

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمّار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : Mlle. MAICHA Kadidja

THEME

Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par quelques molécules inorganique

Composé de : Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. FERHAT Mahmoud

Pr

Président

Mme. HAMDI Fatima Zohra Karima

MCB

Examinatrice

Mr. HAMDI Ahmed

Pr

Promoteur

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Dieu pour la force et la patience qui m'ont permis de réussir mon travail.

Je remercie également mon encadreur pour son précieux soutien et ses conseils avisés

Pr. HAMDI Ahmed

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses conseils constants, son soutien inconditionnel, son esprit critique constructif et son aide précieuse tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury pour leur précieuse contribution.

Pr. Ferhat Mahmoud d'avoir accepté de présider le jury

Ainsi que

Dr. HAMDI Fatima Zohra Karima

d'avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers tous les enseignants du département des Sciences de la Matière, pour leur précieuse contribution, que ce soit par le biais de leurs enseignements ou de leurs conseils

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers les doctorants du laboratoire de recherche pour leur soutien précieux et leurs encouragements continus

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Leur implication et leur soutien ont été d'une importance capitale.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À ma très chère mère **ZIREGUE Meriem**, pour son amour inconditionnel, sa tendresse et ses prières qui m'ont portée tout au long de ce parcours. Merci maman d'avoir toujours cru en moi.

À mon père chéri **Mohamed** , pour ses encouragements constants, sa confiance inébranlable et son soutien indéfectible.

Papa, ta fierté à mon égard est ma plus grande motivation.

À ma sœur **Mouna Kaouthar** et mon frère **Mohammed Taher** mes complices de toujours, pour votre présence rassurante et votre affection sincère.

À mon neveu **Rayan**, source de joie et de bonheur.

À mes cousines **Bouchra, Lina et Zahra**,
pour votre soutien sans faille et votre amour fraternel.

À toute ma famille que j'aime profondément, merci d'être à mes côtés.

À mes amies **Maria, Hanaa, Chaima , Hayat et Saloua**, pour votre aide précieuse et votre amitié indéfectible tout au long de ce parcours.

À Monsieur **SAIDAT Boubaker**, Monsieur **FERHAT Mahmoud**
et Monsieur **ATTIAT Aissa** , pour vos encouragements et votre soutien.

Aux doctorantes **MADKOUR Abla** , **FERHAT Souad** et **BENSNOUCI Halima**
qui m'ont aidées et soutenues tout au long de ce parcours.

Que ce travail soit le reflet de ma profonde reconnaissance et de mon immense gratitude envers vous tous.

Table des matières

Liste des abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iii
Introduction générale	1
I. Partie bibliographique	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition de la corrosion	3
I.3. Les méthodes de protection par les inhibiteurs de corrosion :.....	4
I.4. Classement des inhibiteurs.....	4
I.5. Effet de synergie :	4
I.6. Méthodes électrochimique :.....	6
I.6.1. Techniques stationnaires :.....	6
I.6.2. Techniques transitoires (EIS)	8
I.6.3 Principe	9
I.7-Inhibition de la corrosion par les tetra alkyles d'ammonium :	10
I.8. Inhibition de l'acier X70 dans un milieu HCl.....	10
II. Partie expérimentale	12
II.1. Matériaux :.....	12
II.2. Produits.....	12
II.3. Matériels	13
II.4. Préparation d'échantillon.....	13
II.5. Montage et appareillage électrochimique.....	13
II.6 Milieu d'étude	15
II.6.1 La solution corrosive est l'acide chlorhydrique HCl (0,5M)	15
II.6.2 Les inhibiteurs utilisés :.....	15
II.7. Techniques d'analyse	15
II.8. Résultats et discussion	17

II.8.1. Caractérisation électrochimique de l'acier X70 :	18
II.8.2 Effet de la concentration de la molécule I-TBA sur l'acier X70.....	20
II.8.3 Effet de la concentration de la molécule Zn (SCN) ₂ sur l'acier X70	22
II.8.4 Effet de la concentration de la molécule Na ₂ WO ₄ sur l'acier X70	23
II.8.5 Effet de la concentration de la molécule C ₆ H ₁₈ CrN ₆ sur l'acier X70	24
II.9.L'effet de synergie pour l'acier X70 :	26
III. Conclusion générale.....	30
Références bibliographiques	32

Liste des abréviations

I-TBA : Iodure tetrabutylammonium .

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Im Z : Partie imaginaire de l'impédance.

Re Z : Partie réelle de l'impédance.

CEE : Circuit électrique équivalent.

R_s : Résistance de l'électrolyte.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

ECS : Electrode au calomel saturé

E_{corr} : Potentiel de corrosion

β_a : Pente anodique de Tafel

β_c : Pente cathodique de Tafel

I_{corr} : Densité de courant de corrosion

EI : Efficacité inhibitrice

IUPAC : L'Union internationale de chimie pure et appliquée

Liste des figures

Figure I. 1: la corrosion généralisée ou uniforme (a) et la corrosion localisée (b).....	3
Figure I. 2: classement des inhibiteurs de corrosion	4
Figure I. 3: la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique.....	5
Figure I. 4: évaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.....	6
Figure I. 5 : La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte:.....	7
Figure I. 6: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	8
Figure I. 7: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.....	8
Figure I. 8: Diagramme de Nyquist et le circuit électrique équivalent associé.....	10
Figure II. 1 : Les électrode	13
Figure II. 2: Dispositif Expérimental	Erreur ! Signet non défini.
Figure II. 3: (a) Potentiostat VoltaLab , (b) Cellule électrochimique. ...	Erreur ! Signet non défini.
Figure II. 4: Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	16
Figure II. 5: Diagramme de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 0.5M	17
Figure II. 6: (a) droite de tafel, (b) paramètres électrochimiques.....	17
Figure II. 7: Evolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier X70 dans un milieu HCl 0.5 M.....	18
Figure II. 8: Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier X70 dans HCl 0.5M à différents temps d'immersion.....	19
Figure II. 9: Courbe de tafel de l'acier X70 dans HCl 0.5 M	19
Figure II. 10: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M à différentes concentration de I-TBA.....	20
Figure II. 11: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M a différentes concentration de Zn(SCN) ₂	22
Figure II. 12: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M a différentes concentrations de Na ₂ WO ₄	23
Figure II. 13 : Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M a differente concentration de C ₆ H ₁₈ CrN ₆	25
Figure II. 14: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M en 15 ppm des différentes molécules inorganiques + I-TBA (8.10 ⁻⁴ M).....	26
Figure II. 15: Diagramme de Nyquist d'acierX70 sans et avec 8.10 ⁻⁴ M de I-TBA.....	27
Figure II. 16: Diagrammes de Nyquist d'acier X70avec inhibiteurs en concentration de 15 ppm	28
Figure II. 17: Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 en présence de 15ppm des inhibiteurs avec l'addition de 8.10 ⁻⁴ M de I-TBA.....	29

Liste des tableaux

Tableau II. 1: Composition chimique de l'acier X70 étudié en % massique.....	12
Tableau II. 2 : Les molécules inorganique utilisées comme inhibiteurs.....	15
Tableau II. 3: Paramètre électrochimiques déduits de diagramme d'impédance de l'acier X70 dans HCl 0.5M à différents temps d'immersion	19
Tableau II. 4: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition du I-TBA à différentes concentrations	21
Tableau II. 5: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de Zn(SCN) ₂ à différentes concentrations	22
Tableau II. 6: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de Na ₂ WO ₄ à différentes concentrations.....	24
Tableau II. 7: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de C ₆ H ₁₈ CrN ₆ à différentes concentrations	25
Tableau II.8 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans HCl 0.5 M en 15 ppm des différentes molécules inorganiques + I-TBA (8.10 ⁻⁴ M)	26
Tableau II. 9: Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impedance	27
Tableau II.10: Paramètres électrochimiques relevés des courbes d'impédance de l'acier X70avec inhibiteurs en concentration de 15 ppm.....	28
Tableau II. 11 : Paramètres électrochimiques relevés des diagrammes de Nyquist d acier X70 en présence de 15ppm des inhibiteurs avec l'addition de 8.10 ⁻⁴ M de I-TBA	29

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion se produit lorsque les métaux, sous l'influence d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, sont susceptibles de revenir à leur état initial d'oxyde ou de carbonate, plus stable par rapport au milieu en question, ce qui entraîne une dégradation de leurs propriétés. De nos jours, le problème de la corrosion a acquis une importance majeure en raison de l'utilisation croissante des métaux et des alliages dans la vie moderne.

La corrosion est un terme aussi ancien que la terre, mais il a été appelé sous diverses formes. On désigne couramment la corrosion sous le nom de rouille, un phénomène désagréable qui anéantit l'éclat et la beauté des objets et réduit leur durée de vie.

Depuis longtemps, on connaît la corrosion, mais son étude scientifique a été retardée par les essais de Delerive à l'université de Grenoble, ainsi que ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Selon ces chercheurs, il a été constaté que la corrosion des métaux est présente.

S'agissait d'un processus électrochimique. Toutefois, cette explication n'est pas valable pour toutes les formes de corrosion. La corrosion sèche implique une réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est caractéristique de la corrosion par les gaz et se produit à des températures élevées. [1]

Pline (23-79 J.-C.) est un philosophe romain qui a abordé la question de la destruction du fer dans son essai intitulé « Ferrum Corrupitar ». Depuis l'Antiquité, la corrosion a eu un impact non seulement sur la qualité de vie quotidienne des individus, mais également sur leur avancement technique. Dans le passé, de nombreux écrivains, philosophes et scientifiques ont observé la corrosion, mais peu de personnes se sont penchées sur les origines et le mécanisme de la corrosion avant que Robert Boyle ne rédige son livre intitulé « L'origine mécanique de la corrosion ».

Il est indéniable que la corrosion joue un rôle économique majeur dans notre vie quotidienne, qu'elle soit domestique ou industrielle. Les pertes causées par ce phénomène sont évaluées chaque année à des milliards de dollars dans le monde, et sans mesures de prévention et de protection, ces chiffres pourraient être supérieurs.

Ainsi, l'ingénieur devra faire face à un nouveau défi en développant des technologies de protection plus sûres, économiques et non polluantes, nécessitant ainsi des connaissances scientifiques.

Avec des connaissances approfondies en électrochimie et en corrosion des métaux, il devra s'initier aux techniques expérimentales contemporaines et aux nouveaux matériaux.

L'emploi d'inhibiteurs est l'une des approches les plus efficaces pour prévenir la corrosion dans des environnements acides. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui, dans des quantités limitées, peuvent ralentir la détérioration des métaux dans des milieux difficiles. [2]

Notre objectif dans cette étude est d'améliorer l'efficacité inhibitrice de la molécule Iodure-tetrabutylammonium par l'addition des additifs inorganique de la corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide chlorhydrique [3]. Nous utiliserons deux méthodes expérimentales, à savoir la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Grâce à ces méthodes, nous avons pu évaluer l'efficacité de notre inhibiteur, sa méthode d'action et certains paramètres spécifiques à la corrosion.

Dans ce manuscrit, nous exposons notre travail en deux parties et en une conclusion :

La première partie comprend

- la littérature sur la corrosion en général
- se focalise sur une recherche bibliographique sur les diverses méthodes de protection contre la corrosion.

La deuxième partie comprend

- Les techniques expérimentales, ainsi que les équipements expérimentaux employés pour cet essai.
- L'analyse des résultats obtenus et leurs discussions.

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique

I.1. Introduction

La corrosion des métaux est un problème majeur qui pénalise fortement de nombreux secteurs de l'industrie. Il s'agit d'un enjeu économique, mais aussi de sécurité et de protection environnementale. Plusieurs méthodes existent pour lutter contre ce phénomène, les plus couramment utilisées dans l'industrie étant la protection par revêtements métalliques ou organiques, la protection anodique ou cathodique, et l'utilisation d'inhibiteurs. Cette dernière méthode, l'utilisation d'inhibiteurs, est l'une des plus pratiques pour lutter contre la corrosion des métaux et peut même être utilisée comme moyen unique de protection. La corrosion est un problème particulièrement destructeur et stimulant pour certaines industries telles que celles du nettoyage, du détartrage ou de l'acidification de puits de pétrole, et nécessite donc une attention particulière.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion se produit lorsque le matériau ou ses caractéristiques sont dégradés en réaction chimique avec l'environnement. Selon cette définition, la corrosion est considérée comme un phénomène préjudiciable : elle endommage le matériau ou diminue ses caractéristiques, le rendant ainsi inutile pour une application prévue.

On peut classer la corrosion en fonction de sa représentation sur les surfaces métalliques corrodées. La majorité des formes de corrosion peuvent être repérées à l'œil nu, mais il est nécessaire de réaliser des grossissements importants dans certains cas. Les corrosions sont classées en deux grandes catégories : la corrosion généralisée ou uniforme (a) et la corrosion localisée (b). [4]

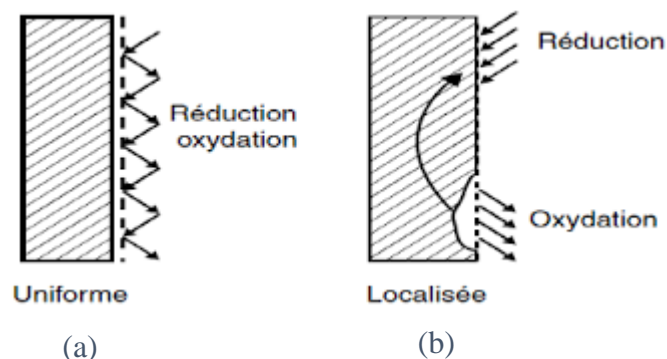


Figure I. 1: la corrosion généralisée ou uniforme (a) et la corrosion localisée (b).

I.3. Les méthodes de protection par les inhibiteurs de corrosion :

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 [5].

En règle générale, un inhibiteur de corrosion doit satisfaire à plusieurs conditions :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal .
- Être efficace à faible concentration.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu , tout en évitant d'affecter la stabilité des espèces présentes dans ce milieu.

I.4. Classement des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs soit [6] :

- Par réaction partielle.
- Par domaine d'application.
- Ou par mécanisme réactionnel.

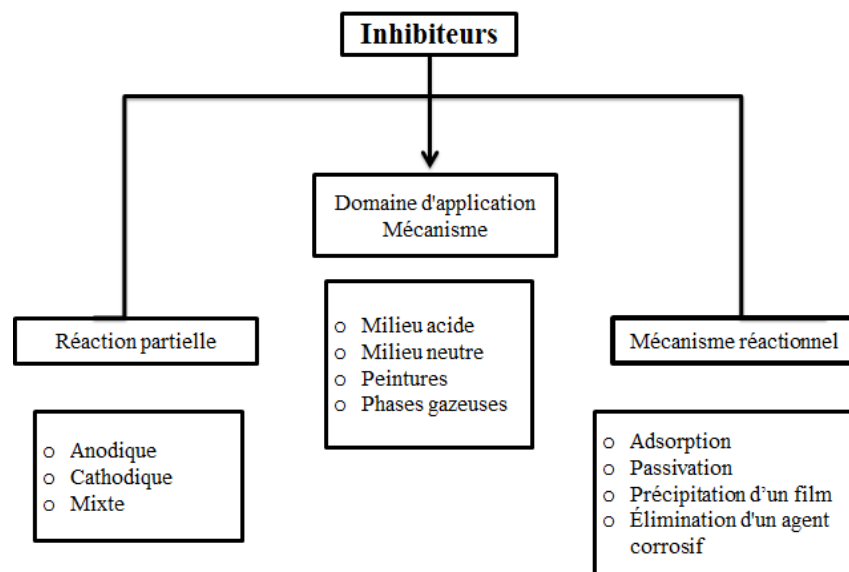


Figure I. 2: classement des inhibiteurs de corrosion

I.5. Effet de synergie :

L'effet synergique des inhibiteurs est une action combinée des inhibiteurs pour obtenir une efficacité total plus grande que la somme des différents effets [7].

La synergie peut être considérée comme une méthode efficace pour diminuer la quantité d'inhibiteurs utilisés et pour diversifier l'application d'inhibiteur dans un milieu corrosif. Elle joue un rôle important non seulement dans la recherche théorique sur les inhibiteurs de

corrosion, mais aussi dans les travaux pratiques [8].I.6. Corrosion de l'acier au milieu chlorhydrique :

Le fer est le matériau le plus couramment employé dans tous les secteurs industriels. La corrosion de ces métaux reste un problème constant qui nécessite de réduire leur impact en utilisant différentes méthodes. Dans cette optique, nous avons opté un acier peu alliés afin de tester différentes formulations d'inhibiteurs.

la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction [9]

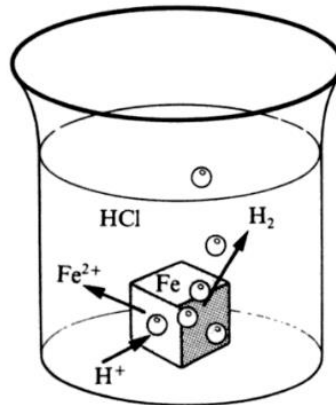


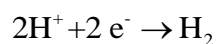
Figure I. 3:la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles:

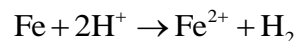
- la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique



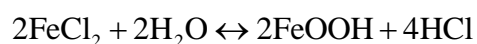
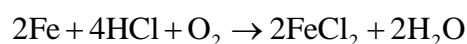
- la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique.



- la réaction globale.



les ions Cl^{-} jouent un rôle direct dans la corrosion en participant à un cycle acide de régénération qui explique la corrosion du fer contaminée par HCl comme l'indiquent les équations suivantes [7].



I.6. Méthodes électrochimique :

Les méthodes électrochimiques ont permis de comprendre l'étude de deux manières différentes ; D'un point de vue phénoménologique, il est possible de décrire l'adsorption en observant le potentiel dans un circuit ouvert au fil du temps, ce qui représente la modification de l'interface entre un métal et son environnement. D'un point de vue quantitatif (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance...) Il permet, quant à lui, d'obtenir des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film...).[10]

I.6.1. Techniques stationnaires :

Les méthodes stationnaires offrent la possibilité d'analyser un système dans un état presque équilibré thermodynamique, en prenant en considération tous les couples redox présents dans la solution[11].

➤ Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel d'abandon ou potentiel libre, c'est la grandeur électrochimique la plus facile à mesurer immédiatement. Ce procédé facile fournit des renseignements préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface entre le métal et l'électrolyte : corrosion, passivation.[12]

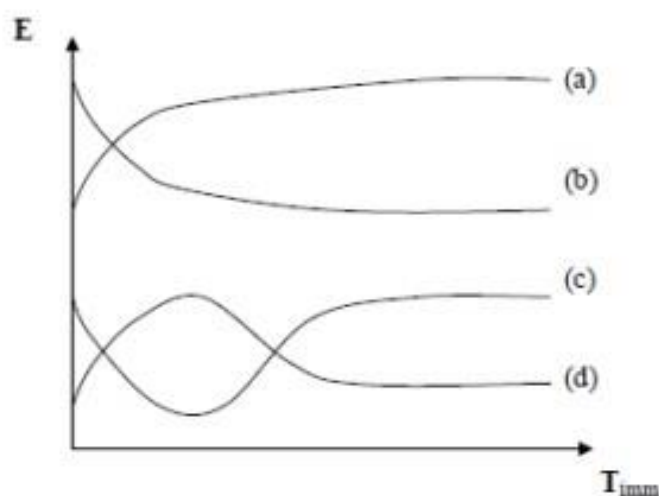


Figure I.4: évaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

- a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

➤ Courbe de polarisation

La vitesse de corrosion a été estimée en utilisant les courbes courant-tension stationnaire, ce qui a permis de comprendre la formation du film inhibiteur. En effet, on peut observer sur ces courbes la présence du film formé en observant une invariance du courant dans un large domaine de surtension appliquée.

La courbe de polarisation d'un metal dans un electrolyte presente deux branches : la Branche anodique et la branche cathodique[11].

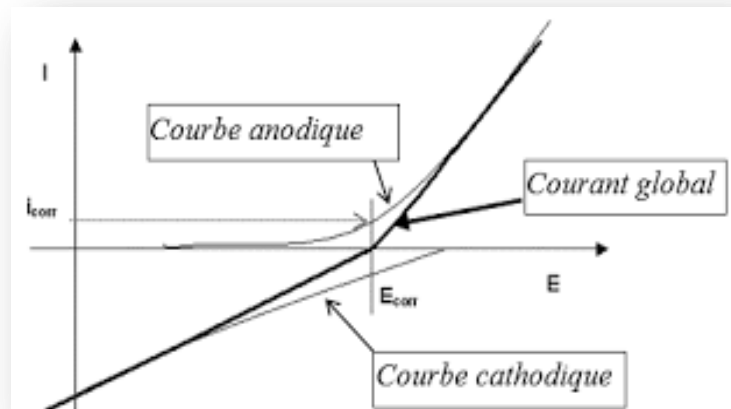


Figure I.5 : La courbe de polarisation d'un metal dans un electrolyte:

Les équations de Tafel prévoient une ligne droite pour la variation du logarithme de la densité de courant avec le potentiel. Par conséquent, des courants sont souvent montrés dans le domaine semilogarithmique connu sous le nom de domaine de Tafel. Ce type d'analyse désigné sous le nom de l'analyse de pente de Tafel.

Selon la loi de Butler-Volmer, les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation d'un processus hétérogène sont :

$$i = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{(E - E_{cor})}{\beta_a}\right) \exp\left(\frac{(E - E_{cor})}{\beta_c}\right) \right]$$

Equation I. 1

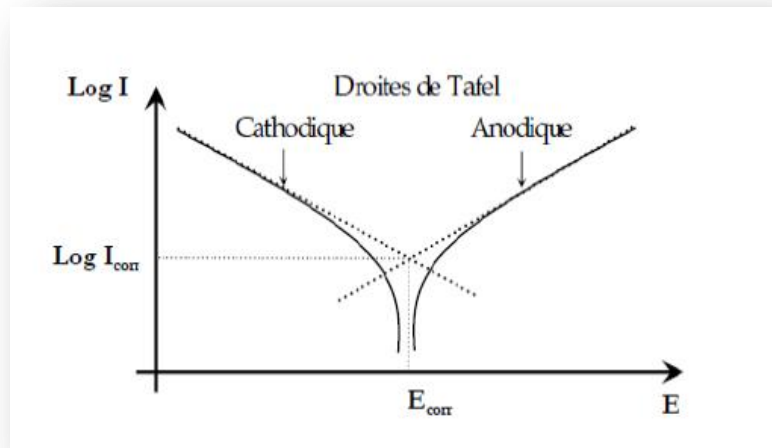


Figure I.6: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Les courbes sont tracées à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes, comprenant un potentiostat, un générateur qui programme l'évolution du potentiel en fonction du temps et un enregistreur.

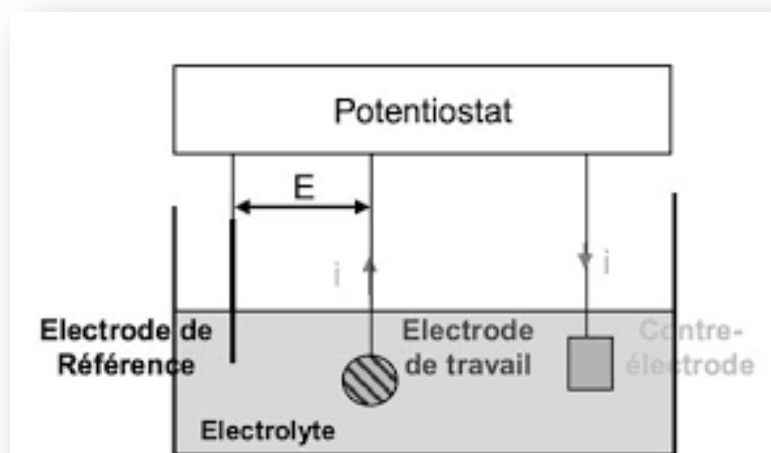


Figure I.7: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

Cependant, ces méthodes stationnaires ne suffisent pas pour décrire des mécanismes complexes, impliquant plusieurs étapes réactionnelles et présentant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas dans les processus d'inhibition). Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques transitoires.

I.6.2. Techniques transitoires (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se

déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents[13].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est la plus souvent utilisée par rapport à les autres techniques transitoires car elle peut permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate.

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_S et l'amplitude indique la résistance de transfert de charge R_t .

Z_{Re} et Z_{Im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \text{Equation I. 2}$$

La mesure d'impédance offre la possibilité de débarrasser les valeurs de RP brutes de leur composante parasite R_S . Cette correction du terme ohmique est de première importance dans les milieux peu conducteurs[14].

I.6.3 Principe

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique.[15]

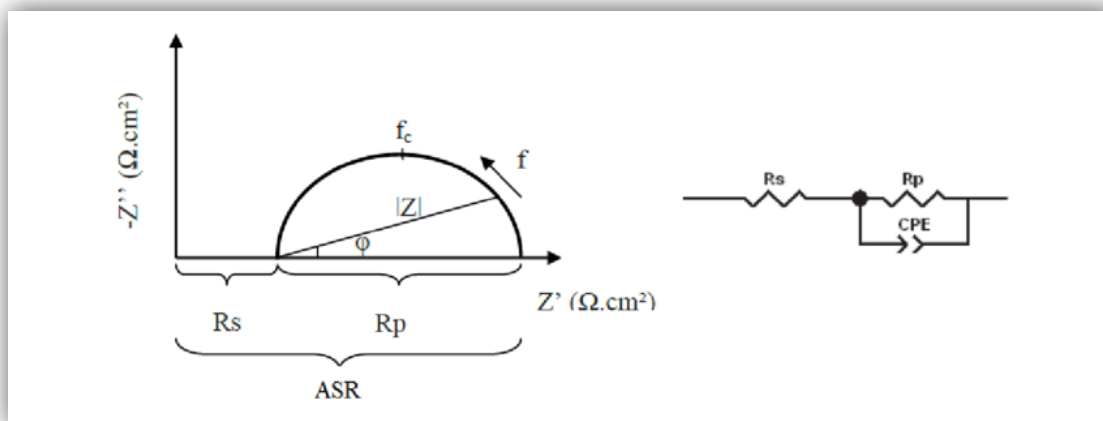


Figure I.8 : Diagramme de Nyquist et le circuit électrique équivalent associé

I.7-Inhibition de la corrosion par les tetra alkyles d'ammonium :

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion vise principalement à stopper ou ralentir la corrosion électrochimique dans des milieux aqueux agressifs. L'emploi de composés organiques à base d'amine représente une approche récente pour lutter contre la dégradation des métaux et alliages par des agents corrosifs dans la nature et l'industrie. Ces composés sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité environnementale. Les halogénures de tétra-alkyl d'ammonium présentent des propriétés protectrices satisfaisantes, et leur efficacité inhibitrice peut être améliorée par l'ajout d'autres composés, grâce à des effets de synergie. Dans ce contexte, nous avons mené une étude sur l'effet de ces inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré, en les comparant à d'autres composés connus[16, 17].

I.8.Inhibition de l'acier X70dans un milieu HCl

L'inhibition et l'effet de la concentration d'une série de sels d'ammonium quaternaire d'alkyle sur la corrosion du fer dans 1 M

Des solutions de HCl ont été étudiées. D'autres chercheurs ont également étudié la mécanismes d'adsorption des cations n-alkyl ammonium quaternaire en milieu acide. Ces les composés s'adsorbent sur la surface métallique et suppriment la dissolution et la réduction du métal réactions. L'effet synergique entre les cations organiques et les anions halogénures est considéré comme être un facteur important dans l'effet inhibiteur sur la corrosion des métaux. Autres chercheurs ont également montré que la structure des groupes alkyles et le type d'ions halogénures dans les inhibiteurs d'halogénure d'ammonium quaternaire d'alkyle affectent grandement l'efficacité de l'inhibition [3].

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Cette étude a été menée au sein du laboratoire de recherche de l'Université Amar Telidji de Laghouat, dans cette partie, nous allons décrire les produits et matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux et leurs interprétations.

II.1. Matériaux :

➤ L'acier X70 :

L'acier X70 utilisé dans les secteurs nécessitant des matériaux à très haute résistance mécanique, comme l'industrie pétrolière et gazière, les infrastructures de transport et les applications industrielles lourdes les installations des hydrocarbures

Tableau II. 1:Composition chimique de l'acier X70 étudié en % massique [18]

Elément	Cr	Ni	Mn	Si	Nb	Co	Mo	
% massique	0.005	0.062	1.664	0.021	0.032	0.015	0.012	
Elément	Cu	S	P	Ti	Al	C	V	Fe
% massique	0.315	0.001	0.009	0.003	0.034	0.172	0.066	Reste

II.2. Produits

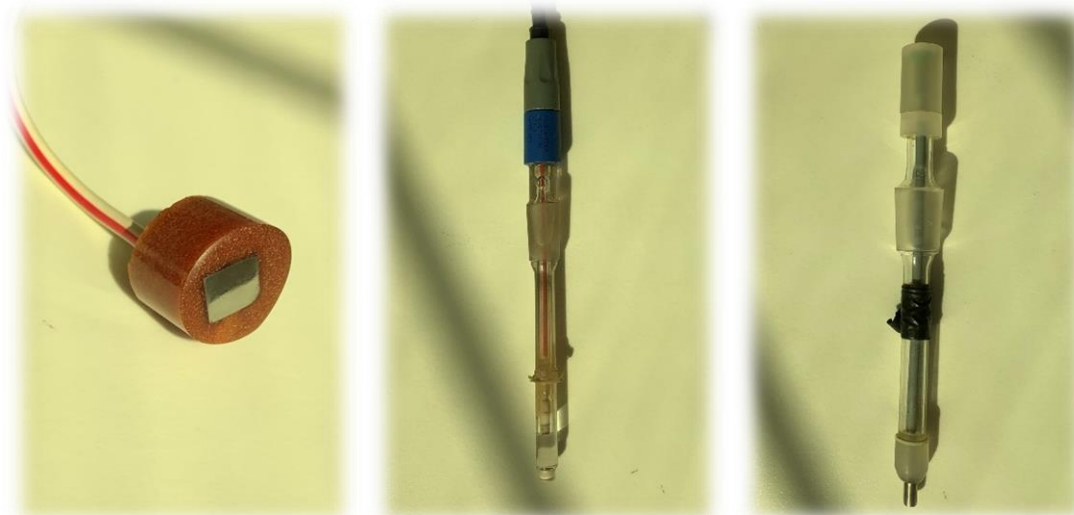
- Acide chlorhydrique HCl (37%)
- Iodure-tetrabutylammonium $C_{16}H_{36}IN$
- Tungstate de sodium Na_2WO_4
- Chlorure de tris(éthylènediamine)chrome(III) $Cr(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3Cl_3$
- Chlore de potassium KCl
- Nitrate de zinc hexa hydraté $Zn(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$
- Thiocyanate de potassium KSCN.
- Méthanol CH_3OH .
- Ethanol C_2H_6OH .
- Eau distillée commerciale.

II.3. Matériels

- Potentiostat PGZ-402 (VoltaLab)
- Electrodes.
- Agitateurs magnétiques (OVAN).
- Balance (OHAUS).
- Verrerie courante de laboratoire.

II.4. Préparation d'échantillon

- **Électrode de travail** : L'électrode de travail est fabriquée à partir d'acier X70 avec une section de 1 cm^2 , enrobée dans une résine pour obtenir une surface d'attaque homogène. Le polissage mécanique de l'électrode de travail est effectué de manière successive pour préparer l'état de surface. On utilise du papier abrasif avec une granulométrie pouvant atteindre 1000, puis on le rince avec de l'eau distillée, on le dégraisse avec de l'éthanol et on le sèche.
- **Électrode de référence** : Une électrode au calomel saturée (ECS) est utilisée comme électrode de référence. Il est relié à l'électrolyte grâce à un pont en verre rempli d'une solution saturée de KCl.
- **Contre électrode** : est une électrode de platine d'une surface de 1 cm^2 placée en face de l'électrode de travail.



Électrode de travail

Électrode de référence

Contre électrode

Figure II. 1 : Les électrode

II.5. Montage et appareillage électrochimique

Nous avons réalisé les analyses électrochimiques en utilisant un potentiostat de PGZ-402 de la marque VoltaLab . Cela a permis d'appliquer ou de modifier un potentiel sur l'électrode de

travail, qui représente l'acier X70. Ainsi, on a pu mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et le contre-électrode, en utilisant un micro-ordinateur piloté par le logiciel Volta master 4

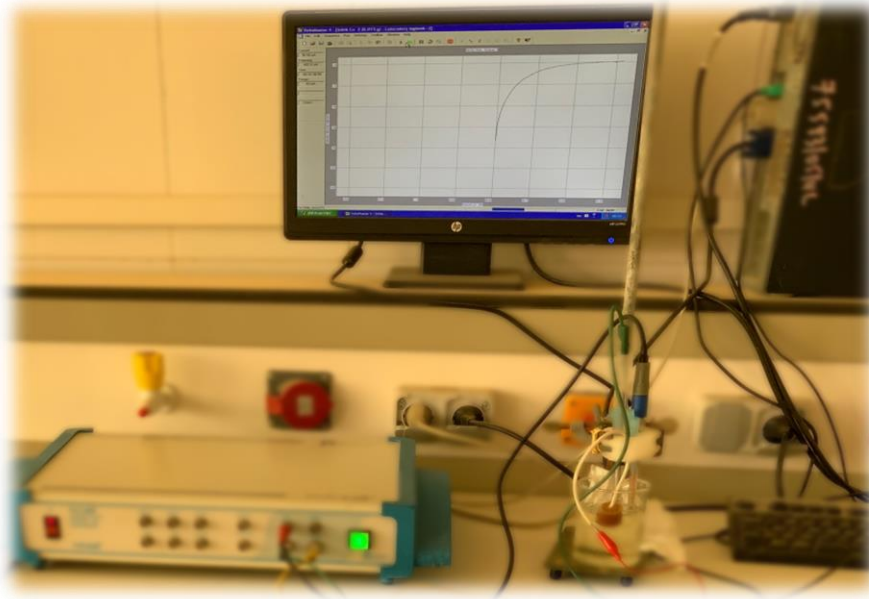


Figure II. 2: Dispositif Experimental

Les tests sont effectués en utilisant un système électrochimique à trois électrodes associé aux potentiostats, une cellule de contenance 200 ml, Une électrode de référence au calomel saturé en KCl à température ambiante est utilisée dans cette cellule. Elle est placée à proximité de l'électrode de travail afin de réduire la résistance de la solution. Une électrode auxiliaire en platine est placée en face de l'électrode de travail pour assurer une répartition homogène des lignes de courant. Enfin, l'électrode de travail d'une surface spécifique est ouverte à l'électrolyte.

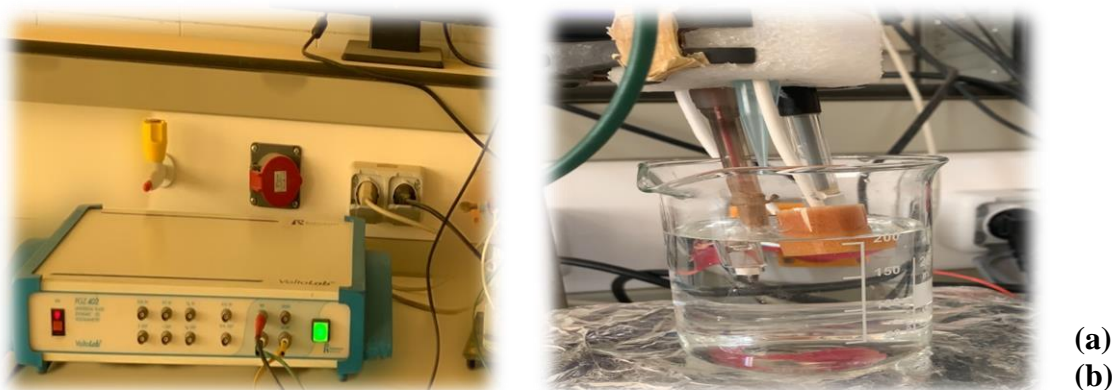


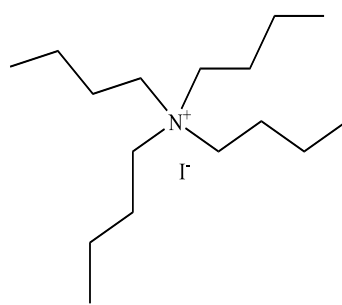
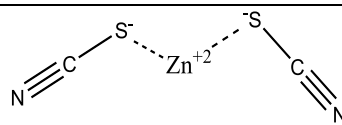
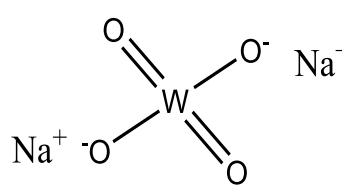
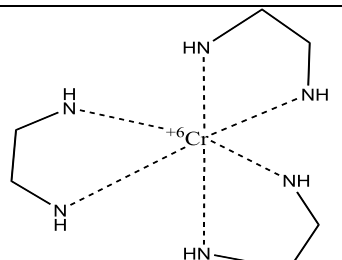
Figure II. 3:(a) Potentiostat VoltaLab, (b) Cellule électrochimique.

II.6 Milieu d'étude

II.6.1 La solution corrosive est l'acide chlorhydrique HCl (0,5M)

II.6.2 Les inhibiteurs utilisés :

Tableau II. 2 : Les molécules inorganique utilisées comme inhibiteurs

	Le nom selon IUPAC	La formule	La structure	La masse molaire (g/mol)
La molécule organique	Iodure tetrabutylammonium	I-TBA		369.37
	Thiocyanate de zinc	C ₂ N ₂ S ₂ Zn		181.5
Les molécules inorganique	Tungstate de sodium	Na ₂ WO ₄		293.82
	Trichlorure de tris(éthylènediamine)chrome (3+)	C ₆ H ₁₈ CrN ₆		226.24

II.7. Techniques d'analyse

Deux méthodes ont été choisies pour étudier les phénomènes de corrosion de l'acier X70 dans un milieu corrosif HCl 0.5 M

- En premier lieu, les techniques électrochimiques stationnaires offrent une meilleure compréhension du processus de corrosion dans divers milieux corrosifs, et permettent d'évaluer l'efficacité inhibitrice et la cinétique électrochimique.
- La technique électrochimique transitoire EIS nous permet comprendre les différents phénomènes présents à l'interface solution/métal (adsorption, diffusion ...).

Ces techniques électrochimiques permettent de caractériser les réactions d'oxydoréduction à l'interface métal/milieu. Ces mesures électrochimiques fournissent des informations sur la modification de cette interface. Les aspects plus quantitatifs de ces techniques, comme le traçage de courbes de Tafel ou la spectroscopie d'impédance, donnent accès à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système étudié. Ces paramètres permettent une caractérisation plus approfondie des phénomènes électrochimiques à l'interface. Ainsi, les méthodes électrochimiques offrent une approche à la fois qualitative et quantitative pour étudier les processus d'oxydoréduction se produisant à l'interface entre un métal et son environnement.

- **Mesure du potentiel libre**

La compréhension du potentiel libre est essentielle pour les courbes de polarisation. Après avoir effectué plusieurs essais, il est évident qu'un temps d'immersion pendant 30 minutes. Ce temps est suffisant pour la stabilisation du potentiel libre de l'échantillon.

Sa progression fournit des informations sur les événements qui se produisent à l'interface entre le métal et la solution et indique la durée requise pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique sont à vitesses équivalentes.

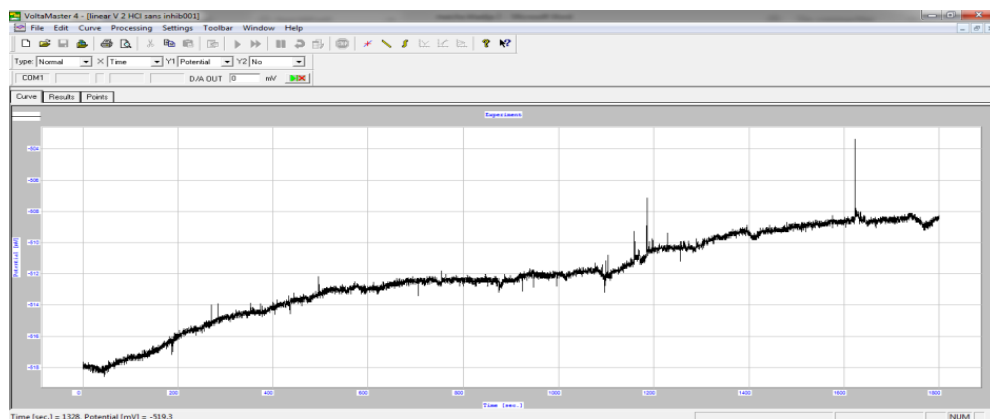


Figure II. 4: Suivi du potentiel en circuit ouvert

- **Impédance électrochimique**

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 90 min d'immersion en milieu acide chlorhydrique HCl 0.5M.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon OCP, sur une gamme de fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, avec un échantillonnage de 10 points par décade

Cette approche expérimentale permet d'obtenir des données d'impédance électrochimique sur une large plage fréquentielle, afin de caractériser le comportement électrochimique du système étudié dans les conditions spécifiées.

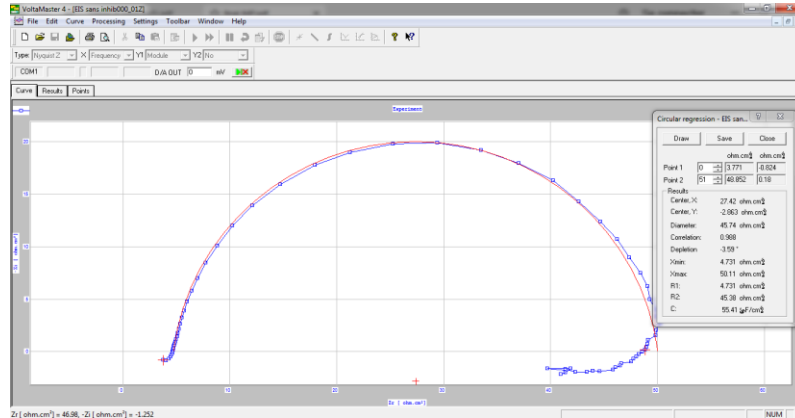


Figure II. 5: Diagramme de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 0.5M

- **Courbe de polarisation**

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel de [-800 mV à -200 mV/ECS], avec une vitesse de balayage égale à 30 mV/ min . Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

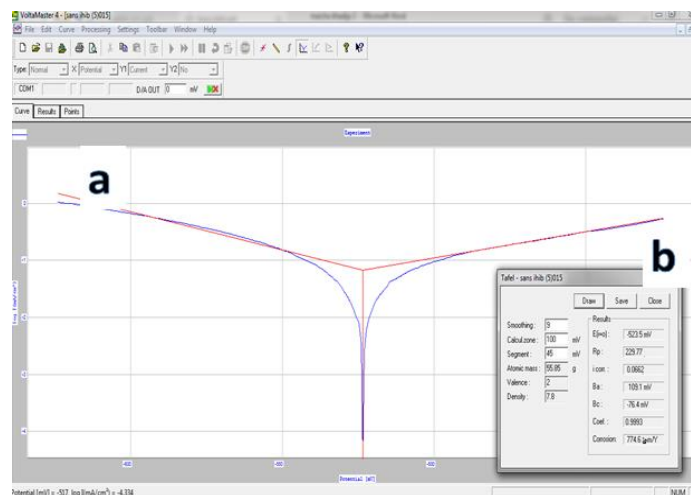


Figure II. 6: (a) droite de tafel, (b) paramètres électrochimiques

II.8. Résultats et discussion

Au cours de cette partie, nous allons exposer et analyser nos résultats provenant de la caractérisation électrochimique d'acier X70.

Les courbes de polarisation associées aux mesures des impédances électrochimiques nous permettent de déterminer leur état. les divers paramètres électrochimiques utilisés pour étudier l'efficacité inhibitrice de divers composés choisis et la synergie entre eux.

II.8.1.Caractérisation électrochimique de l'acier X70 :

➤ Potentiel d'abandon :

La figure II.7 représente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier X70

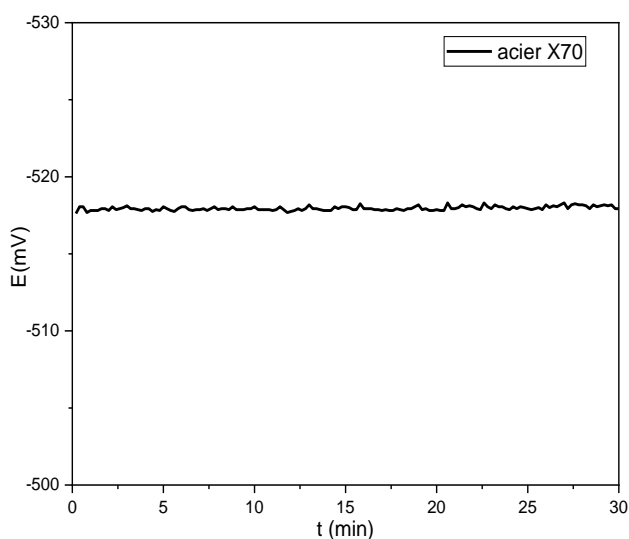


Figure II. 7: Evolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier X70 dans un milieu HCl 0.5 M

Le potentiel libre se stabilise à la valeur de -523 mV/ECS. Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à une passivation du métal par une couche protectrice en contact de l'électrolyte.

➤ Spectroscopie d'impédance électrochimique

Après avoir effectué plusieurs essais avec différents temps d'immersion et de mesures d'impédance électrochimique, nous avons constaté que la durée de 90 minutes correspond à la plus grande valeur atteinte par les paramètres de R_{tc} (résistance de transfert de charge). Puisque la résistance augmente, cela indique que le phénomène de corrosion est uniforme. Cependant, au-delà de cette durée, la résistance diminue lorsque la corrosion évolue vers une corrosion plus localisée sous forme de piqûres.

Les spectres d'impédance obtenus sont tracés après plusieurs d'immersion au potentiel d'abandon[19].

Les diagrammes de Nyquist mesurés sont représentés dans la figure II.8

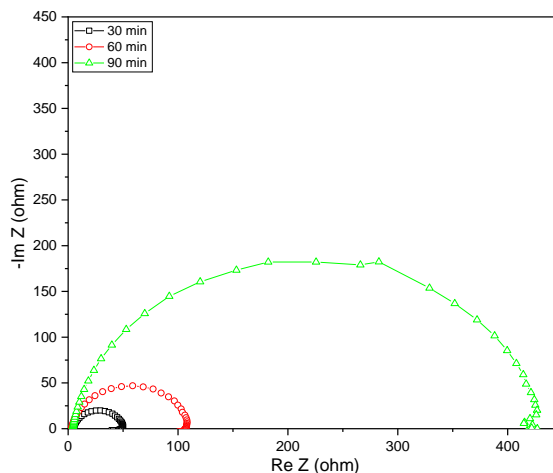


Figure II. 8: Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier X70 dans HCl 0.5M à différents temps d'immersion

Tableau II. 3: Paramètre électrochimiques déduits de diagramme d'impédance de l'acier X70 dans HCl 0.5M à différents temps d'immersion

Temps d'immersion	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	Q_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n
30 min	4.761	45.98	54.68	1
60 min	3.368	105.8	60.15	0.995
90min	3.976	427	58.88	0.999

➤ **Tracé de courbe de polarisation**

La courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 en milieu HCl 0.5 M est présentée dans la Figure II.9.

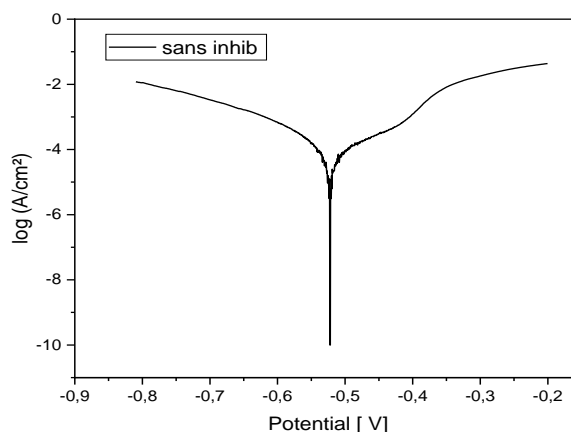


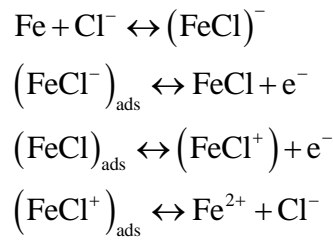
Figure II. 9: Courbe de tafel de l'acier X70 dans HCl 0.5 M

L'allure générale de La courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

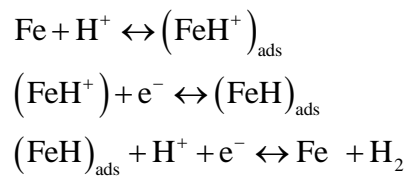
- Domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel de [-523 à -200] mV/ECS montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel.

- Domaine cathodique s'étend dans un intervalle de [-800 à -523] mV/ECS, qui est observable vers les potentiels les plus électronégatifs,

Correspondant à une oxydation progressive du fer selon les réactions suivantes : [20]



Et une réduction d'un oxydant de la solution



II.8.2 Effet de la concentration de la molécule I-TBA sur l'acier X70

➤ Tracé de courbe de Tafel

L'étude a été effectuée sur l'effet de variation de concentration de I-TBA de : 2, 4, 6 et 8 .10⁻⁴ M. La figure II.10 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 tracées à différentes concentrations avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn, dans un milieu HCl 0.5 M naturellement aéré.

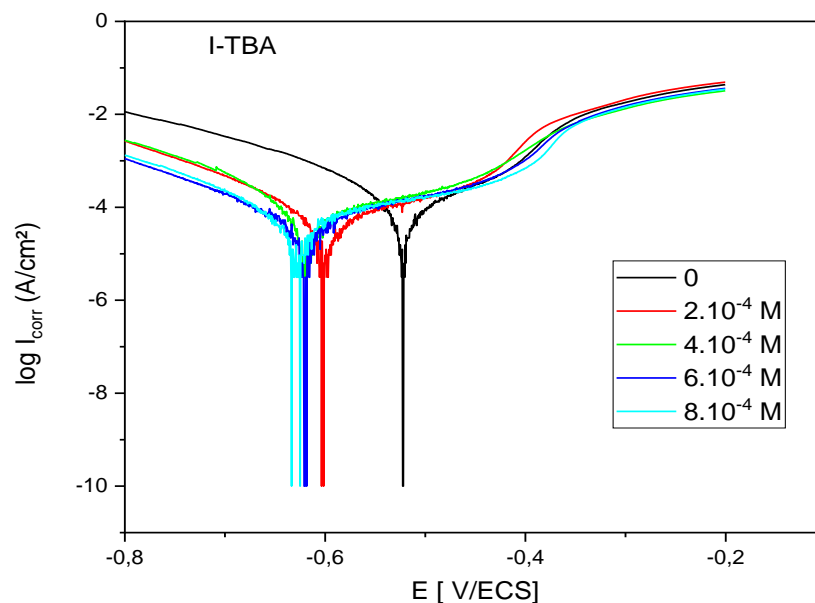


Figure II. 10: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M à différentes concentration de I-TBA

le tableau II.2 regroupe les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}), densité de courant de corrosion (i_{corr}), et l'efficacité inhibitrice ($EI\%$). Pour calculer le taux d'inhibition (Tableau III.4), on a utilisé l'équation suivante :

$$(EI\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inhib}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad \text{Équation II - 1}$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr}^{inhib} correspondent aux densités de courant de corrosion respectivement enregistrées en absence et en présence de la molécule I-TBA à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau II. 4: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition du I-TBA à différentes concentrations

C ($\times 10^4 M$)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	V_{corr} (mm/ans)	EI (%)
0	-523	0.290	229.7	118.8	-167.4	3.392	
2	-602	0.0768	569.28	197.1	-167.5	0.898	73
4	-620	0.0622	443.64	229.6	-167.6	0.727	78
6	-622	0.0507	658.19	223.4	-167.7	0.594	82
8	-629	0.0477	677.97	213.5	-107.1	0.558	83

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- ✓ La densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue lorsque la concentration de la molécule I-TBA augmente. C'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion.
- ✓ un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels des valeurs moins noble (électronégatifs), lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- ✓ L'efficacité inhibitrice atteint approximativement **83%** à **8.10⁻⁴M**.

Avant de faire la combinaison entre les inhibiteurs et en premier lieu nous avons testé les composés inorganiques uniquement dans les mêmes conditions opératoires concernant le comportement de l'acier X70 dans un milieu de HCl 0.5M à la température ambiante[21].

II.8.3 Effet de la concentration de la molécule Zn (SCN)₂ sur l'acier X70

➤ Tracé de courbe de Tafel

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier X70 en présence de Zn(SCN)₂ sont montrées sur la figure II.11.

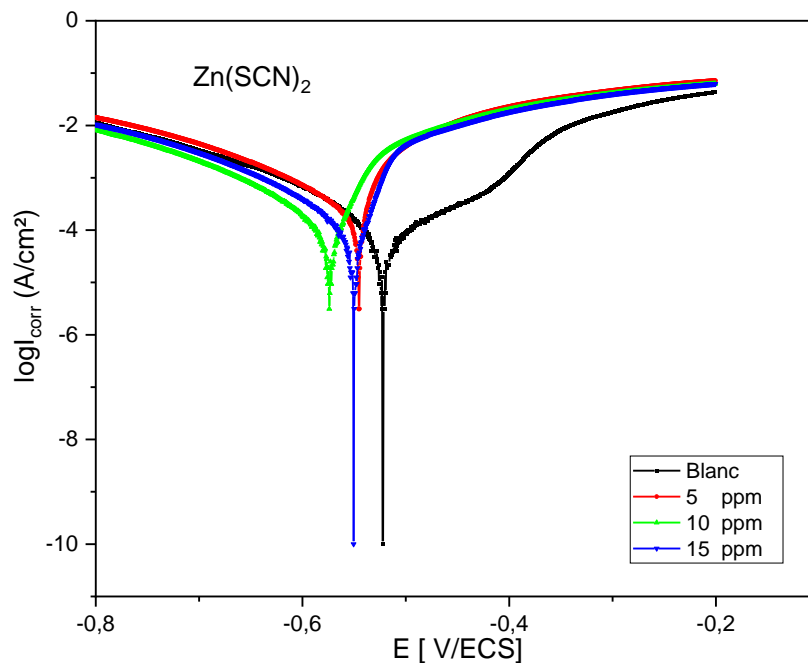


Figure II. 11: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M à différentes concentration de Zn(SCN)₂

Tableau II. 5: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de Zn(SCN)₂ à différentes concentrations

	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	V_{corr} (mm/ans)	EI (%)
0 ppm	-523	0.290	229.7	118.8	-167.4	3.392	
5 ppm	-547	0.2394	48.67	48.4	-111.2	2.799	17
10 ppm	-575	0.1412	121.87	26.6	-102.6	1.651	51
15 ppm	-551	0.1251	146.74	21.0	-98.8	1.463	56

✓ La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

- ✓ L'efficacité EI% augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 56% à 15ppm.
- ✓ Les potentiels de la corrosion se déplacent vers le sens négatif, le thiocyanate de zinc peut être considéré comme un inhibiteur cathodique à des concentrations élevées.
- ✓ Nous remarquons aussi l'augmentation de courant anodique et la variation de l'allure de la courbe dans ce domaine, ce qui signifie que l'ajout de $Zn(SCN)_2$ modifie la cinétique de la réaction d'oxydation du fer.

II.8.4 Effet de la concentration de la molécule Na_2WO_4 sur l'acier X70

➤ Tracé de courbe de Tafel

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 en milieu HCl 0.5M, en l'absence et en présence de l'inhibiteur Na_2WO_4 à différentes concentrations, sont présentées sur la figure II.12.

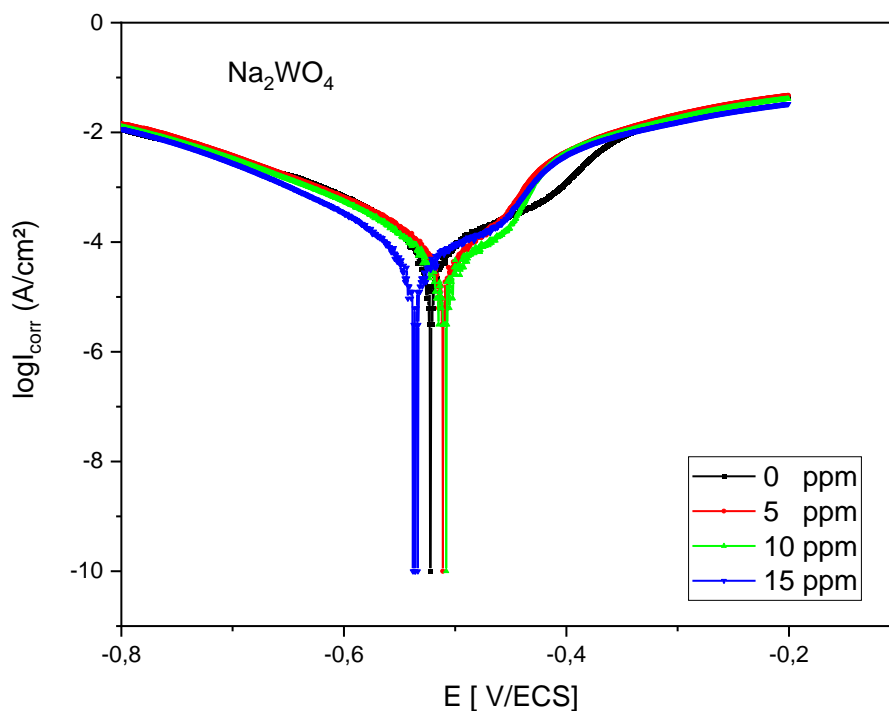


Figure II. 12: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M à différentes concentrations de Na_2WO_4

Tableau II. 6: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de Na₂WO₄ à différentes concentrations

	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	V_{corr} (mm/ans)	EI (%)
0 ppm	-523	0.290	229.7	118.8	-167.4	3.392	
5 ppm	-512	0.0978	271.98	59.5	-107.5	1.143	66
10 ppm	-512	0.0674	477.42	72.2	-97.6	0.788	76
15 ppm	-537	0.0769	354.92	115.9	-99.2	0.899	73

D'après les résultats on peut conclure que :

- ✓ Influence d'inhibition faible : Les courbes de polarisation pour les différentes concentrations de Na₂WO₄ montrent une faible variation du potentiel de corrosion (E_{corr}) avec l'augmentation de la concentration. Cela indique que l'ajout de Na₂WO₄ n'a pas un fort effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier X70.
- ✓ Les courbes de polarisation pour les différentes concentrations de Na₂WO₄ ont une allure similaire, avec des pentes cathodiques et anodiques qui restent relativement constantes. Cela suggère que le mécanisme de corrosion n'est pas fondamentalement modifié par l'ajout de l'inhibiteur.
- ✓ Le potentiel de corrosion (E_{corr}) varie peu avec l'augmentation de la concentration de Na₂WO₄, restant autour de -0.5 V/ECS. Cela indique que l'inhibiteur n'a pas d'effet majeur sur le potentiel de corrosion de l'acier X70 dans ces conditions.

II.8.5 Effet de la concentration de la molécule C₆H₁₈CrN₆ sur l'acier X70

➤ Tracé de courbe de Tafel

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 en milieu HCl 0.5M, en l'absence et en présence de l'inhibiteur C₆H₁₈CrN₆ à différentes concentrations (figure II.13).

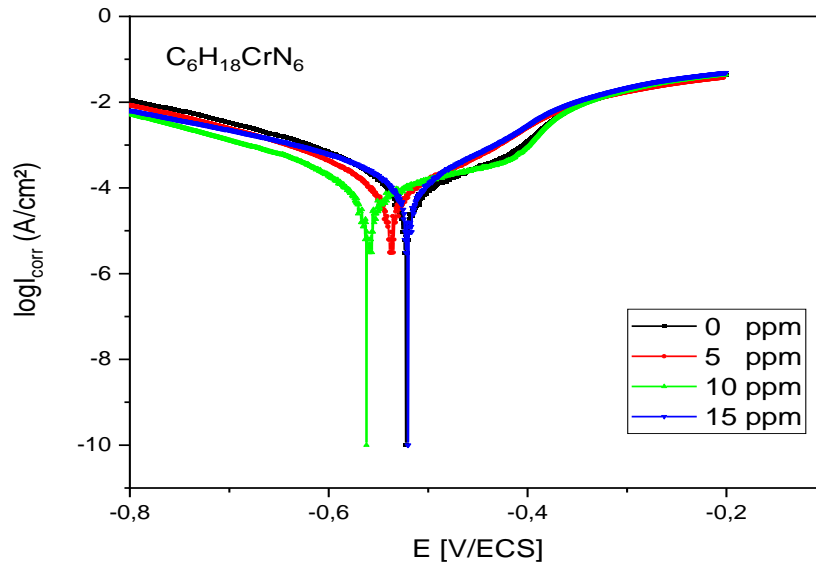


Figure II. 13. Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M à différentes concentrations de C₆H₁₈CrN₆

Tableau II. 7: Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 sans et avec l'addition de C₆H₁₈CrN₆ à différentes concentrations

	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	V_{corr} (mm/ans)	EI (%)
0 ppm	-523.5	0.290	229.7	118.8	-167.4	3.392	
5 ppm	-539.4	0.065	236.91	98.1	-82	0.764	77%
10 ppm	-561.1	0.071	311.7	171.8	-90.8	0.836	75 %
15 ppm	-521.6	0.097	180	86.4	-97.3	1.140	66%

- ✓ On peut observer que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur C₆H₁₈CrN₆ de 5 ppm à 15 ppm n'entraîne pas de changements significatifs dans l'allure des courbes de polarisation. Cela suggère qu'au-delà d'une certaine concentration, l'inhibiteur n'apporte pas de bénéfice supplémentaire notable en termes de protection contre la corrosion.
- ✓ Les courbes de polarisation montrent que le potentiel de corrosion (E_{corr}) ne varie que faiblement avec l'augmentation de la concentration de C₆H₁₈CrN₆.
- ✓ La forme générale des courbes reste assez constante pour les différentes concentrations d'inhibiteur, avec des pentes cathodiques et anodiques qui ne changent pas significativement.

II.9.L'effet de synergie pour l'acier X70 :

Après avoir effectué un test des composés inorganiques dans les conditions opératoires du comportement de l'acier X70 dans un milieu HCl 0,5 M, nous avons fait une combinaison entre la valeur optimale de l' I-TBA(8.10^{-4} M) avec des différentes concentrations des inhibiteurs inorganiques.

➤ Tracé de courbe de tafel

La Figure II- 14 présente les courbes de polarisation de l'acier X70 dans un milieu acide HCl 0.5 en 15 ppm des différentes molécules inorganique avec 8.10^{-4} M de I-TBA .

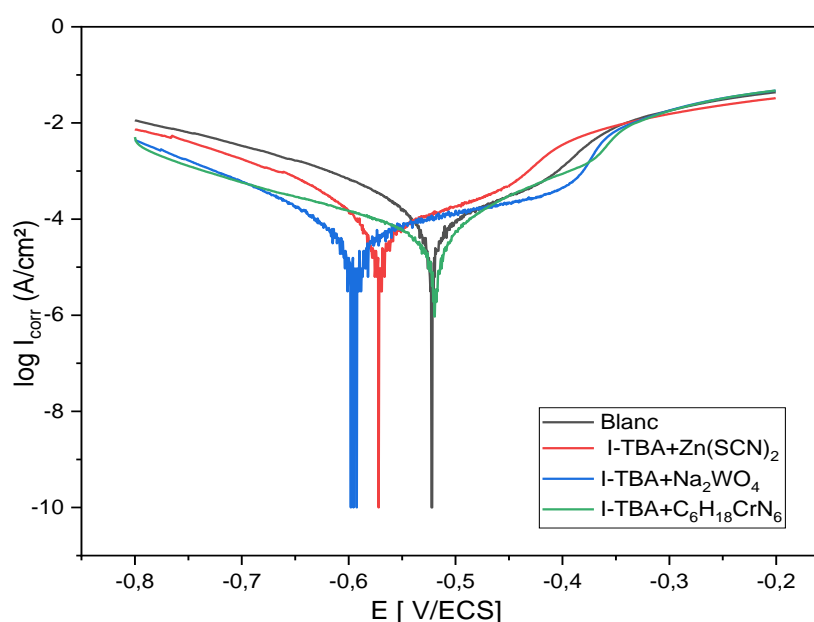


Figure II. 14: Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 0.5 M en 15 ppm des différentes molécules inorganiques + I-TBA (8.10^{-4} M)

Tableau II.8 : Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans HCl 0.5 M en 15 ppm des différentes molécules inorganiques + I-TBA (8.10^{-4} M)

Concentration (15ppm) +I-TBA	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	V_{corr} (mm/ans)	EI (%)
Blanc	-523.5	0.290	229.7	118.8	-167.4	3.392	
Zn(SCN)₂	-520.8	0.0439	459.95	82.6	-153.1	0.514	84%
Na₂WO₄	-592.3	0.0457	1410	184	-95.9	0.534	84 %
C₆H₁₈CrN₆	-520.8	0.0299	459.95	65	-100.6	0.350	91%

- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente en utilisant un mélange de 15 ppm de $C_6H_{18}CrN_6$ avec l'addition de I-TBA et nous donne une bonne efficacité (91 %).
- ✓ Le potentiel de corrosion se déplace vers le sens négatif (partie cathodique) ce qui montre l'effet de l'addition est un effet cathodique.
- **Spectroscopie d'impédance électrochimique**
 - **L'iodure de tétra-butyl-d'ammonium I-TBA**

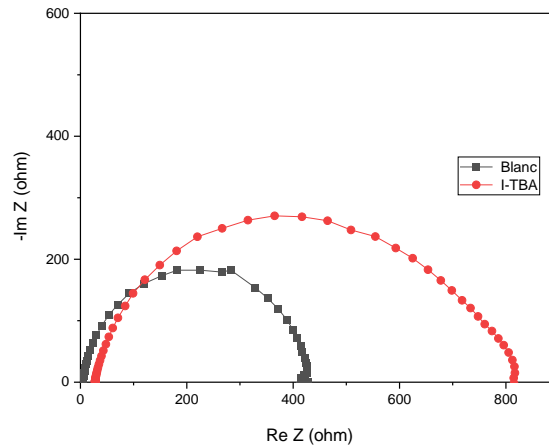


Figure II. 15: Diagramme de Nyquist d'acier X70 sans et avec 8.10^{-4} M de I-TBA

Le diagramme de Nyquist se compose d'une seule boucle capacitive située dans le domaine des hautes et moyennes fréquences, cette dernière est attribuée au phénomène de transfert de charge pur [22].

Les paramètres électrochimiques relatifs à ces spectres sont regroupés dans le Tableau II.9

Tableau II. 9: Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance

C ($\times 10^4$ M)	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	Q_{dl} ($\mu F/cm^2$)	N	EI (%)
0	3.949	426.8	85.91	0.999	/
8	23.20	790.0	31.83	0.984	45%

L'efficacité inhibitrice est calculée d'après la formule suivante :

$$EI (\%) = \frac{R_{tc}^{inhib} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inhib}} \times 100 \quad \text{Équation II.2}$$

Où R_{tc}^0 et R_{tc}^{inhib} représentent les résistances de transfert de charge sans et avec inhibiteur.

D'après le tableau le tracé d'impédance se développe au niveau de Nyquist, puis la fonction de concentration de l'inhibiteur I-TBA confirme la formation d'une couche protectrice, qui participe

également à l'augmentation de la résistance de transfert de charge qui s'accompagne d'une diminution de la capacité de la double couche[23].

Nous constatons aussi un déphasage par rapport à l'axe des réelles, (Figure II-15), qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation II.3, que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [24, 25].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n} \quad \text{Équation II.3}$$

Où Z_{CPE} : Élément à phase constante; C : Capacité; j : Nombre complexe; ω : Pulsation; n : Déphasage. Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = \frac{-j}{C\omega} \quad \text{Équation II.4}$$

Z_{dc} est la capacité de la double couche.

- Les inhibiteurs inorganiques $Zn(SCN)_2$, Na_2WO_4 et $C_6H_{18}CrN_6$

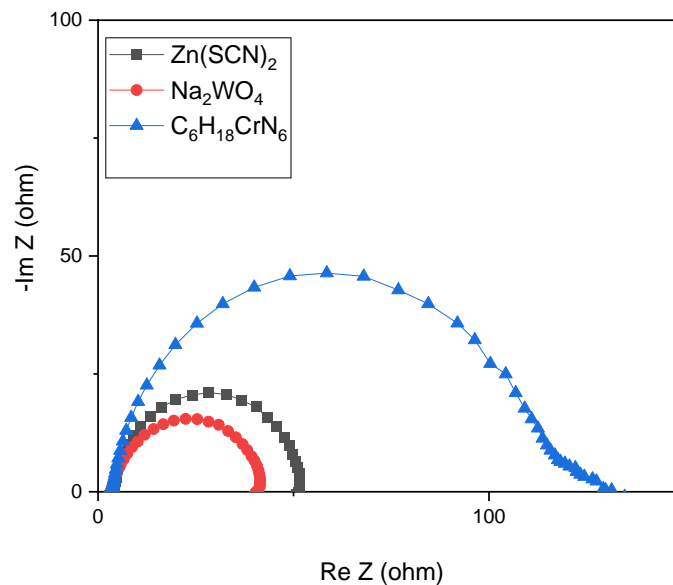


Figure II. 16:Diagrammes de Nyquist d'acier X70 avec inhibiteurs en concentration de 15 ppm

Tableau II. 10: Paramètres électrochimiques relevés des courbes d'impédance de l'acier X70 avec inhibiteurs en concentration de 15 ppm

Concentration (15 ppm)	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	Q_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n
$Zn(SCN)_2$	3.934	48.06	104.6	0.997
Na_2WO_4	3.397	39.29	127.9	0.998
$C_6H_{18}CrN_6$	3.026	115.7	68.74	0.98

- ✓ L'analyse de tableau, permet de remarquer que l'augmentation de la résistance de transfert de charge correspond à une diminution de la capacité de la double couche de chaque molécule inhibitrice.
- ✓ Les inhibiteurs inorganiques favorisent le phénomène de corrosion par piqûres.
- **Le I-TBA avec les inhibiteurs organiques $Zn(SCN)_2$, Na_2WO_4 et $C_6H_{18}CrN_6$**

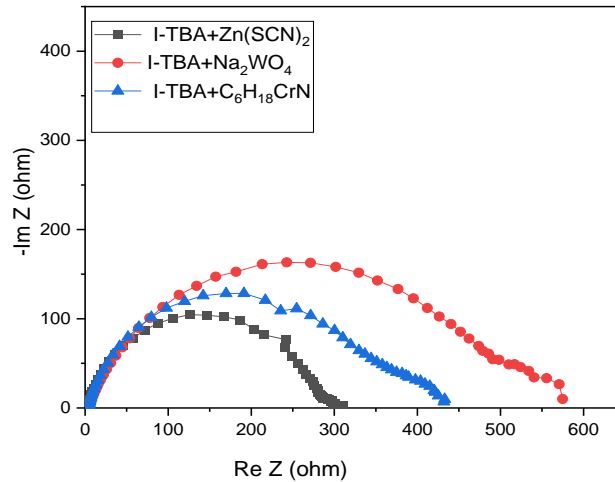


Figure II. 17: Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 en présence de 15ppm des inhibiteurs avec l'addition de 8.10^{-4} M de I-TBA

Tableau II. 11 : Paramètres électrochimiques relevés des diagrammes de Nyquist d'acier X70 en présence de 15ppm des inhibiteurs avec l'addition de 8.10^{-4} M de I-TBA

Concentration (15 ppm)	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	Q_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n
$Zn(SCN)_2$	2.814	283.9	44.83	0.993
Na_2WO_4	2.871	508.3	125.2	0.998
$C_6H_{18}CrN_6$	1.455	369.1	68.11	0.983

L'analyse de ces courbes nous permet de constater que les diagrammes d'impédance obtenus:

- ✓ Nous remarquons que les résistances de transfert des charges ont été diminuées avec l'addition des composés inorganiques dans le milieu corrosif qui contient l'I-TBA avec des concentrations fixées qui montre l'absence de l'effet de synergisme de la molécule de l'I-TBA avec ces composés, donc on peut conclure que les composés inorganiques dans un milieu de chlorhydrique favorise l'oxydation du fer par la corrosion uniforme et la corrosion par piqure.
- ✓ Généralement les inhibiteurs inorganiques ont un pouvoir oxydant d'ordre suivant :



Conclusion générale

III. Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 par l'iodure tétra-butyle d'ammonium (I-TBA) et par d'autres molécules inorganique d'une manière comparative dans un milieu acide chlorhydrique. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de ces molécules s'est articulée par l'introduction directe ces inhibiteurs en différentes concentrations dans la solution corrosive.

L'évaluation des propriétés inhibitrices a été effectuée par des méthodes électrochimiques stationnaires (polarisations) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

À partir des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques, l'action de l'iodure de Tétra-butyle-ammonium I-TBA et les trois composés inorganiques vis-à-vis de l'inhibition la corrosion de l'acier X70 peuvent être résumés ainsi :

- Le I-TBA est un inhibiteur essentiellement cathodique, et les autres composés sont des inhibiteurs mixtes.
- Le I-TBA est plus efficace à faible concentration tandis que les autres composés à la même gamme des concentrations utilisées sont moins efficaces.

D'après les résultats mentionnés ci-dessus, il apparaît qu'il y a un faible potentiel pour l'utilisation de la synergie entre la molécule organique I-TBA et les composés inorganique dans le milieu chlorhydrique et d'après la modification des paramètres électrochimiques, on peut constater que les mécanismes mis en jeu sur le processus de la corrosion sont variés. La combinaison de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$ avec le I-TBA augmente l'efficacité inhibitrice à cause de la présence du ligand bidentée éthylendiamine.

Afin de finaliser ce travail et comme perspectives, il est important de :

- Changer le milieu d'étude.
- Utiliser des techniques de caractérisation comme le MEB, DRX ... etc.
- Tester les inhibiteurs inorganiques sur d'autre matériau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Lamoureux, J.J., *Précis de corrosion* 1994: Masson.
2. Verma, C., M. Quraishi, and A. Singh, *5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid*. Journal of Taibah University for Science, 2016. **10**(5): p. 718-733.
3. H. Ahmed, F.M.a.Z.A., *Corrosion inhibition of X70 steel by tetrabutylammonium iodide in 1 M HCl at different temperatures*. Int. J. Corros. Scale Inhib, 2023.
4. Grosogeat, B. and P. Colon, *La corrosion*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
5. Benmessaoud Left, D., et al., *Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique*. 2013.
6. Partie, A., *Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs*. HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES, 2006.
7. .H, A., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 et du cuivre par des halogénures de tétra- alkyl- ammonium et les thiocyanates dans un milieu chloruré, in genie de procedes* 2017, Amar Telidji.
8. DJELLAB, M., *Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides*, 2019, Université Mohamed Khider-Biskra.
9. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* 2003: Presses polytechniques et universitaires romandes.
10. Chibani, A. and B. Mezhoud, *Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*. 2010.
11. Bommersbach, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, 2005.
12. Ouici, H., et al., *Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **803**: p. 125-134.
13. Ait Ali Yahia, S., *Elaboration et caractérisation des nanotubes de TiO₂*, 2012, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.
14. Normand, B., *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique* 2004: PPUR presses polytechniques.
15. Jorcin, J.-B., *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la de lamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, 2007.
16. Harvey, T., F. Walsh, and A. Nahlé, *A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **266**: p. 160-175.
17. BOUREZG, M.T., *Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu agressif par des composés à base de thiocyanates*, 2013, Université de Laghouat- Amar Telidji.
18. HAMDI Ahmed , B.D., *The corrosion inhibition effect of Cerium (III) ions for X70 steel in 3% NaCl medium*. INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED STUDIES IN COMPUTER SCIENCE & ENGINEERING, 2022.

19. Amin, M.A., et al., *The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies*. *Electrochimica acta*, 2007. **52**(11): p. 3588-3600.
20. Jafari, H., K. Akbarzade, and I. Danaee, *Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives*. *Arabian journal of chemistry*, 2019. **12**(7): p. 1387-1394.
21. Bentiss, F., et al., *Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole in sulfuric acid solution*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002. **32**: p. 671-678.
22. Macdonald, J.R., *Impedance spectroscopy*. *Annals of biomedical engineering*, 1992. **20**: p. 289-305.
23. Veloz, M. and I. Gonzalez, *Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S*. *Electrochimica acta*, 2002. **48**(2): p. 135-144.
24. Hsu, C. and F. Mansfeld, *Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y₀ into a capacitance*. *Corrosion*, 2001. **57**(09).
25. Hassan, H.H., *Perchlorate and oxygen reduction during Zn corrosion in a neutral medium*. *Electrochimica acta*, 2006. **51**(26): p. 5966-5972.

ملخص:

في هذه الأطروحة، كنا مهتمين بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ X70 في محلول 0.5 مولار من حمض الهيدروكلوريك، وذلك باستخدام يوديد رباعي بيوتيل الأمونيوم (I-TBA)، والثيوسيانات وتغنسات الصوديوم، ومقارنتها بالمثبطات الأخرى المعروفة. تم استخدام القياسات الكهروكيميائية للحالة المستقرة والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) لتوصيف الكفاءة المثبطة. يقارن الجزء الأول من الدراسة التأثيرات المثبطة للتآكل لكل من مكونات I-TBA والمثبطات الأخرى على الفولاذ X70. بالنسبة لتركيز 8.10^{-4} ، تم الحصول على أقصى كفاءة تبلغ حوالي 83% باستخدام I-TBA. في الجزء الثاني، قمنا بدراسة التأثير التآزري بين I-TBA والمثبطات غير العضوية الأخرى. أتاحت لنا هذه الدراسة تحسين الكفاءة المثبطة بمعدل 19% تقريبًا باستخدام مزيج من اثنين من المثبطات.

الكلمات المفتاحية: التآكل، التثبيط، الفولاذ X70، التآزر، رباعي بوتيل الأمونيوم.

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude sur l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 dans une solution HCl 0,5 M, principalement à l'aide de l'iodure de tétrabutylammonium (I-TBA), des thiocyanates et du tungstate de sodium, en les comparant à d'autres inhibiteurs connus. Des mesures électrochimiques stationnaires et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été utilisées pour caractériser l'efficacité inhibitrice. La première partie de l'étude compare les effets inhibiteurs de la corrosion de l'acier X70 de chacun des constituants de l'I-TBA et des autres inhibiteurs. Pour une concentration de $8 \times 10^{-4} M$, une efficacité maximale de l'ordre de 83% a été obtenue avec l'I-TBA. Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'effet synergique entre l'I-TBA et les autres inhibiteurs inorganiques. Cette étude nous a permis d'améliorer l'efficacité inhibitrice jusqu'à un taux d'environ 91% en utilisant une combinaison de deux inhibiteurs.

Mots clés : Corrosion, inhibition, AcierX70, synergie, Tétra-Butyl-Ammonium.

Abstract

In this dissertation, we were interested in the study on the inhibition of corrosion of X70 steel in a 0.5 M HCl solution, mainly using tetrabutylammonium iodide (I-TBA), thiocyanates and sodium tungstate, comparing them to other known inhibitors. Steady-state electrochemical measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to characterize the inhibitory efficiency. The first part of the study compares the corrosion-inhibiting effects of each of the constituents of I-TBA and other inhibitors on X70 steel. For a concentration of $8 \times 10^{-4} M$, a maximum efficiency of around 83% was obtained with I-TBA. In the second part, we studied the synergistic effect between I-TBA and other inorganic inhibitors. This study allowed us to improve the inhibitory efficiency to a rate of approximately 94% using a combination of two inhibitors.

Key words: Corrosion, inhibition, SteelX70, synergy, Tetra-Butyl-Ammonium.