conclusion	31

Bibliographie

Chapitre III : Etude de l'inhibition

I-	Introduction.....	33
II-	Matériels et méthodes	33
II-1-	Appareillages.....	33
II-2-	Méthodes électrochimiques.....	34
II-3-	Conditions électrochimiques.....	37

III-	Résultats expérimentaux et discussions.....	38
III-1-	Système de ZnI_2 -Urée	38
III-2-	Système de ZnI_2 -Thiourée.....	40
III-3-	Système de $ZnCl_2$ -Urée.....	41
III-4-	Système de $ZnCl_2$ -Thiourée.....	43
IV-	Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs utilisés...	44
V-	Conclusion.....	45
Bibliographie		
Conclusion générale.....		47
Annexe		

Liste des figures :

Figure I-1 :	Diagramme de POURBAIX simplifié du fer. (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L).....	10
Figure I-2 :	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	15
Figure I-3 :	Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte.....	15
Figure V-1-1 :	Spectre FTIR de ZnI_2 -Thiourée.....	25
Figure V-1-2 :	Diffractogramme de ZnI_2 -Thiourée.....	26
Figure V-2-1 :	Spectre FTIR de ZnI_2 -Urée.....	27
Figure V-2-2 :	Diffractogramme de ZnI_2 -Urée.....	28
Figure V-3-1 :	Spectre FTIR de ZnCl_2 -Thiourée.....	28
Figure V-3-2 :	Diffractogramme de ZnCl_2 -Thiourée.....	29
Figure V-4-1 :	Spectre FTIR de ZnCl_2 -Urée.....	30
Figure V-4-2 :	Diffractogramme de ZnCl_2 -Urée.....	31
Figure I :	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.....	35
Figure II :	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	36
Figure III-1 :	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du ZnI_2 -Urée à différentes concentrations.....	38
Figure III-2 :	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du Zn I_2 -Thiourée à différentes concentrations.....	40
Figure III-3 :	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du Zn Cl_2 -Urée à différentes concentrations.....	41

Figure III-4 :	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du Zn Cl ₂ -Thiourée à différentes concentrations.....	43
Figure IV :	Efficacités inhibitrices calculées à partir des densités de courant pour les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N).....	44

Liste des tableaux :

Tableau 1 :	Les différents types de la corrosion.....	8
Tableau II-1 :	Quelques propriétés chimiques de l'Urée.....	21
Tableau II-2 :	Quelques propriétés chimiques du Thiourée.....	22
Tableau V-1 :	Les bandes caractéristiques de ZnI ₂ -Thiourée.....	26
Tableau V-2 :	Les bandes caractéristiques de ZnI ₂ -Urée.....	27
Tableau V-3 :	Les bandes caractéristiques de ZnCl ₂ -Thiourée.....	29
Tableau V-4 :	Les bandes caractéristiques de ZnCl ₂ -Urée.....	30
Tableau1 :	composition chimique de l'acier X70.....	37
Tableau III-1 :	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn I ₂ -Urée à différentes concentrations.....	39
Tableau III-2 :	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn I ₂ -Thiourée à différentes concentrations.....	41
Tableau III-3 :	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn Cl ₂ -Urée à différentes concentrations.....	42
Tableau III-4 :	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn Cl ₂ -Thiourée à différentes concentrations...	44

Liste des abréviations et symbole :

IR	Infrarouge
DRX	Diffraction des rayons X
g	Gramme
°C	Degré Césiciuse
Cal	Caleuré
cm	Centimètre
min	Minutes
m	Mètre
A	Ampère
K	Kelvin
J	Joule
ppm	Partie par million

INTRODUCTION

Introduction général :

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule (mère) possédant une certaine efficacité. Il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Les premiers inhibiteurs utilisés s'étaient les chromates, nitrites, phosphates, les amines, mercaptan sulfites et très récemment les thiol-thiones et thiocyanates métalliques.

C'est dans cette optique que se situent certains travaux menés au sein de l'équipe corrosion et protection des matériaux au laboratoire physicochimie des matériaux. Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion des aciers par de nouveaux composés chimiques bâtis autour de l'hétérochimie des atomes de soufre et d'azote.

Dans ce travail, nous nous proposons de préparer et caractériser de nouvelles molécules organométalliques telles que de complexes du zinc par la chimie douce, et d'examiner leur efficacité inhibitrice de la corrosion des ouvrages métalliques.

- Le premier chapitre présente une étude générale sur la corrosion, puis une mise au point bibliographique spécifique aux inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier au carbone.
- Le deuxième chapitre présente la synthèse de nouveaux complexe organométallique et leur caractérisation par la diffraction des rayons X et infrarouge.
- Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux et les discussions.

CHAPITRE -I

Etude Bibliographie

I- Introduction :

Les métaux et alliages se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses, mais ils possèdent des inconvénients dus à leur instabilité au contact de certains milieux, qui conduisent à la diminution de leur résistance à la corrosion.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique.

Ce chapitre présente une étude générale des notions de base sur la corrosion ainsi que la protection contre celle-ci par les inhibiteurs.

II- Définition :

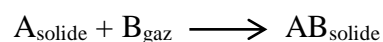
La corrosion est souvent définie comme la dégradation d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal. [1]

Le phénomène de corrosion peut se faire suivant plusieurs voies et parmi lesquelles on peut citer : [2]

- Corrosion chimique (sèche)
- Corrosion électrochimique (humide)

II-1- Corrosion chimique : [2]

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse (par ex : l'atmosphère). Pour une telle corrosion le processus d'oxydoréduction s'effectue dans le domaine atomique sans présence d'électrolyte; cela signifie qu'il n'y a pas d'intervention de passage de courant électrique et la réaction qui se produit est de la forme suivante :

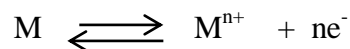


II-2- Corrosion électrochimique: [2]

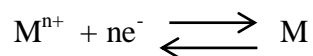
Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif.

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

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



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



III- Différents types de corrosion: [3]

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles cinq types principaux ont été identifiés (*Tableau 1*).

Types	Caractéristiques	Exemples
<i>Uniforme</i>	Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante.	Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique.
<i>Localisée</i>	Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble.	Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion intergranulaire.
<i>Corrosion par piqûres</i>	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation	Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl^- .
<i>Dissolution sélective</i>	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage	Dézincification des laitons (Cu-Zn).
<i>Corrosion sous contrainte</i>	Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique	Corrosion-Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue

Tableau 1 : Les différents types de la corrosion.

IV- Le milieu agressif :

L'acide chlorhydrique HCl est une matière corrosive, liquide toxique, dangereux qui réagit avec la plupart des métaux pour former du gaz d'hydrogène explosif et provoque des brûlures graves, une irritation des yeux et des muqueuses. Elle est faite par absorption du chlorure d'hydrogène dans l'eau. L'acide pur est produit par le chlore et combustion de l'hydrogène [4].

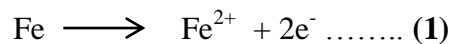
V- La corrosion de l'acier :

V-1- Définition :

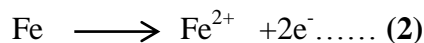
L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (entre 0,02 et 2% en masse [PHI 02]). La corrosion de l'acier désigne communément l'oxydation du fer métallique au degré 0 d'oxydation par l'environnement. Les oxydants de l'environnement sont entre autre le dioxygène de l'air, l'eau et d'autres acides présents selon le degré de pollution. [5]

V-2- Corrosion de l'acier :

La réaction de corrosion de base est une oxydation du fer, c'est-à-dire une perte d'électrons.



La présence de l'eau aérée décompose cette réaction en deux réactions partielles : la réaction anodique (2) et la réaction cathodique (3), qui ont eu lieu instantanément sur des sites adjacents en formant des cellules électriques séparées (régions cathodiques et anodiques) [5]



La réaction successive (4) qui a eu lieu est une oxydation du fer bivalent (Fe^{+2}) en fer trivalent (Fe^{+3}).



Généralement, les surfaces métalliques ne sont pas homogènes et elles se composent de cristaux orientés différemment, ce qui donne des régions avec différents potentiels de corrosion conduisant à une polarisation. Ces domaines forment le point de départ pour les réactions partielles anodiques et cathodiques. [7]

V-3- Thermodynamique de la passivation de l'acier : [8]

Le diagramme d'équilibre potentiel-pH de POURBAIX (E-pH) du fer représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de NERNST (Eq. 5). La **Figure 1** montre un exemple du diagramme E-pH pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standards ($T = 25\text{ °C}$, et $P = 1\text{ atm}$).

$$E = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}} \dots (5)$$

Avec :

E_0 : Le potentiel normal du métal qui correspond au cas où l'activité $a_{M^{Z+}}$ des ions du métal dans la solution est égale à 1,

R : La constante des gaz parfaits,

F : Le nombre de Faraday (96500 C/mol),

T : La température absolue en Kelvin,

Z : Le nombre d'électrons échangés.

a: $\frac{[OX]}{[Red]}$

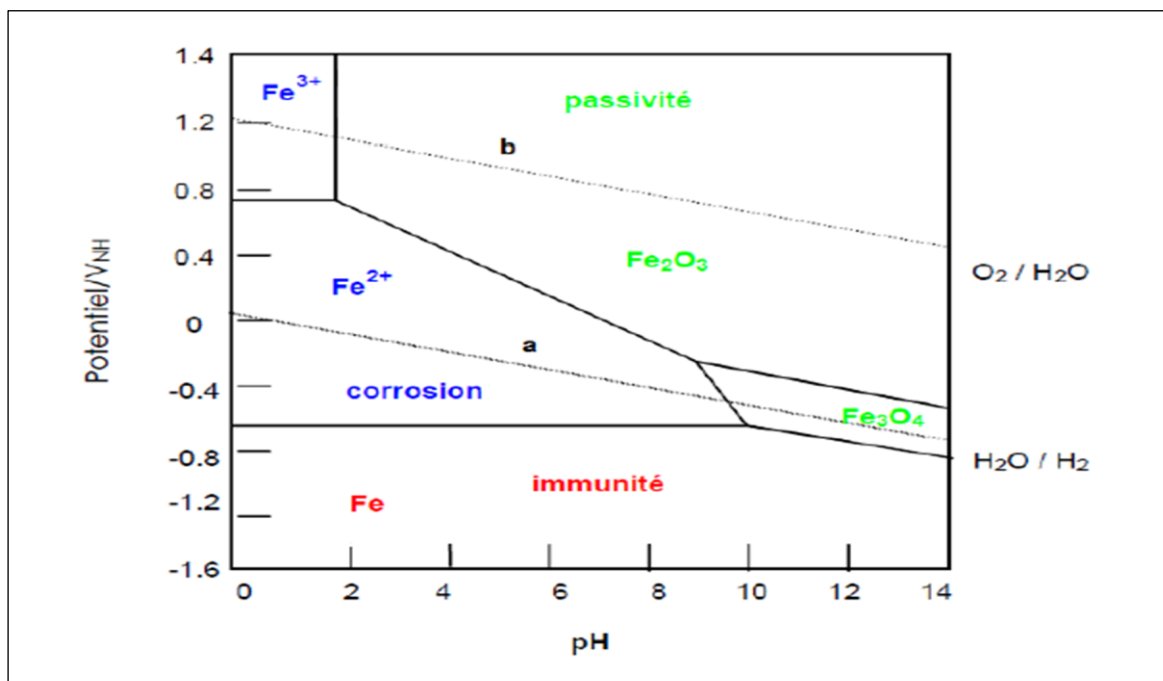


Figure I-1: Diagramme de POURBAIX simplifié du fer. (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}\text{ mol/L}$). [8]

VI- Lutte contre la corrosion par les inhibiteurs:

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (**inhibiteur de corrosion**).

VI-1- Définition:

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. [9]

V-2- Propriétés :

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. [10]

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non-toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables et enfin un inhibiteur doit être peu onéreux. [11] [12]

VI-3- Efficacité :

L'efficacité de l'inhibiteur peut être mesurée par l'équation suivante:

$$E\% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} Représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. [13]

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : [13]

A l'échelle macroscopique :

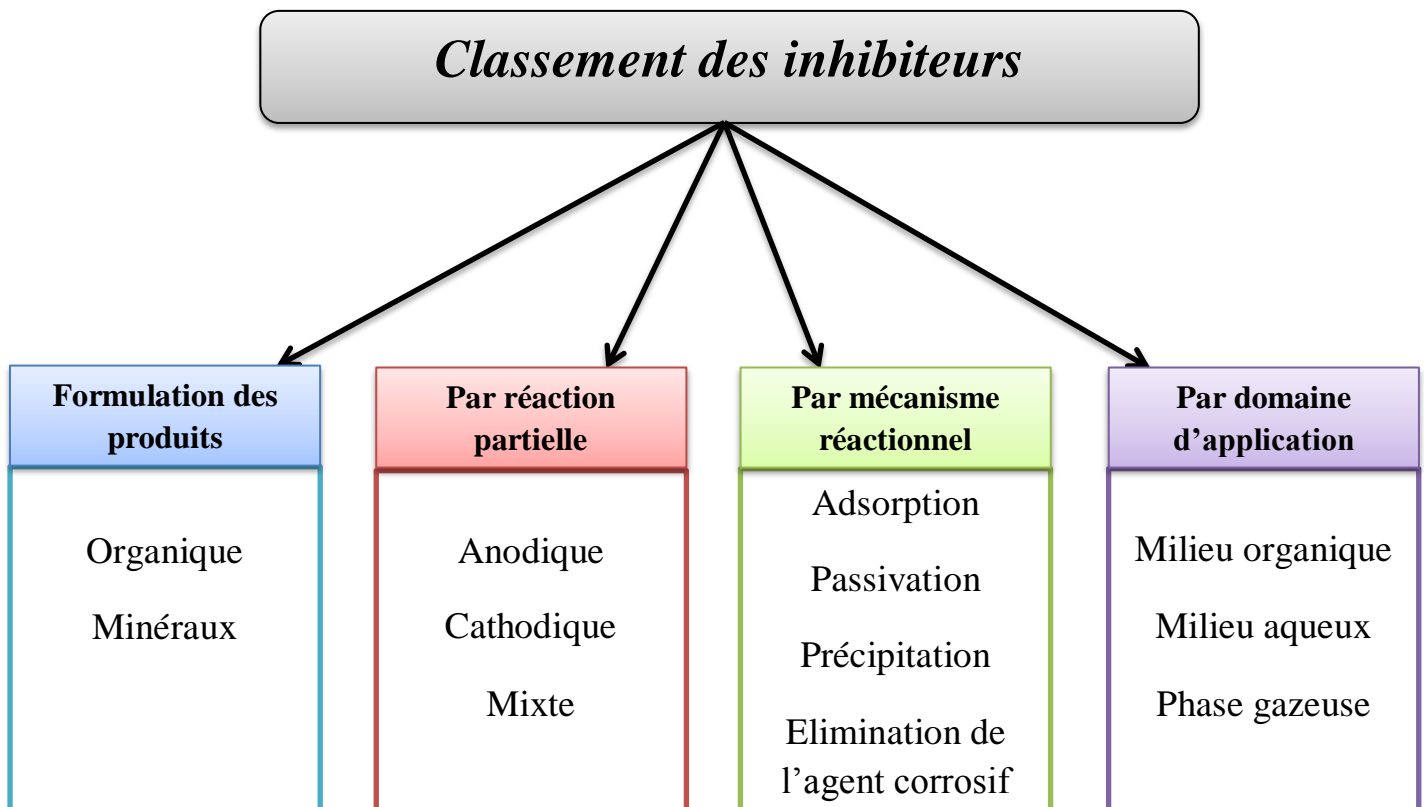
- La vitesse d'écoulement.
- La chimie de la solution.
- La température et la pression.

A l'échelle moléculaire :

- Nombre de sites d'adsorption.
- La densité de charge de l'inhibiteur.
- La taille des molécules inhibitrices.
- Le mode d'interaction avec la surface du métal.
- La structure électronique des molécules.

VI-4- Classification des inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :



VI-4-1-Classement selon la formulation des produits :

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

➤ Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. [14]

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. [15]

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

- Amine (-NH₂),
- Mercapto (-SH),
- Hydroxyle (-OH),
- Carboxyle (-COOH). [15]

L'action inhibitrice de ces composés est attribuée à leurs interactions avec la surface métallique par adsorption. Il a été montré que certaines molécules contenant à la fois de l'azote et des atomes de soufre dans leur structure fournissent une meilleure efficacité d'inhibition par rapport à différents inhibiteurs organiques ne contenant que le soufre ou l'azote [16].

➤ Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH⁻). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ... [17]

VI-4-2- Classement selon la réaction partielle :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [18].

➤ **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. [5]

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. [5]

➤ **Les Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. [5]

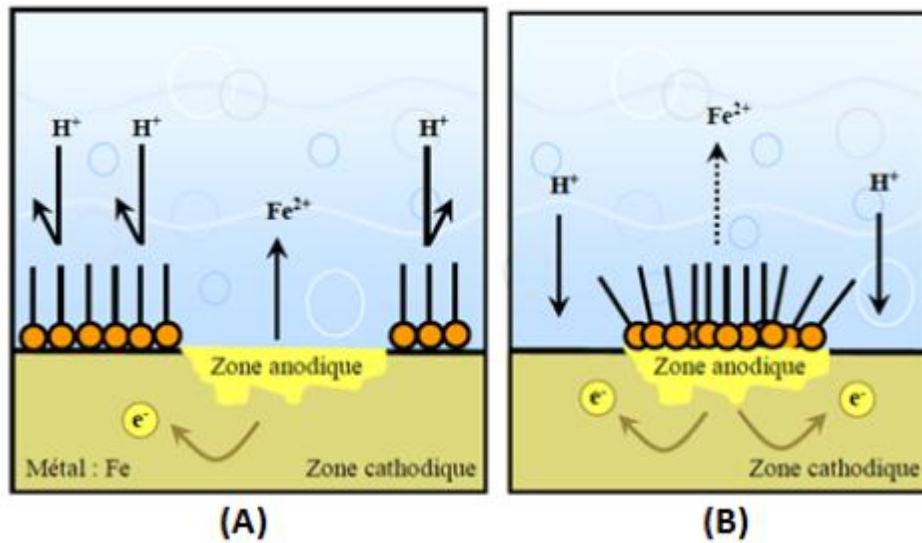


Figure 2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. [18]

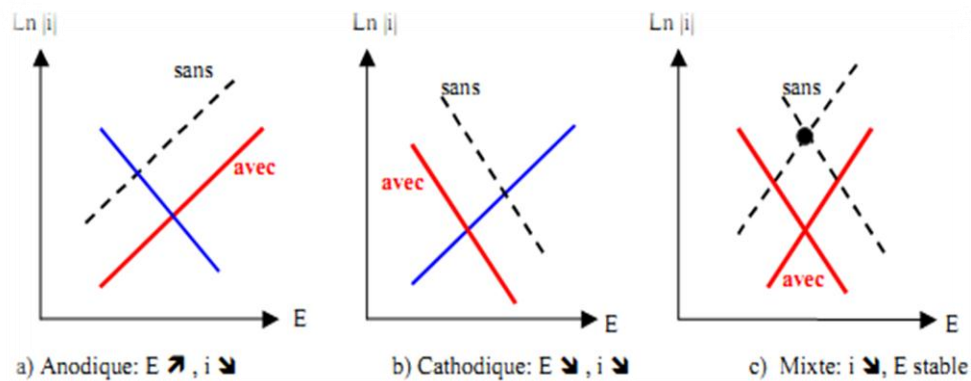


Figure 3: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte.

V-I-3- Classement selon le mécanisme réactionnel :

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

➤ **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. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons. [14]

➤ **Passivation :**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. [5]

➤ **Précipitation:**

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc. [19]

➤ **Elimination de l'agent corrosif :**

L'inhibition par élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion. [5]

VI-4-4- Classement selon leur domaine d'application:

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

➤ **Milieu organique :**

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. [20]

➤ **Milieu aqueux :**

En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. [20]

➤ **Phases gazeuse :**

Les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. [21]

VI- Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

Bibliographie :

- [1] : Dictionnaire de l'Académie Française (9e édition) ,1^{er} tome,éditions Fayard, Paris,1994.
- [2] : TURGOOSE S. (1988). Chemical inhibitors for corrosion control, the royal society of chemistry industrial division, p.107.
- [3] : UHLIG. H.H; Corrosion and Corrosion Control; Wiley, New York. (1971).
- [4]: Handbook of Corrosion Data. ASM International, 1997.
- [5] : LANDOLT. D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne, 1997.
- [6] : UHLING H.H. (1973). TRIADIS D., STERN M. (1955). J. Electrochem. Soc. 102, p.59.
- [7] : NATHAN C.C. (1973). Corrosion inhibitors, Nace Publ., p.34.
- [8] : POURBAIX. M, « Atlas d'équilibres électrochimiques », Gauthiers-Villars & Cie. Paris. 1963.
- [9] : NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.
- [10] : BOMMERSBASH.P, «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par technique électrochimique», INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15-24.
- [11] : WAYNE.W.F, SONALD.G.H , « Green inhibitors –development and applications for aqueous systems », Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX, 2004.
- [12] : GOUGH.M.L, « Developments in high performance environmentally friendly corrosion inhibitors for the oil field», Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [13] : LAFONT. M.C, PEBERE. N, MORAN. F et BLERIOT. P, Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des produits dérivés de phosphonates en association avec des sels de zinc. Journal of Water Science, vol. 6, n° 1, 1993, p. 97-112.
- [14] : FIAUD. C, LEMAITRE. C, PEBERE. N, Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, (2002) 245.

-
- [15] : ZELINSKI. A, RENAUD, PUIGGALI. E et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, vol 53, pp.491-498, 1995
- [16] : BOSTAN. R, VARVARA. S, Găină. L and MUREȘAN. L.M, “Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution,” Corros. Sci., vol. 63, pp. 275–286, Oct. 2012.
- [17] : ROZENFELD. I. L, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981.) (C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [18] : SCHASCHL. E, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [19] : BRADFORD.S, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.)
- [20] : BENARD. J, MICHEL. A, PHILIBERT. J, TALBOT. J, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [21] : LANDOLT. D, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Ed, Alden Press, Oxford, (1993) p.488.

CHAPITRE -II

Synthèse et caractérisation des inhibiteurs

I- Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter la Synthèse de nouveaux complexes organométalliques du zinc, Caractérisation et description structurale de ces complexes par diffraction des rayons X sur poudre et infrarouge IR.

II- Complexe organométallique :

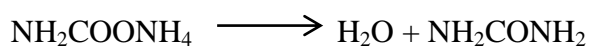
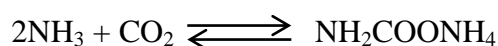
Un complexe organométallique est un édifice polyatomique constitué d'un cation central (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci. [1]


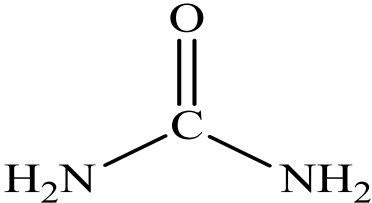
II-1- L'Urée :

II-1-1- Définition :

L'Urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) est un produit solide en forme de perles ou de grains; sa caractéristique principale est de l'azote (N) sous la forme d'un amide (NH_2) [2]. Il est classé comme un composé non toxique. [3]

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) en deux réactions : [4]




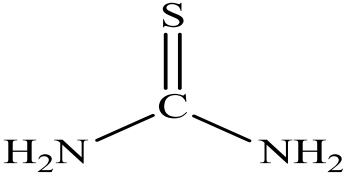
	
Urée	Structure moléculaire d'urée

II-1-2- Propriétés :

Masse moléculaire	60.05 Kg/mol
Humidité relative	60%
Teneur maximale en azote	46.6%
Densité	1.335 g/cm³
Température de fusion	60 Cal/gm
Point de fusion	133°C

Tableau II-1 : *Quelques propriétés chimiques d'Urée.***II-2- Thiourée :****II-2-1- Définition :**

Thiourée (CH₄N₂S) est un composé organique fonctionnel similaire à l'urée, à l'exception que l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre. Thiourée, ayant une large gamme d'applications. Ainsi, qu'elle est un réactif polyvalent dans la synthèse organique. [5]

	
Thiourée	Structure moléculaire de Thiourée

II-2-2- Propriétés :

Thiourée est un solide cristallin blanc, soluble dans l'eau (137 g / litre à 20 ° C), soluble dans le solvant polaire protéique et de solvants organiques aprotiques et insoluble dans les solvants non polaires. [6]

Masse moléculaire	76.12
Point de fusion	182 °C
Densité	1.4 g/cm³

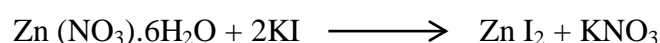
Tableau II-2 : *Quelques propriétés chimique du Thiourée.*

III- Synthèse chimique des inhibiteurs de corrosion :

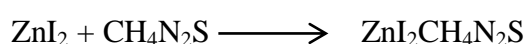
II-1- Synthèse de Zn I₂ -Thiourée :

Dans un bécher de 100 ml, on introduit 3.7g (5×10^{-3} mol) de Nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans le Méthanol (CH_3OH).

Dans un autre bécher de 100 ml, on introduit 0.83g (10^{-3} mol) d'iodure de potassium (KI) dissoute dans le méthanol (CH_3OH). On lui ajouté dans le bécher précédent.



Après 30 min le produit filtré et on ajoute 0.9g de Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) et on laisse évaporer lentement à la température ambiante.

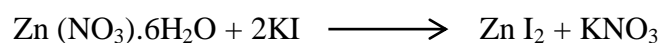


Après 08 jours on obtient des cristaux de couleur blanc.

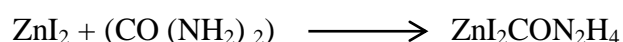
II-2- Synthèse de Zn I₂ - Urée :

Dans un bécher de 100 ml, on introduit 3.7g (5×10^{-3} mol) de Nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans le Méthanol (CH_3OH).

Dans un autre bécher de 100 ml, on introduit 0.83g (10^{-3} mol) d'iodure de potassium (KI) dissoute dans le méthanol (CH_3OH). On lui ajouté dans le bécher précédent.



Après 30 min le produit filtré et on ajoute 0.6g (10^{-3} mol) d'Urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) et on laisse évaporer lentement à la température ambiante.

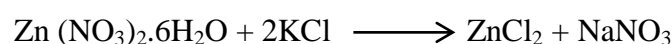


Après 13 jours on obtient des cristaux de couleur blanc.

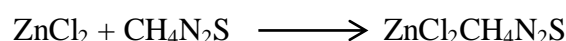
II-3- Synthèse de ZnCl_2 -Thiourée :

Dans un bécher de 100 ml, on introduit 3.7g (5×10^{-3} mol) de Nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans le Méthanol (CH_3OH).

Dans un autre bécher de 100 ml, on introduit 5.04g (10^{-3} mol) de Chlorure de Potassium (KCl) dissoute dans le méthanol (CH_3OH). On lui ajouté dans le bécher précédent.



Après 30 min le produit filtré et on ajoute 0.9g de Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) et on laisse évaporer lentement à la température ambiante.

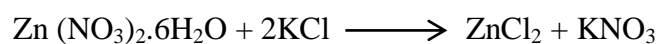


Après 30 jours on obtient des cristaux de couleur blanc.

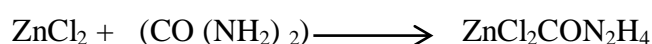
II-4- Synthèse de ZnCl_2 -Urée :

Dans un bécher de 100 ml, on introduit 3.7g (5×10^{-3} mol) de Nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans le Méthanol (CH_3OH).

Dans un autre bécher de 100 ml, on introduit 5.04g (10^{-3} mol) de Chlorure de Potassium (KCl) dissoute dans le méthanol (CH_3OH). On lui ajouté dans le bécher précédent.



Après 30 min le produit filtré et on ajoute 0.6g (10^{-3} mol) d'Urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) et on laisse évaporer lentement à la température ambiante.



Après 30 jours on obtient des cristaux de couleur blanc.

IV- Caractérisation des produits synthétisés par IR et DRX:

IV-1- Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateur dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [7].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [8] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

IV-1-1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le développement de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) au début des années 70 a permis d'améliorer considérablement la détection des espèces traces atmosphérique. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux premiers spectromètres infrarouges, les spectromètres dispersifs (balayage du spectre longueur d'onde par longueur d'onde). D'une part à temps d'échantillonnage T égal le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur qu'avec spectromètre dispersif. La FTIR permet de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et pratiquement sans perte de sensibilité. De plus, les spectres obtenus par FTIR sont extrêmement précis en longueurs d'onde. Expérimentalement, cette méthode offre une sensibilité élevée de détection, une excellente sélectivité, une grande rapidité d'acquisition et une possibilité d'analyser des mélanges gazeux complexes (jusqu'à plusieurs dizaines de composants) [9].

IV-2- Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la matière. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite **loi de**

Bragg

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \dots\dots\dots (2)$$

Où

λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin [10].

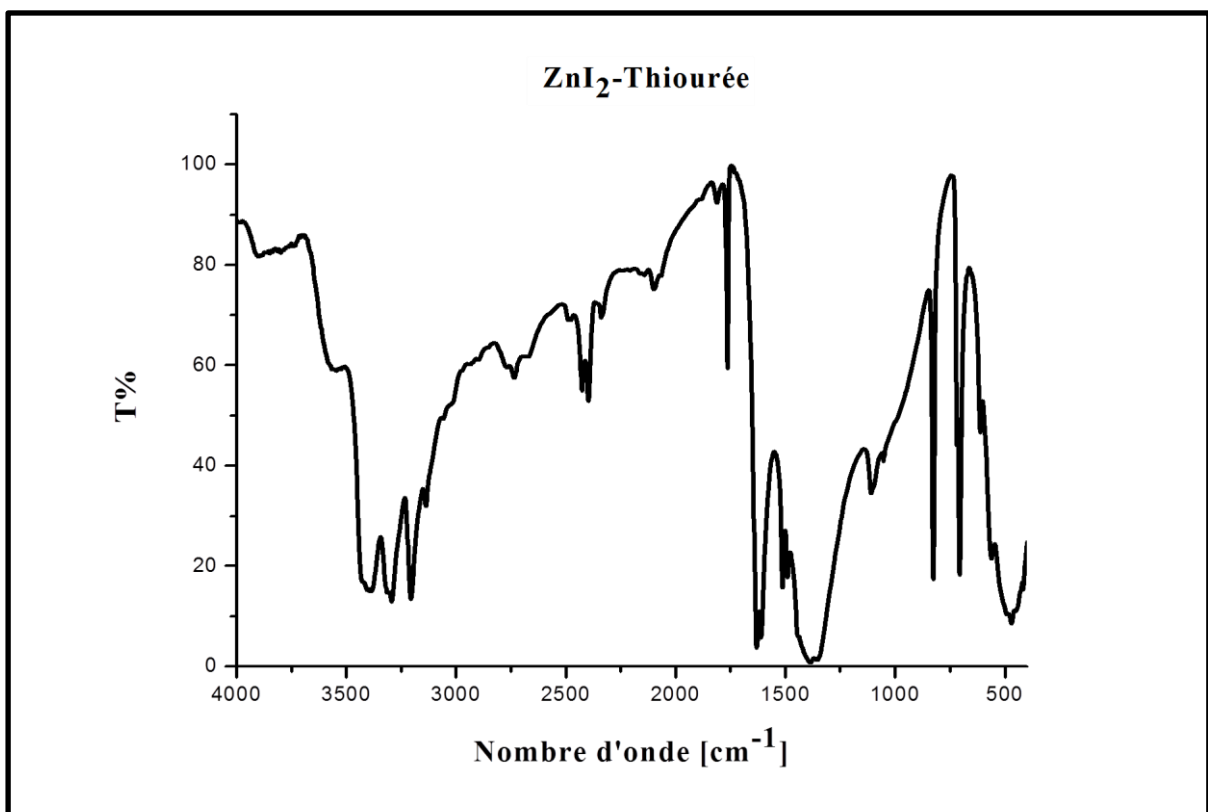
V- Caractérisation des produits :**V-1- Caractérisation de ZnI_2 -Thiourée :****➤ Infrarouge IR :**

Figure V-1-1: Spectre FTIR de ZnI_2 -Thiourée.

La figure V-1-1 présente le spectre FTIR de ZnI_2 -Thiourée dans le domaine d'adsorption 4000 à 400 cm^{-1} en fonction de transmittance. Le tableau ci-dessous représente tous les bandes caractéristiques de ce composé.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Intensité	Groupe
3200-3500	Moyen	N-H
2400	Faible	C-H
1800	Intense	C=O

Tableau V-1: Les bandes caractéristique de ZnI_2 -Thiourée en IR.

➤ **Diffraction des rayons X :**

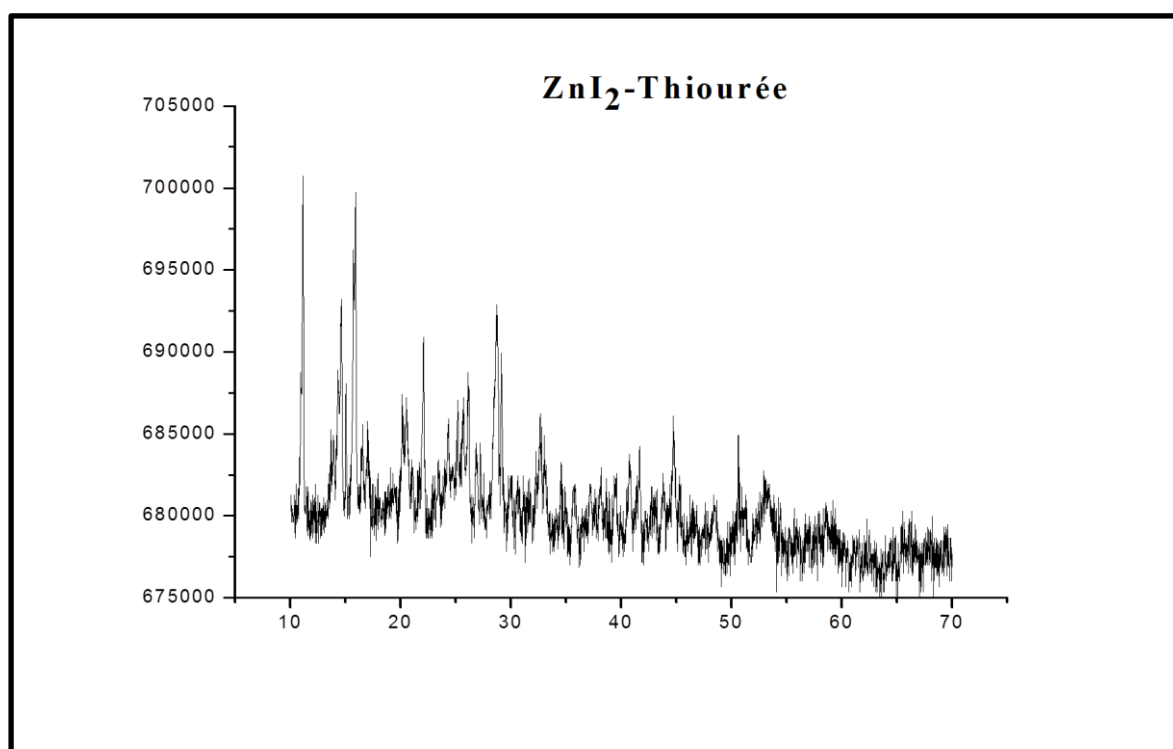


Figure V-1-2: Diffractogramme de ZnI_2 -Thiourée.

La figure V-1-2 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du filtrat obtenu a été enregistré sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert PRO. Il montre que ce composé est cristallisé.

V-2- Caractérisation de ZnI_2 -Urée :

➤ Infrarouge IR :

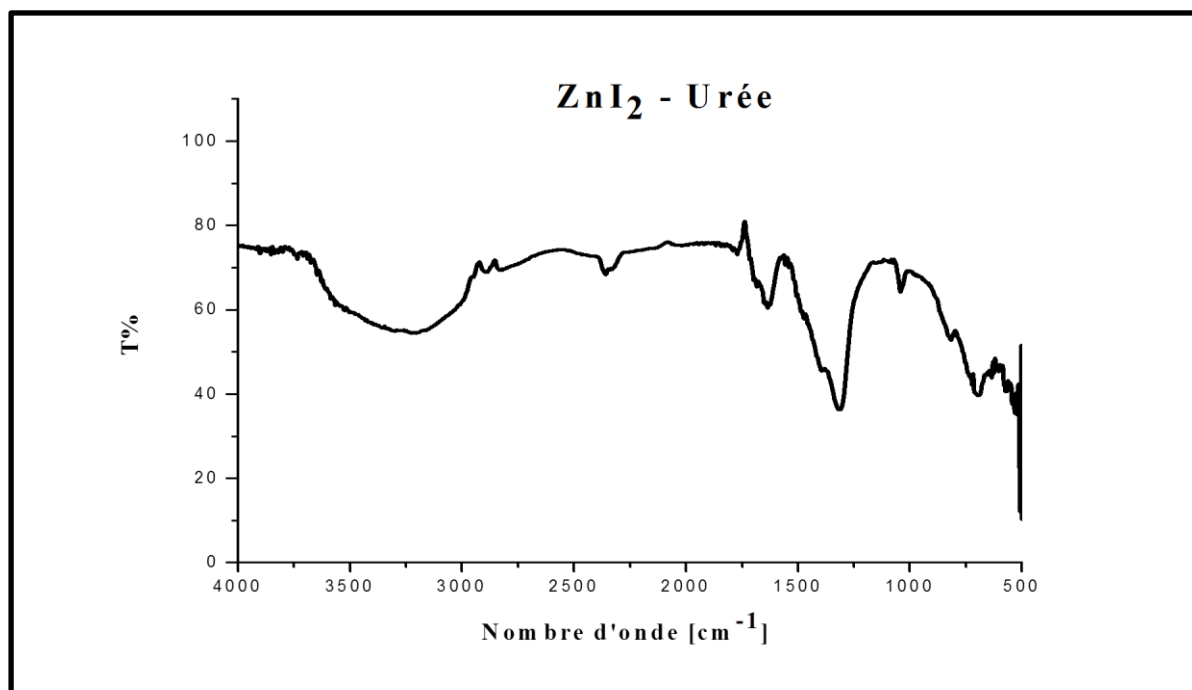


Figure V-2-1: Spectre FTIR de ZnI_2 – Urée.

La figure V-2 représente le spectre FTIR de ZnI_2 -Urée dans le domaine d'adsorption 4000 à 400 cm^{-1} en fonction de la transmittance. Le tableau ci-dessous représente tous les bandes caractéristiques de ce composé.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Intensité	Groupement
3000-3600	Moyen	O-H
1600	Faible	C=O
1300	Intense	N-H

Tableau V-2 : Les bandes caractéristiques de ZnI_2 -Urée.

➤ **Diffraction des rayons X :**

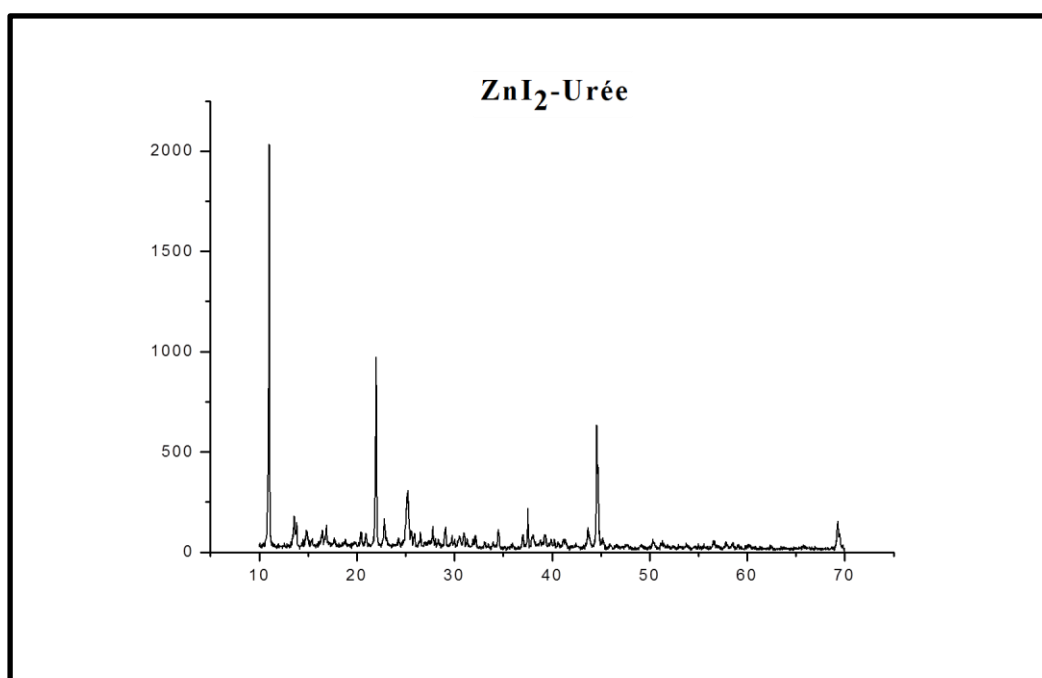


Figure V-2-2 : *Diffractogramme de ZnI₂-Urée.*

La figure V-2-2 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du filtrat obtenu. Il a été enregistré sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert PRO. Il montre un composé cristallisé.

V-3- Caractérisation de Zn Cl₂ -Thiourée :

➤ **Infrarouge IR :**

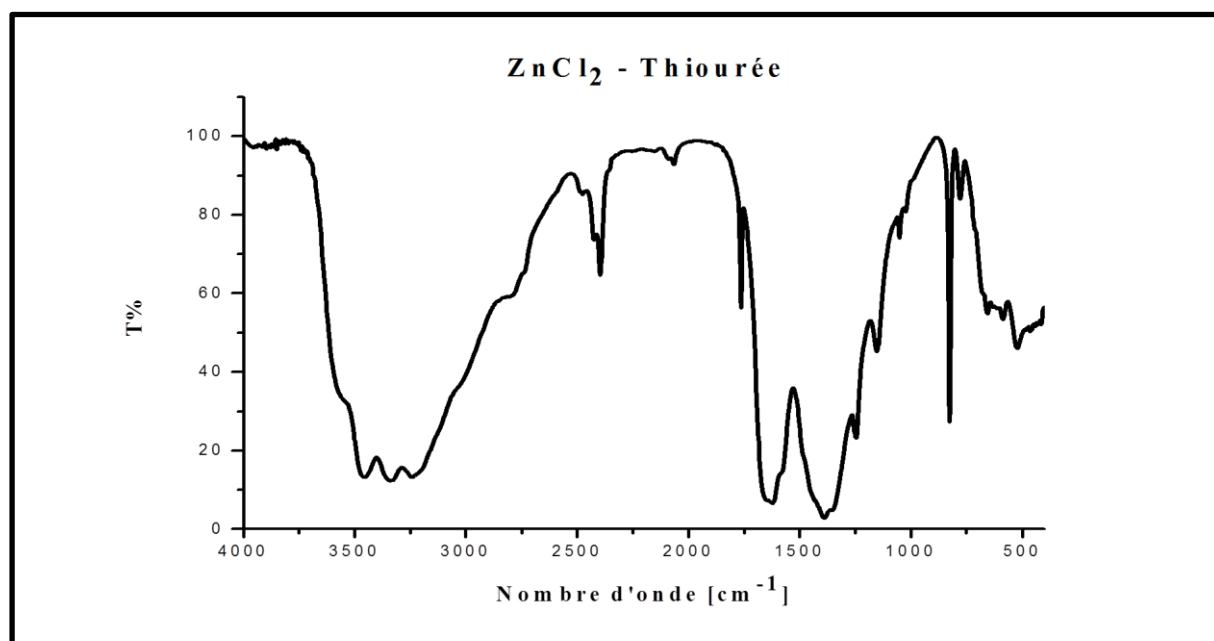


Figure V-3-1: *Spectre FTIR de ZnCl₂ – Thiourée.*

La figure V-3-1 représente le spectre FTIR de $ZnCl_2$ -Thiourée dans le domaine d'adsorption 4000 à 400 cm^{-1} en fonction de la transmittance. Le tableau ci-dessous représente tous les bandes caractéristiques de ce composé.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Intensité	Groupement
3300-3500	Intense	N-H
2400	Faible	C-H
1700	Intense	O-H

Tableau V-3: Les bandes caractéristiques de $ZnCl_2$ -Thiourée.

➤ **Diffraction des rayons X :**

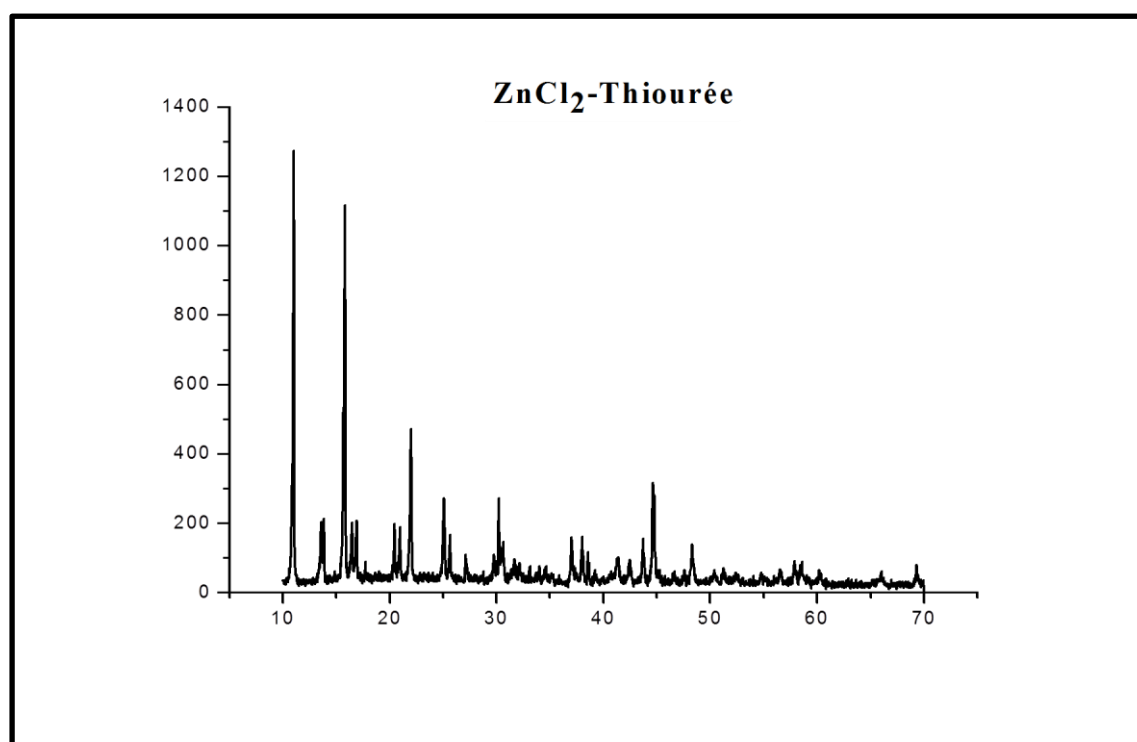
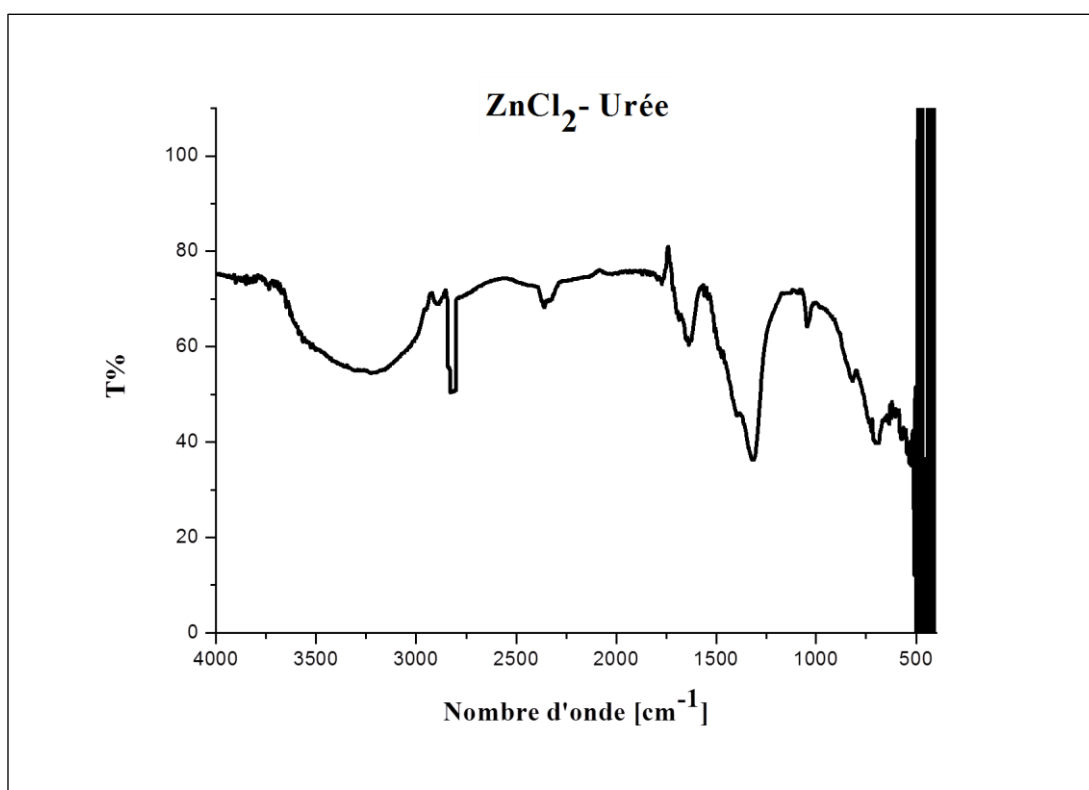


Figure V-3-2 : Diffractogramme de $ZnCl_2$ -Thiourée.

La figure V-3-2 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du filtrat obtenu a été enregistré sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert PRO. Il montre un composé est cristallisé.

V-4- Caractérisation de ZnCl₂-Urée :**➤ Infrarouge IR :****Figure V-4-1:** Spectre FTIR de ZnCl₂ – Urée.

La figure V-4-1 représente le spectre FTIR de ZnCl₂-Urée dans le domaine d'adsorption 4000 à 400 cm⁻¹ en fonction de la transmittance. Le tableau ci-dessous représente les bandes caractéristiques de ce composé.

Nombre d'onde [cm ⁻¹]	Intensité	Groupement
3000-3600	Moyen	O-H
2800	Moyen	C-H
1600	Faible	C=O
1300	Intense	C-H

Tableau V-4: Les bandes caractéristiques de ZnCl₂-Urée.

➤ **Diffraction des rayons X :**

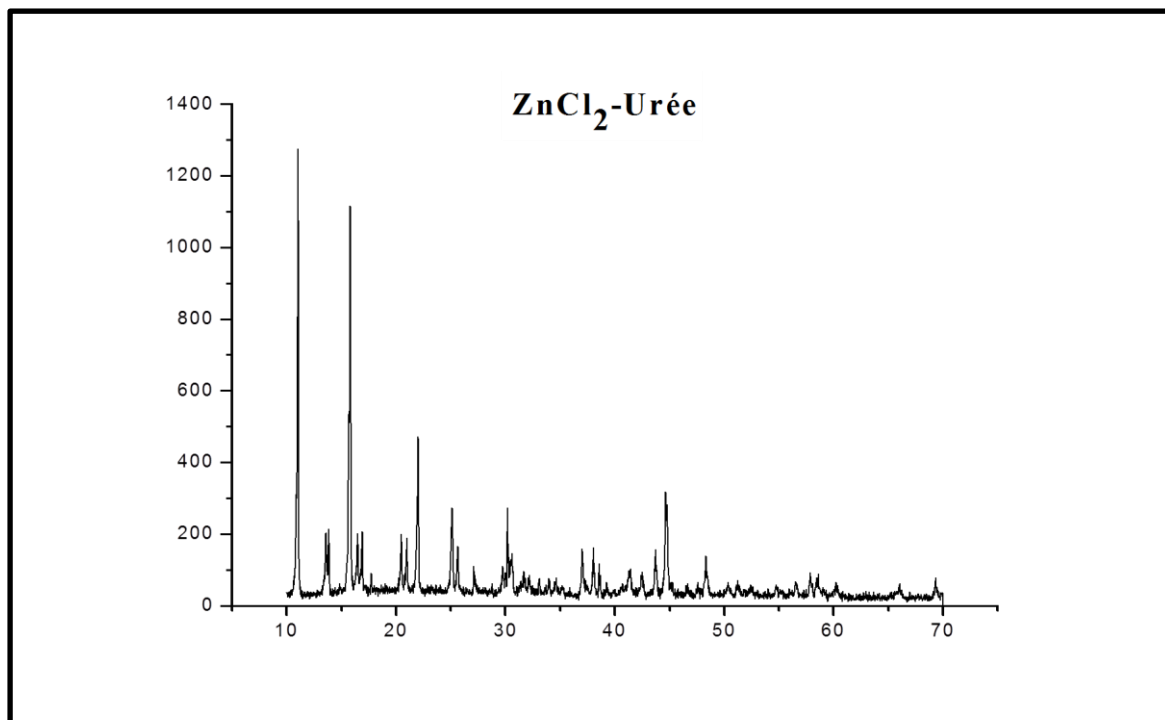


Figure V-4-2 : *Diffractogramme de ZnCl₂-Urée.*

La figure V-2-2 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du filtrat obtenu a été enregistré sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert PRO. Il montre un composé est cristallisé.

D'après les spectres infrarouge théorique de l'Urée et Thiourée, nous constatons que les spectres IR des composés ZnI₂-Thiourée, ZnI₂-Urée, ZnCl₂-Thiourée et ZnCl₂-Urée sont comparables, donc ces composées contient l'Urée et Thiourée. (*Annexe 1 ; 2*)

Bibliographie :

- [1] : DIAZ. A. F, NANAZAWA. K. K et GARDINI. G. P; J. Chem. Soc. Chem. Commun. , 1979. 635
- [2] : KARMAZINOV, N. P., KROSHKIN, V. A., IVANOV, G. A., DUROV, V. S., RYVKOV, L. G., PISHCHALOV, N. I., KULIKOVA, L. I., equipment used in synthesis of urea. Chem. Petrol. Eng., 7, no. 4, 313-316 (1971).
- [3] : KROSCHWITZ, I. and HOWE-GRANT, M. [Eds] (1995c) Kirk-Othmer encyclopaedia of chemical technology. Fourth Edition, Supplement: 597-621. John Wiley and Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore
- [4] : COPPLESTONE, J.C, KIRK, C.M, DEATH, S.L, BETTERIDGE, N.G. Chemicals-A-A-Ammonia and Urea
- [5] : ALKAN, C.; Sarı A. Sol. Energy 2008, Vol 82, pp. 118-124.
- [6] : (BUA (1995) Thiourea. German Chemical Society (GDCh) Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA). Stuttgart, S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (BUA Report 179).)
- [7] : HESSE. M, MEIER. H, ZEEH. B ; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ; Masson ; Paris (1997). 37
- [8] : LECLoux A. Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin. (1981).
- [9] : TUAZON, E. C; WINER, A.M, GRAHAM, R. A. and PITTS, J.N. "Atmospheric measurements of trace pollutants by Kilometers - pathlength FT-IR spectroscopy". Advances in environmental Science and Technology 10: 259-300.
- [10] : BROWNING, D.R ; Méthodes d'analyse ; Masson & CIE; Paris (1974).

CHAPITRE – III

Etude de l'inhibition

I- Introduction :

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'acier au carbone X70 dans un milieu corrosif constitué de 3% de NaCl et 5ml HCl (1N), et de développer l'efficacité inhibitrice et des propriétés anticorrosives des inhibiteurs synthétisés par des méthodes électrochimiques a été effectué dans le domaine complet de potentiel correspond à (-1000 mV jusqu'à +0 mV) effectué à une vitesse de balayage 1 mV/s pendant 30 min de différentes concentrations des inhibiteurs. Ces inhibiteurs sont : ZnI₂-Urée ; ZnI₂-Thiourée ; ZnCl₂-Urée et ZnCl₂-Thiourée.

II- Matériels et méthodes :

II-1- Appareillage :

L'étude électrochimique du comportement des aciers au carbone vis-à-vis au milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ et les droites de Tafel à l'aide d'un dispositif expérimental constitué par un Potentiostat - Galvanostat PGP 201, Un micro-ordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER (1) permettant le traitement des données et l'établissement des relations entre le potentiel, le courant et le temps et de déterminer les différents paramètres électrochimiques et d'un agitateur magnétique et d'une cellule d'électrolyse en verre de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, menue de cinq rodages permet de fixé les éléments nécessaires de travail. Dans notre étude les éléments nécessaires de travail sont l'électrode de référence, l'électrode auxiliaire, et l'électrode de travail.

➤ *Electrode de travail :*

L'électrode de travail est constituée d'un barreau carré en acier X 70 de 1 cm².

Matériau étudié :

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone X70 dont la composition chimique est donnée dans le tableau :

Composition	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb
% X 70	0,12	1,26	0,274	0,001	0,003	0,042	0,044	0,01	0,055	0,035

Tableau 1 : composition chimique de l'acier X70. [4]

➤ **Electrode de référence et contre-électrode :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique Hg / Hg₂Cl₂ / KCl, celle – ci présente un potentiel de +0,241V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre – électrode est constituée de platine.

➤ **Cellule électrochimique :**

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes peuvent être traversées par le courant. La troisième est une électrode de référence qui ne doit pas être parcourue par le courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution.

II-2- Méthodes électrochimique :

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel [1].

➤ **Mesure du potentiel de corrosion :**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

➤ **Tracé des courbes de polarisation :**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est

repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure 1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

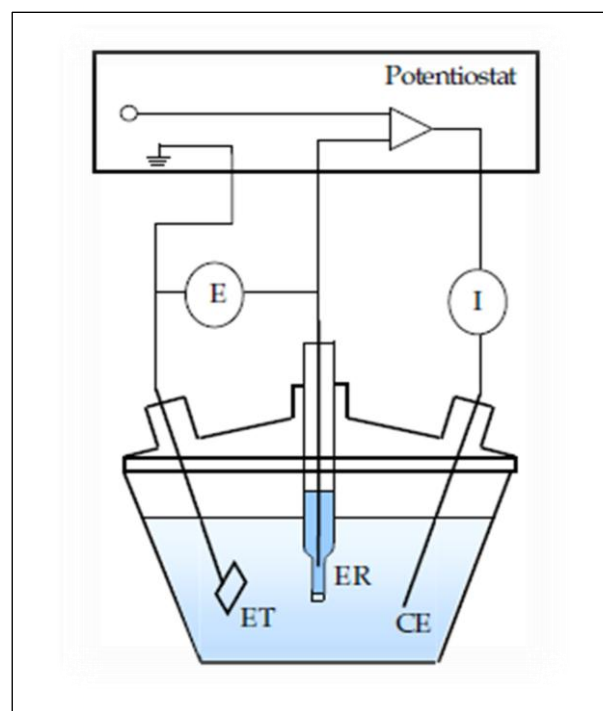


Figure I : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ;
ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. [2]

➤ **Les droites de TAFEL :**

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler Volmer (éq1).

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\} \dots\dots\dots (1)$$

Ou:

j : densité de courant (en A. m⁻²)

j_0 : densité de courant d'échange (incluant la constante de vitesse)

E : potentiel de l'électrode

E_{eq} : potentiel de l'électrode

T : température (en K)

z : nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction

F : constante de Faraday (en C. mol⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (en J. K.mol⁻¹)

α : coefficient de transfert de charge.

Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées : $\log i$ (densités de courant) = $f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm⁻²).

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

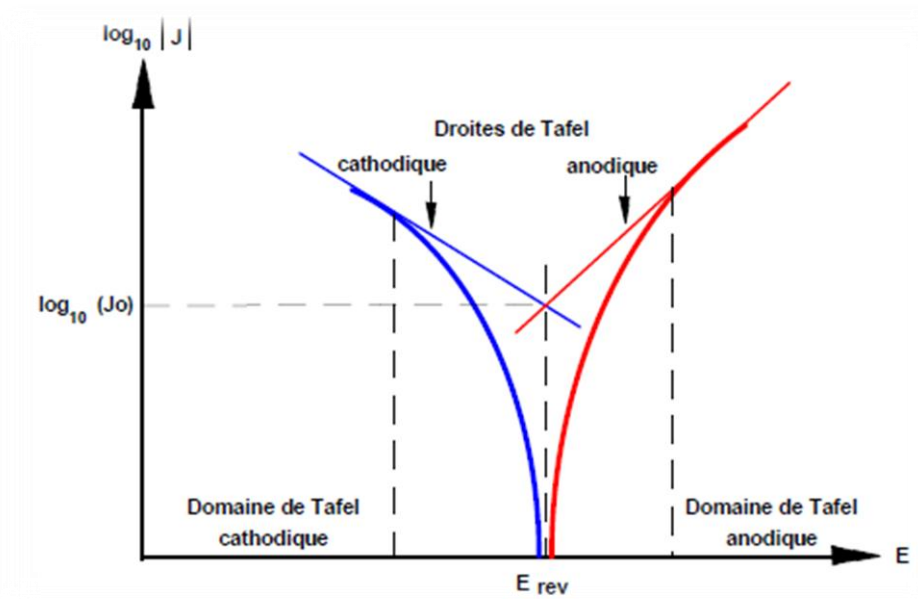


Figure II : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un Potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiels imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion. [3]

II-3- Conditions électrochimique :

II-3-1- Electrolyte :

La solution corrosive est constituée d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) 3g dans 100ml d'eau distillée et 5 ml d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1N), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

III- Résultats expérimentaux et discussions :

III-1- Système ZnI_2 –Urée :

III-1-1- Courbe de polarisation :

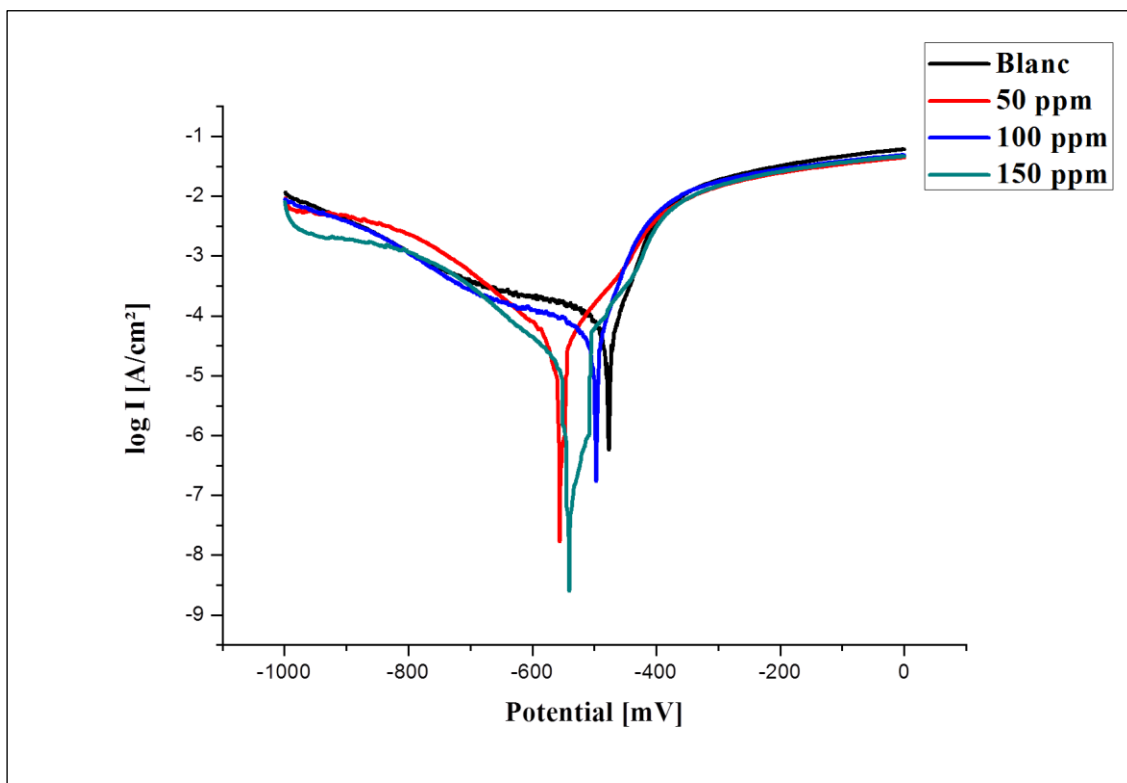


Figure III-1 : *Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du ZnI_2 -Urée à différentes concentrations.*

La figure III-1 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique en absence et en présence de différentes concentrations de ZnI_2 Urée. On constate que l'addition de l'inhibiteur dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N), déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives pour toutes les concentrations. Ainsi la densité de courant, dans les deux branches anodique et cathodique est diminuée pour toutes les concentrations par rapport à la densité de courant obtenue en absence d'inhibiteur. Ce qui nous permet de conclure que le ZnI_2 -Urée agit comme un inhibiteur cathodique.

Le tableau III-1 récapitule les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation ainsi que l'efficacité inhibitrice E (%) calculée à partir de la relation suivante:

$$E\% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} Représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

<i>C</i> [ppm]	<i>Ba</i> [mV]	<i>Bc</i> [mV]	<i>I corr</i> [mA/cm ²]	<i>E corr</i> [mV]	<i>Rp</i> [ohm. cm ²]	<i>V corr</i> [μm/An]	<i>E%</i>
0	35.7	-543.8	0.1248	-480.3	221.85	365.9	/
50	83	-113.8	0.0406	-579.8	7170	475.4	67.46
100	36.1	-116.6	0.0308	-500.7	299.80	360.1	75.32
150	64.6	-126.1	0.0141	-539.2	38370	164.6	88.70

Tableau III-1 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn I₂-Urée à différentes concentrations.

D'après le tableau ci – dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le potentiel de corrosion déplace vers des valeurs plus électronégatives en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue pour les tous les concentrations.
- ✓ La résistance de polarisation R_p atteint une valeur maximale pour la concentration 150 ppm (38370 Ohm.Cm²)
- ✓ La meilleure efficacité inhibitrice est 88.70 pour la concentration 150 ppm.

III-2- Système ZnI_2 -Thiourée :

III-2-1- Courbe de polarisation :

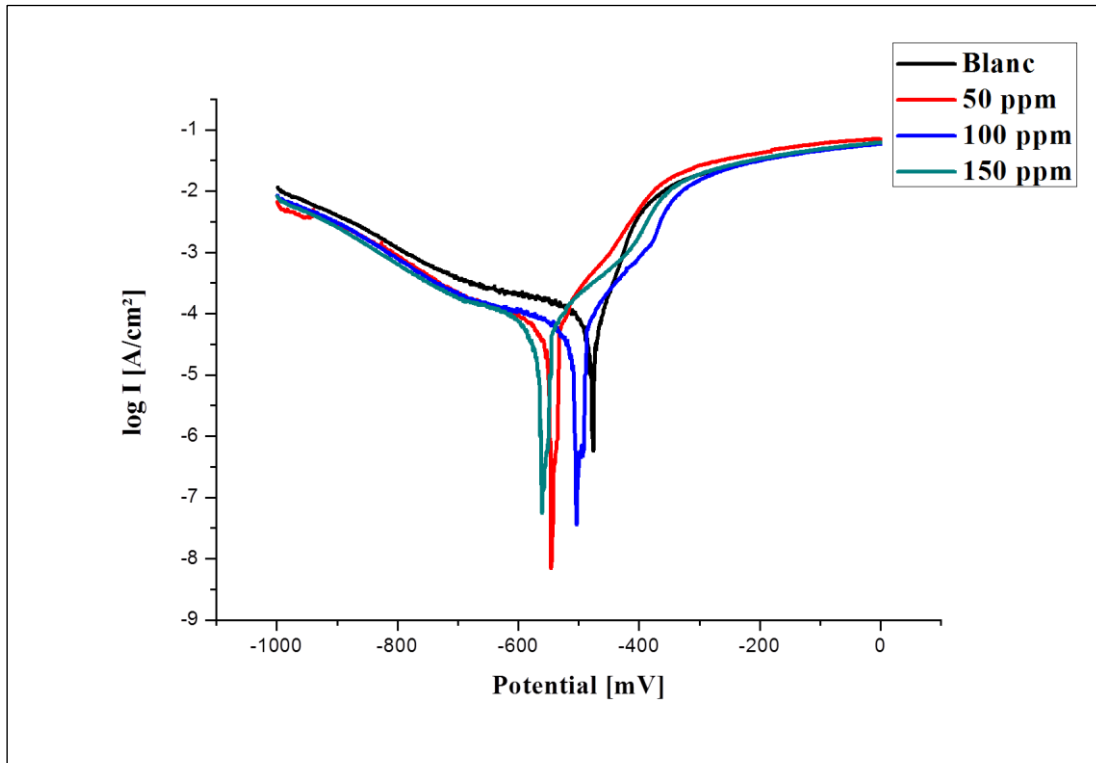


Figure III-2 : *Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du ZnI_2 -Thiourée à différentes concentrations.*

La figure III-2 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique en absence et en présence de ZnI_2 -Thiourée. Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N), déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives pour toutes les concentrations.

Ainsi la densité de courant qui diminue pour toutes les concentrations dans la branche cathodique, mais à la branche anodique, on observe une augmentation pour la concentration 50 ppm par rapport à la densité de courant obtenue en absence d'inhibiteur.

Ce qui nous permet de conclure que le ZnI_2 -Thiourée agit comme un inhibiteur cathodique.

<i>C [ppm]</i>	<i>Ba [mV]</i>	<i>Bc [mV]</i>	<i>I corr [mA/cm²]</i>	<i>E corr [mV]</i>	<i>Rp [ohm.cm²]</i>	<i>V corr [μm/An]</i>	<i>E%</i>
0	35.7	-543.8	0.1248	-480.3	224.85	365.9	/
50	92.2	-478.2	0.0863	-546.2	2090	1009	30.84
100	86	-457.9	0.0692	-497.8	1130	810.3	44.55
150	130.5	-399.8	0.0580	-558.8	2860	907.3	53.52

Tableau III-2 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn I₂-Thiourée à différentes concentrations.

A partir des résultats représentés dans le tableau III-2, nous observons qu'en absence d'inhibiteur la densité de courant est de 0.1248 mA/cm², elle diminue jusqu'à 0.0580 mA/cm² pour la concentration 150 ppm à laquelle correspond la valeur maximale de la R_p (2860 Ohm.cm²) et la meilleur efficacité inhibitrice 53.52%

III-3- Système ZnCl₂ - Urée :

III-3-1- Courbe de polarisation :

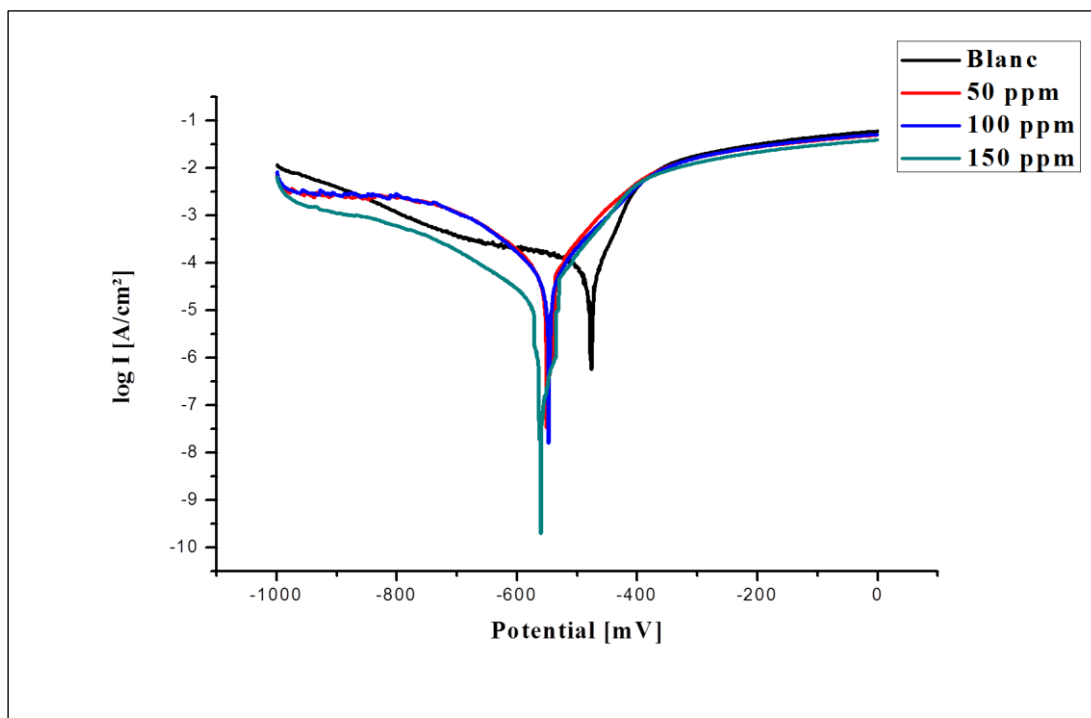


Figure III-3 : Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du Zn Cl₂ -Urée à différentes concentrations.

D'après la figure III-3, nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur $ZnCl_2$ - Urée dans 3% de NaCl et 5ml de HCl (1N), déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives. Ainsi la densité de courant qui diminue pour toutes les concentrations par rapport à la densité de courant obtenue en absence de l'inhibiteur. Ce qui nous permet de conclure que le $ZnCl_2$ -Urée agit comme un inhibiteur cathodique.

<i>C [ppm]</i>	<i>B_a [mV]</i>	<i>B_c [mV]</i>	<i>I_{corr} [mA/cm²]</i>	<i>E_{corr} [mV]</i>	<i>R_p [ohm. cm²]</i>	<i>V_{corr} [μm/An]</i>	<i>E%</i>
0	35.7	-543.8	0.1248	-480.3	224.85	365.9	/
50	73.2	-116.1	0.0713	-548.2	1760	834.8	42.86
100	83.7	-110	0.0641	-559.7	350.88	749.3	48.63
150	60.8	-127.1	0.0446	-549.9	2954	170.8	64.26

Tableau III-3 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le $ZnCl_2$ -Urée à différentes concentrations.

D'après le tableau ci – dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électro-négatives en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue pour toutes les concentrations.
- ✓ La résistance de polarisation R_p atteint une valeur maximale (1760 Ohm.cm²) pour la concentration 50 ppm.
- ✓ La meilleure efficacité inhibitrice est 64.26% pour la concentration 150 ppm.

III-4- Système $ZnCl_2$ -Thiourée :

III-4-1- Courbe de polarisation :

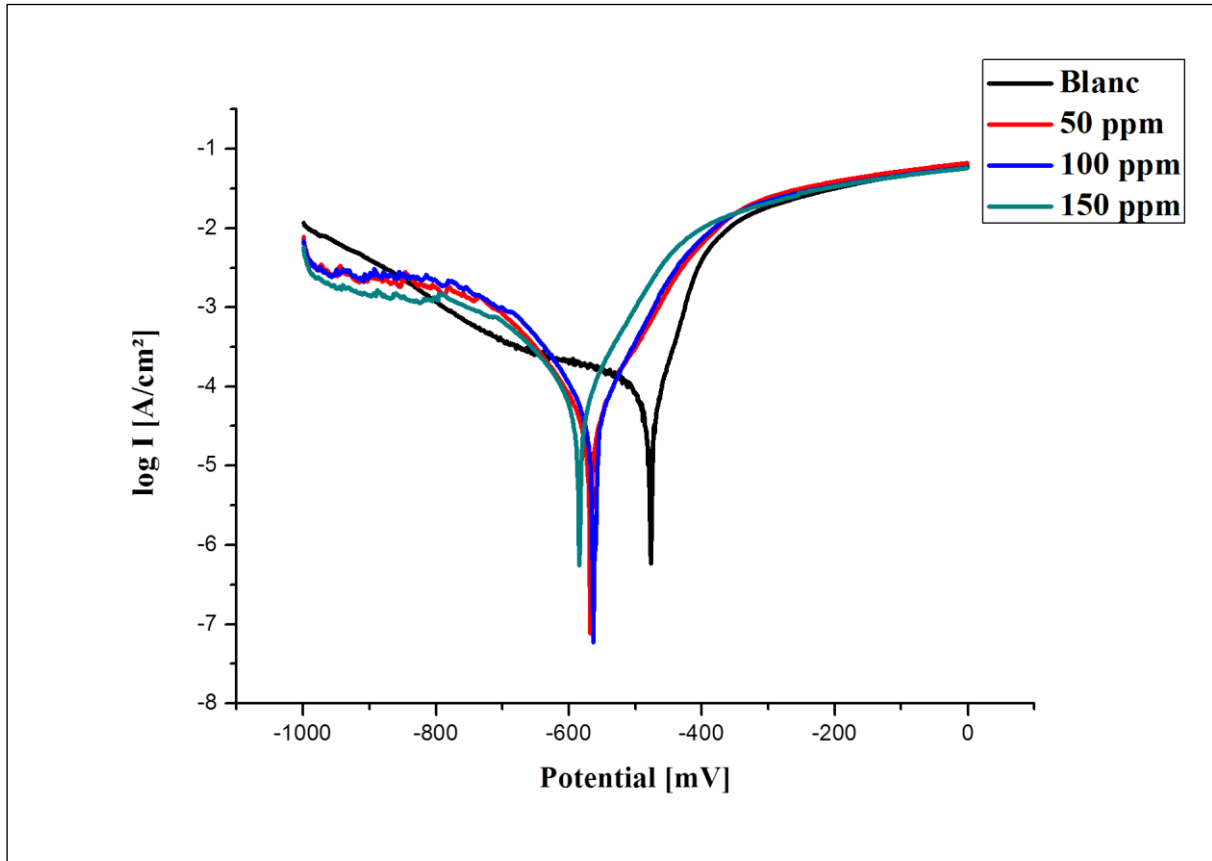


Figure III-4: *Courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) en absence et en présence du $ZnCl_2$ -Thiourée à différentes concentrations.*

La figure III-4 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique en absence et en présence de différentes concentrations de $ZnCl_2$ -Thiourée. On constate que l'addition de l'inhibiteur dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N), déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négative pour toutes les concentrations. Ainsi la densité de courant qui diminue dans la branche cathodique mais augmentée à la branche anodique par rapport à la densité de courant obtenue en absence d'inhibiteur. Ce qui nous permet de conclure que le $ZnCl_2$ -Thiourée agit comme un inhibiteur cathodique.

<i>C [ppm]</i>	<i>Ba [mV]</i>	<i>Bc [mV]</i>	<i>I corr [mA/cm²]</i>	<i>E corr [mV]</i>	<i>Rp [ohm.cm²]</i>	<i>V corr [μm/An]</i>	<i>E%</i>
0	35.7	-543.8	0.1248	-480.3	224.85	365.9	/
50	91.9	-405.3	0.0859	-546.2	2090	1005	31.16
100	75.5	-110	0.0716	-565.3	410.37	837.4	42.62
150	69.8	-94.7	0.0589	-587.5	259.34	689.1	52.80

Tableau III-4 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X70 dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) sans et avec le Zn Cl₂ - Thiourée à différentes concentrations.

Nous remarquons d'après le tableau ci-dessus que pour la concentration 150 ppm d'inhibiteur, et la résistance de polarisation maximale (2090 Ohm.cm²).

L'efficacité inhibitrice calculé à partir des valeurs de la densité de courant montre que le la valeur maximale d'efficacité de ZnCl₂-Thiourée est (52.80%) pour la concentration 150 ppm.

IV- Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs utilisés :

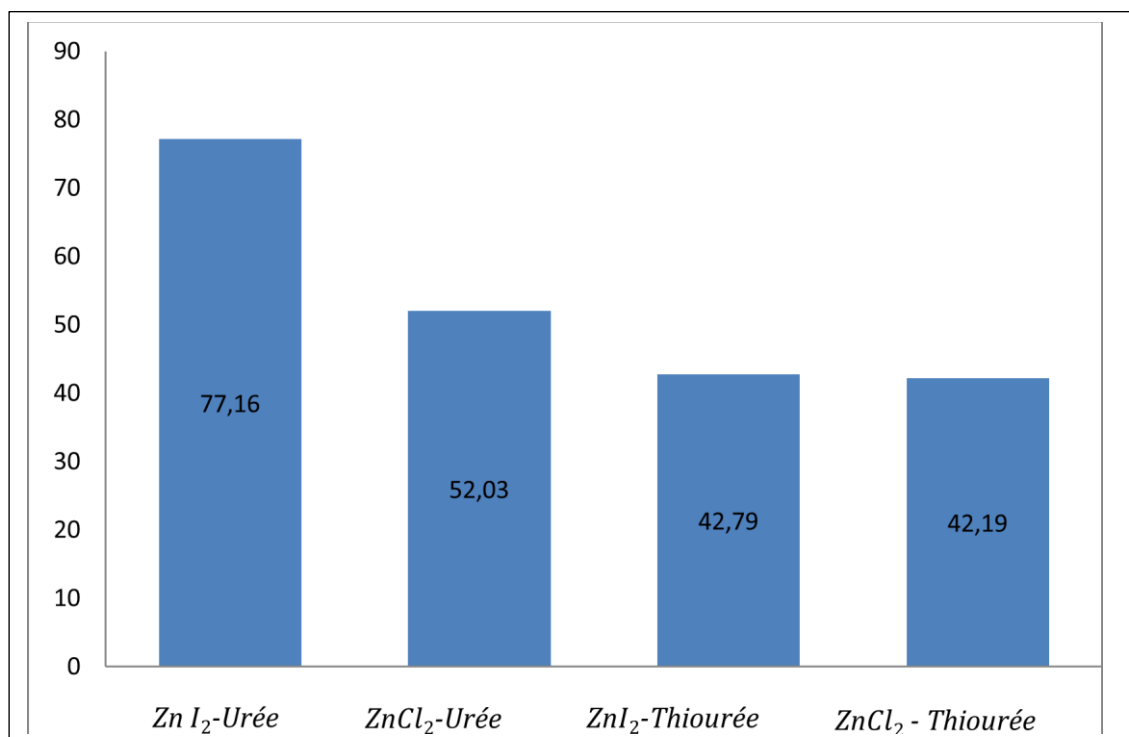


Figure IV : Efficacités inhibitrices calculées à partir des densités de courant pour les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N).

L'histogramme ci-dessus représente les efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant E_{corr} (%). Nous remarquons que tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices, notamment ZnI_2 Urée qui a la meilleure par rapport aux autres inhibiteurs. Nous pouvons donc classer les inhibiteurs dans l'ordre croissant de leurs efficacités inhibitrices dans 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) comme suit :



V- Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent l'un des moyens de protection contre la corrosion électrochimique; ils couvrent un large domaine d'utilisation et présentent l'avantage dans la facilité d'utilisation.

Dans ce chapitre nous constatons que les inhibiteurs utilisées sont agit comme des inhibiteurs cathodiques et possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.

Bibliographie :

- [1] : ZHANG. J « Etude de la corrosion de structures métalliques de grandes dimensions par les mesures d'impédance électrochimique. Application au contrôle de l'état de corrosion des armatures de béton », Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 1987.
- [2] : DIARD. J. P, Le GORREC. B, MONTELLA. C, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris, 1996.
- [3] : HIHARA. L.H, LATANISION. R.M. International Materials Reviews, 1994, vol. 39, pp. 245-264.
- [4] : BOULEDROUA. O, OULED MBEREICK. M, HADJ MELIANI. M, Qualification d'un Acier API 5L X70 : Etude Expérimentale et Validation Numérique, Revue « Nature & Technologie ». A- Sciences fondamentales et Engineering, n° 13/ Juin 2015. Pages 34-39.

CONCLUSION

Conclusion général

La dégradation de la matière et des œuvres réalisés par l'homme lui impose le devoir de chercher à conserver ce qu'il a créé. C'est pour quoi, on doit connaître les conditions dans lesquelles se produisent les phénomènes de corrosion pour utiliser les moyens d'y faire face.

Dans ce contexte, nous avons synthétisés quatre nouveaux complexes organométalliques du Zinc utilisé comme des inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs synthétisés sont caractérisé par infrarouge et diffraction des rayons X et les résultats montrés que ces composés contiennent l'Urée et Thiourée.

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 par des inhibiteurs synthétisés dans un milieu constitué 3% NaCl et 5ml HCl (1N).

Les résultats obtenus par la méthode classique d'inhibition par immersion directe de l'inhibiteur, ont montré que ce composé inhibe sont des inhibiteurs cathodique et efficacement la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration. La meilleure efficacité inhibitrice est 77.16% pour l'inhibiteur ZnI₂-Urée. Nous pouvons classer les inhibiteurs comme suit :



Annexe :

Annexe 1 : Les spectres Infrarouge théoriques de l'Urée et Thiourée.

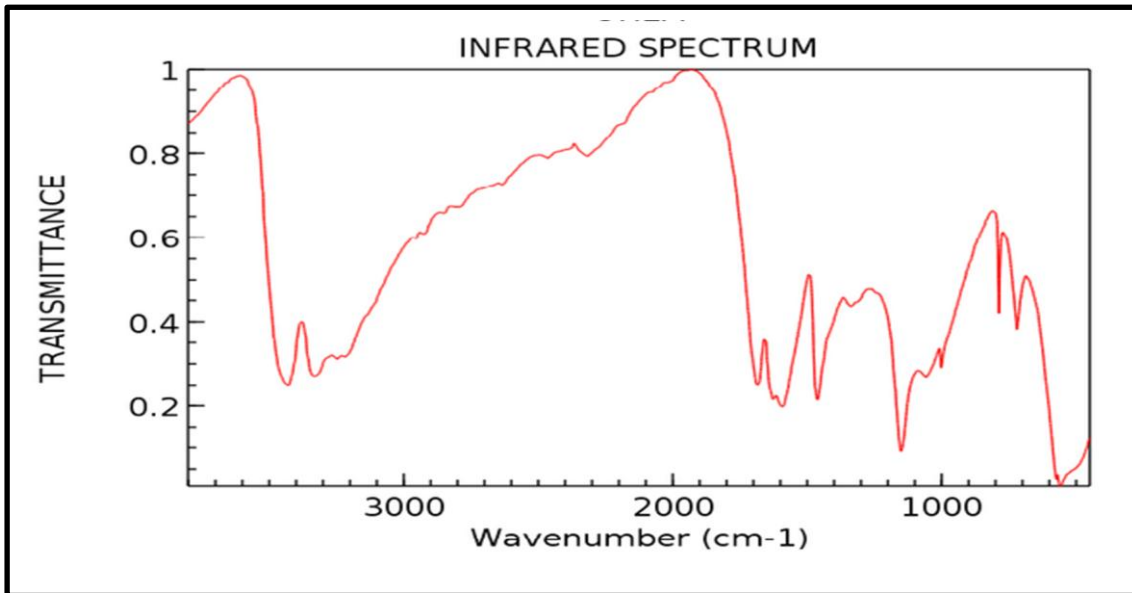


Figure 1: *Spectre IR théorique de l'Urée.*

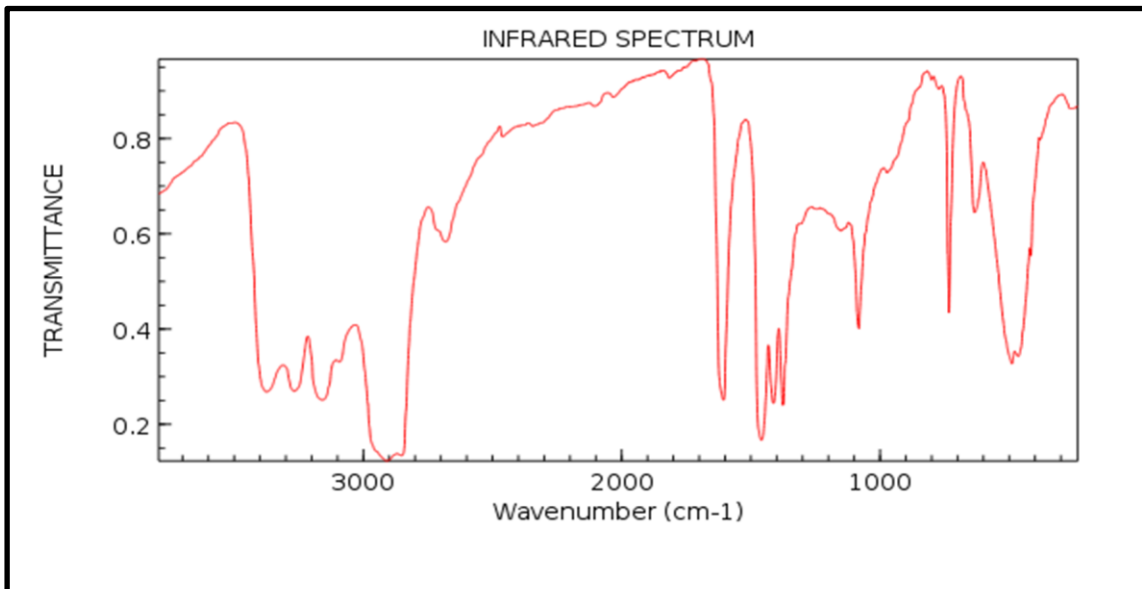


Figure 2: *Spectre IR théorique de Thiourée.*

Annexe 2 : Les spectres des composants de base de produits synthétisés par des logiciels.

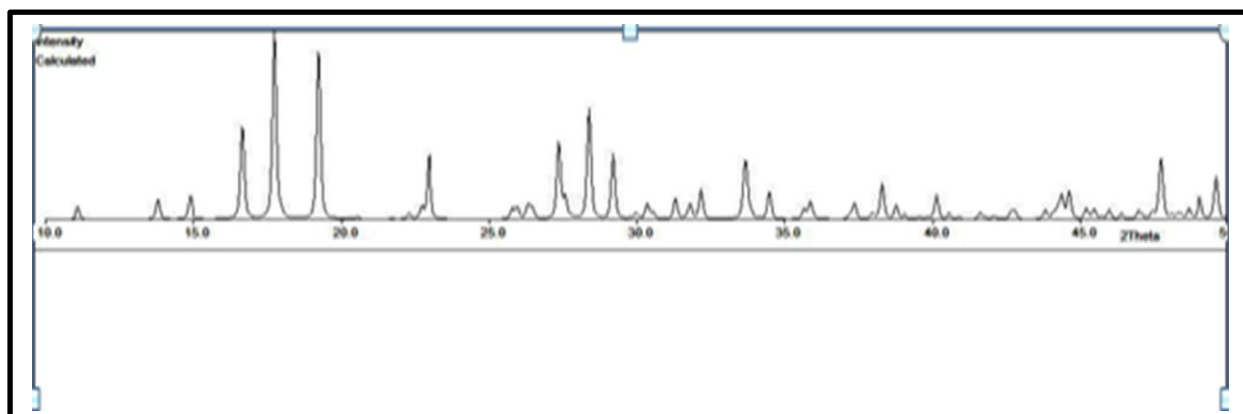


Figure1 : Spectre de Zn(NO₃)₂·6H₂O

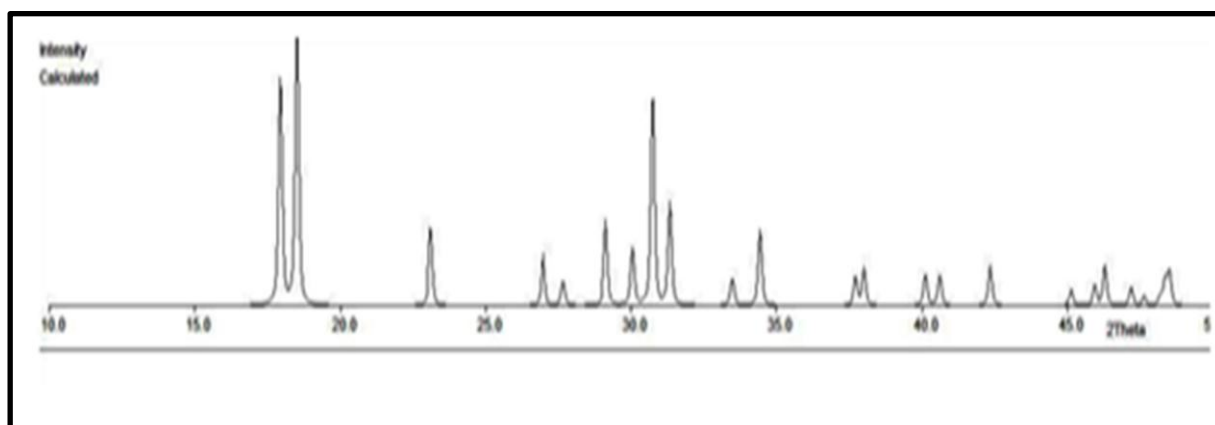


Figure2 : Spectre de ZnCl₂

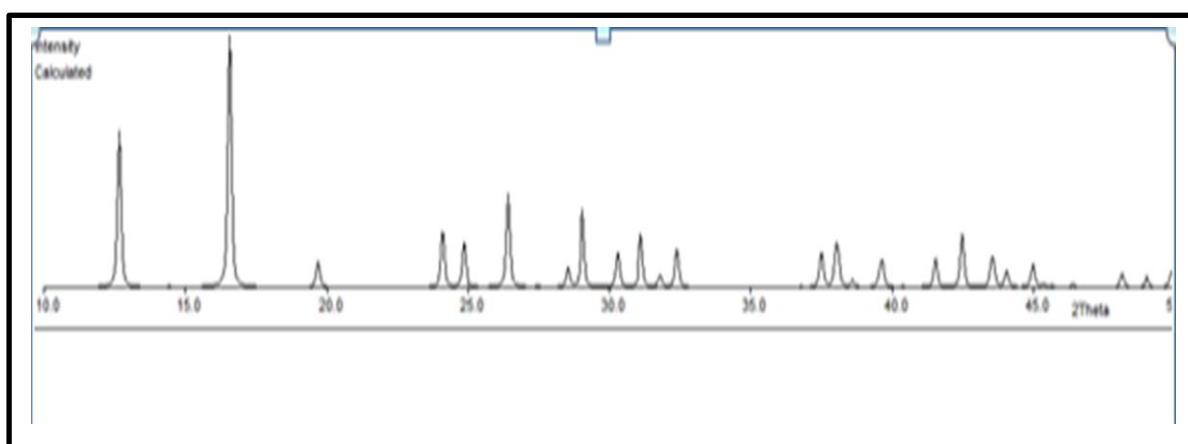


Figure3 : Spectre de ZnI₂

Résumé :

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action de quatre inhibiteurs de corrosion sur la corrosion de l'acier au carbone X70 dans un milieu constitué de 3% de NaCl et 5ml HCl (1N) auxquels ont été ajoutés les inhibiteurs synthétisés à différentes concentrations. Les inhibiteurs utilisés sont : ZnI₂-Thiourée ; ZnI₂-Urée ; ZnCl₂-Thiourée et ZnCl₂-Urée.

Les essais électrochimiques ont montré que les quatre inhibiteurs utilisés, sont des inhibiteurs cathodiques. Ils ont des efficacités importantes contre la corrosion de l'acier même à des faibles concentrations.

Les résultats obtenus montrant que l'inhibiteur ZnI₂-Urée assure une meilleure protection que les autres inhibiteurs, son efficacité est 77.16%.

Abstract:

In this work we followed the action of four corrosion inhibitors to corrosion of the carbon steel X70 in a medium consisting of 3% NaCl and 5 ml HCl (1N) to which was added various inhibitors synthesized concentrations. The inhibitors are used: ZnI₂-Thiourea; ZnI₂-Urea; ZnCl₂-Thiourea and ZnCl₂-Urea.

Electrochemical tests showed that the four inhibitors used are cathodic inhibitors. They have significant efficiencies against corrosion of the steel even at low concentrations.

The results show that ZnI₂ -Urea inhibitor provides better protection than other inhibitors, efficiency is 77.16%.

ملخص:

يهدف هذا العمل الى متابعة تأثير مثبطات التآكل على تأكل الفولاذ الكربوني X70 في وسط متكون من 3% كلوريد الصوديوم و 5 مل حمض الهيدروكلوريك حيث اضيف لهذا المحلول اربع مثبطات بتركيز مختلفة. المثبطات المستعملة هي:

ZnI₂-Urée ; ZnI₂-Thiourée ; ZnCl₂-Urée ; ZnCl₂-Thiourée

واظهرت الاختبارات الكهروكيميائية ان المثبطات الاربعة المستعملة هي مثبطات مهبطية. لديهم فعالية كبيرة ضد تآكل الفولاذ حتى بتركيزات منخفضة.

وأظهرت النتائج ان *ZnI₂ - Urée* يوفر حماية افضل من باقي المثبطات واعلى فعالية هي 77.16%