République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : GUERMIT Mebarek Abde raoufe

SOFRANI Maamar Abdelbaset

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie Pétrochimique

Thème

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X70 par trois composés chimiques dans un milieu chloruré

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mme. BELHADJ Soraya	MC-B	Présidente
Mme. AMEUR Kheira	MA-A	Examinatrice
Mme. BOUTASSOUNA Nassima	MA-A	Rapporteuse

Promotion : JUIN 2026

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents, qui ont été ma source d'inspiration et de motivation. Leurs sacrifices, leur patience et leur amour inconditionnel m'ont permis d'atteindre cet objectif. Que Dieu les protège et leur accorde une longue vie.

À mes chers frères et sœurs, pour leur soutien indéfectible.

À toute ma famille, à mes amis et à tous ceux qui m'ont soutenu durant mon parcours.

À mon binôme ***Maamar****, pour sa collaboration, sa patience et son sérieux tout au long de ce travail.*

GUERMIT Mebarek Abde Raoufe

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, à qui je dois tout. Leurs sacrifices, leur amour et leurs encouragements ont été le moteur de ma réussite. Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude envers eux. Que Dieu les bénisse.

À mes chers frères et sœurs, pour leur affection et leur soutien permanent.

À toute ma famille, à mes amis fidèles et à tous mes camarades de promotion.

À mon binôme ***Mebarek****, pour son esprit d'équipe, sa rigueur et son amitié sincère durant la réalisation de ce travail.*

SOFRANI Maamar Abdelbaset

Remerciements

*Nous remercions avant tout **ALLAH** le Tout-Puissant, de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrante, **Madame BOUTASSOUNA Nassima**, pour son encadrement rigoureux, ses précieux conseils, sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordée tout au long de ce travail.*

*Nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury, **Madame BELHADJ Soraya** qui nous a fait l'honneur de présider la soutenance, et **Madame AMEUR Kheira** qui a accepté d'examiner notre travail.*

*Nos remerciements vont également à **l'équipe du laboratoire DIDCASE** pour son soutien technique et scientifique précieux durant toute la phase expérimentale.*

*Nous remercions l'ensemble des enseignants du **Département de Génie des Procédés** pour la qualité de la formation reçue.*

*Une pensée toute particulière à **nos chers parents***, pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien inconditionnel, ainsi qu'à nos familles, nos amis et nos camarades de promotion.**

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Mebarek & Maamar

.

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
API	American Petroleum Institute
CE	Contre-électrode
E	Potentiel
Ecorr	Potentiel de corrosion
ECS	Électrode au calomel saturé
ENH	Électrode normale à hydrogène
icorr	Densité de courant de corrosion
OCP	Open Circuit Potential (Potentiel en circuit ouvert)
Ppm	Partie par million
R (%)	Rendement inhibiteur
SCE	Saturated Calomel Electrode
Tafel	Pente de Tafel
Vcorr	Vitesse de corrosion
WE	Working Electrode (Électrode de travail)
$\boldsymbol{\beta_a}$	Pente de Tafel anodique
$\boldsymbol{\beta_c}$	Pente de Tafel cathodique
ΔEcorr	Déplacement du potentiel de corrosion
Δm	Perte de masse
Θ	Taux de recouvrement de surface

LISTE DES FIGURES

N° de figure	Titre de la figure	PAGE
Figure I.1	Schéma d'une cellule électrochimique de corrosion formée à la surface d'un acier au carbone en solution chlorurée	08
Figure I.2	Représentation schématique de l'amorçage et de la propagation d'une piqûre en présence d'ions chlorure	10
Figure I.3	Microstructure typique d'un acier API 5L X70 après élaboration thermomécanique contrôlée	14
Figure I.4	Formation et évolution des produits de corrosion sur l'acier X70 en milieu chloruré	16
Figure I.5	Mécanisme d'action des ions chlorure sur la rupture locale d'un film de corrosion	18
Figure II.1	Schéma général de classification des inhibiteurs de corrosion	28
Figure II.2	Représentation schématique de l'adsorption d'un inhibiteur organique sur l'acier X70	35
Figure II.3	Schéma général d'une cellule électrochimique de corrosion	37
Figure II.4	Relation entre l'équation de Butler-Volmer et les domaines de Tafel	40
Figure II.5	Allure générale d'une courbe de polarisation potentiodynamique avec et sans inhibiteur	41
Figure II.6	Principe d'extrapolation des droites de Tafel pour la détermination de Ecorr et icorr	43
Figure II.7	Représentation schématique de la résistance de polarisation au voisinage de Ecorr	44
Figure III.1	Structure moléculaire de la sulfanilamide	55
Figure III.2	Structure moléculaire de la pyrrolidinone	55
Figure III.3	Structure moléculaire de l'hydroxylamine	56
Figure III.4	Principe de la méthode gravimétrique par perte de masse	57
Figure III.5	Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	59
Figure III.6	Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de polarisation de l'acier X70 dans une solution de NaCl à 0,5 %.	60
Figure IV.1.1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion	67
Figure IV.1.2	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en absence d'inhibiteur	69
Figure IV.2	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 10 ppm de l'inhibiteur A	70
Figure IV.3	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur A	70
Figure IV.4	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur A	71
Figure IV.5	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur A	71
Figure IV.6	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 80 ppm de l'inhibiteur A	72
Figure IV.7	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur A	72

Figure IV.8	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur A	73
Figure IV.9	Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur A	75
Figure IV.10	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur B	76
Figure IV.11	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur B	77
Figure IV.12	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur B	77
Figure IV.13	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur B	78
Figure IV.14	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur B	78
Figure IV.15	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 200 ppm de l'inhibiteur B	79
Figure IV.16	Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur B	81
Figure IV.17	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur C	82
Figure IV.18	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur C	82
Figure IV.19	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur C	83
Figure IV.20	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur C	83
Figure IV.21	Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur C	84
Figure IV.22	Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur C	85

Table des matières

DÉDICACE i

REMERCIEMENTS ii

LISTE DES ABRÉVIATIONS……..... iii

LISTE DES FIGURES iv

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

CHAPITRE I:GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION DE L'ACIER X70 EN MILIEU CHLORURÉ..... 3

I.1. Introduction.....4

I.2. Généralités sur la corrosion.....4

I.2.1. Définition de la corrosion.....4

I.2.2. Importance économique et industrielle de la corrosion.....5

I.2.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion.....5

I.2.4. Aspects cinétiques de la corrosion.....6

I.3. Mécanismes électrochimiques de la corrosion.....6

I.3.1. Réactions anodiques.....6

I.3.2. Réactions cathodiques.....7

I.3.3. Formation des cellules électrochimiques de corrosion.....8

I.4. Principales formes de corrosion des aciers.....9

I.4.1. Corrosion uniforme.....9

I.4.2. Corrosion galvanique.....9

I.4.3. Corrosion par piqûres.....9

I.4.4. Corrosion sous contrainte.....10

I.4.5. Corrosion-érosion.....11

I.5. Facteurs influençant la corrosion des aciers.....11

I.5.1. Nature et composition du métal.....11

I.5.2. Température.....12
I.5.3. pH du milieu.....12
I.5.4. Concentration en oxygène dissous.....12
I.5.5. Présence des ions chlorure.....13
I.6. Corrosion de l'acier au carbone X70.....13
I.6.1. Présentation de l'acier X70.....13
I.6.2. Composition chimique et microstructure.....14
I.6.3. Propriétés mécaniques et domaines d'application.....14
I.6.4. Comportement de l'acier X70 en milieu corrosif.....15
I.6.5. Produits de corrosion formés à la surface de l'acier X70.....15
I.7. Corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré.....16
I.7.1. Généralités sur les milieux chlorurés.....16
I.7.2. Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium.....16
I.7.3. Influence des ions chlorure sur la corrosion des aciers.....17
I.7.4. Mécanisme d'action des ions chlorure.....17
I.7.5. Rupture des couches protectrices en présence des chlorures.....18
I.7.6. Utilisation du NaCl comme milieu corrosif de référence.....18
I.7.7. Applications industrielles des milieux chlorurés.....19
I.7.8. Justification du choix du NaCl dans cette étude.....19
I.8. Méthodes de protection contre la corrosion.....19
I.8.1. Revêtements de protection.....19
I.8.2. Protection cathodique.....20
I.8.3. Protection anodique.....20
I.8.4. Inhibiteurs de corrosion.....20
I.9. Conclusion.....21
Références.....22
CHAPITRE II : INHIBITEURS DE CORROSION ET BASES ÉLECTROCHIMIQUES…23

II.1. Introduction.....24
II.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....24
II.2.1. Définition.....24
II.2.2. Importance industrielle.....24
II.2.3. Critères d'un inhibiteur efficace.....25
II.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....25
II.3.1. Inhibiteurs anodiques.....25
II.3.2. Inhibiteurs cathodiques.....26
II.3.3. Inhibiteurs mixtes.....26
II.3.4. Inhibiteurs organiques.....26
II.3.5. Inhibiteurs inorganiques.....27
II.4. Mécanismes d'action des inhibiteurs.....28
II.4.1. Adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique.....28
II.4.2. Adsorption physique.....29
II.4.3. Adsorption chimique.....29
II.4.4. Formation d'un film protecteur.....30
II.4.5. Isothermes d'adsorption.....30
II.4.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....31
II.4.7. Énergie d'activation et équation d'Arrhenius.....32
II.4.8. Équation de l'état de transition.....33
II.4.9. Application aux inhibiteurs étudiés.....34
II.5. Notions fondamentales d'électrochimie.....35
II.5.1. Réactions d'oxydation.....35
II.5.2. Réactions de réduction.....35
II.5.3. Couple redox.....36
II.5.4. Potentiel électrochimique.....36
II.5.5. Cellule électrochimique.....36

II.6. Corrosion électrochimique....37
II.6.1. Théorie du potentiel mixte....37
II.6.2. Potentiel de corrosion $Ecorr$....37
II.6.3. Densité de courant de corrosion $icorr$....37
II.7. Cinétique électrochimique....38
II.7.1. Polarisation électrochimique....38
II.7.2. Surtension anodique....38
II.7.3. Surtension cathodique....38
II.7.4. Équation de Butler-Volmer....38
II.8. Courbes de polarisation....39
II.8.1. Polarisation potentiodynamique....39
II.8.2. Domaine anodique....40
II.8.3. Domaine cathodique....40
II.8.4. Allure générale des courbes de polarisation....40
II.9. Méthode d'extrapolation de Tafel....41
II.9.1. Théorie de Tafel....41
II.9.2. Pente anodique βa....41
II.9.3. Pente cathodique βc....41
II.9.4. Principe de détermination de $Ecorr$....41
II.9.5. Principe de détermination de $icorr$....42
II.10. Résistance de polarisation....42
II.10.1. Définition....42
II.10.2. Résistance de polarisation Rp....43
II.10.3. Équation de Stern-Geary....43
II.10.4. Relation entre Rp et $icorr$....43
II.11. Calcul de la vitesse de corrosion....44
II.11.1. Loi de Faraday....44

II.11.2. Densité de courant de corrosion.....45
II.11.3. Vitesse de corrosion *Vcorr*.....45
II.11.4. Unités de corrosion.....45
II.12. Évaluation de l'efficacité des inhibiteurs.....46
II.12.1. Rendement inhibiteur.....46
II.12.2. Taux de recouvrement de surface.....46
II.12.3. Approche d'interprétation des résultats électrochimiques.....47
II.13. Conclusion.....47
Références.....49
CHAPITER III MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....52
III.1 Introduction.....53
III.2 Matériau étudié : acier X70.....53
III.3Composition chimique de l'acier X70.....53
III.4 Préparation des échantillons.....54
III.5 Milieu corrosif.....54
III.5.1 Solution NaCl 0,5 %.....54
III.6 Inhibiteurs étudiés.....54
III.6.1 Sulfanilamide.....55
III.6.2 Pyrrolidinone.....55
III.6.3 Hydroxylamine.....56
III.7 Méthode de perte de masse.....56
III.7.1 Protocole expérimental.....56
III.7. 2 Calcul de la vitesse de corrosion.....58
III.8. Études électrochimiques.....59
III.8.1 Cellule à trois électrodes.....59
III.8.2.1 Électrode de travail.....60
III.8.2.2 Électrode de référence (SCE).....60

III.8.2.3 Contre-électrode (Pt).....60
III.8.3Conditions opératoires.....61
III.8.4 Courbes de polarisation potentiodynamique.....61
III.9 Traitement des données.....62
III.10 Conclusion.....62
Références.....63
CHAPITER IV RÉSULTATS ET DISCUSSION.....65
Introduction.....66
IV.1. Comportement électrochimique de l'acier X70 dans NaCl 0,5 % sans inhibiteur.....66
IV.2. Effet de l'inhibiteur A (Sulfanilamide) sur la corrosion de l'acier X70.....67
IV.2.1. Résultats électrochimiques.....67
IV.2.2. Courbes de polarisation.....67
IV.3. Effet de l'inhibiteur B (Pyrrolidinone) sur la corrosion de l'acier X70.....74
IV.3.1. Résultats électrochimiques.....74
IV.3.2. Courbes de polarisation.....74
IV.4. Effet de l'inhibiteur C (Hydroxylamine) sur la corrosion de l'acier X70.....79
IV.4.1. Résultats électrochimiques.....79
IV.4.2. Courbes de polarisation.....80
IV.5. Comparaison des trois inhibiteurs.....84
IV.5.3. Influence de la structure moléculaire.....85
IV.6. Mécanisme d'inhibition et type d'inhibiteur.....86
IV.6.1. Détermination du type d'inhibiteur.....86
IV.6.2. Mécanisme d'adsorption.....87
IV.7. Effet de la concentration.....87
Conclusion.....88
Références.....89
CONCLUSION GÉNÉRALE.....91

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La corrosion des aciers au carbone représente l'un des principaux défis industriels dans le secteur des hydrocarbures. L'acier API 5L X70, couramment employé dans la fabrication des pipelines, est particulièrement exposé à la dégradation lorsqu'il est en contact avec des milieux contenant des ions chlorure **[1].** Ces ions, présents dans l'eau de mer, les eaux de formation ou les solutions salines utilisées dans les opérations de forage, accélèrent la dissolution du métal et favorisent l'apparition de corrosion uniforme et par piqûres **[2].**

Pour limiter ces phénomènes, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion organiques constitue une approche efficace et relativement économique. La présente étude évalue l'efficacité de trois inhibiteurs organiques — la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine — sur la protection de l'acier X70 dans une solution de NaCl à 0,5 %. Le choix de ces molécules repose sur la présence d'hétéroatomes (azote, oxygène et soufre) susceptibles de s'adsorber à la surface métallique et de former un film protecteur **[3].**

L'objectif principal de ce travail est double. D'une part, il vise à caractériser le comportement corrosif de l'acier X70 en milieu chloruré par des méthodes gravimétrique et électrochimique. D'autre part, il cherche à établir une corrélation entre la structure chimique des trois inhibiteurs et leur performance inhibitrice, notamment à travers l'évolution des paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion et pentes de Tafel).

Pour atteindre ces objectifs, deux approches expérimentales complémentaires ont été mises en œuvre : la mesure de perte de masse pour déterminer la vitesse de corrosion moyenne, et la polarisation potentiodynamique pour analyser les mécanismes réactionnels et quantifier l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration.

Ce mémoire comprend quatre chapitres. Le Chapitre I présente les généralités sur la corrosion, les mécanismes électrochimiques, les caractéristiques de l'acier X70 et le rôle spécifique des milieux chlorurés. Le Chapitre II traite des inhibiteurs organiques, de leurs mécanismes d'adsorption et des principes fondamentaux des méthodes électrochimiques employées. Le Chapitre III décrit le matériel et les protocoles expérimentaux. Le Chapitre IV expose, analyse et discute les résultats obtenus.Les travaux réalisés devraient permettre de mieux comprendre l'efficacité relative de ces inhibiteurs dans un milieu représentatif des conditions rencontrées dans l'industrie des pipelines et d'identifier le composé le plus prometteur pour une protection efficace de l'acier X70.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION DE L'ACIER X70 EN MILIEU CHLORURÉ

I.1 Introduction

La corrosion des aciers au carbone constitue une problématique majeure dans les installations de transport des hydrocarbures. Les pipelines fabriqués en acier API 5L X70 sont exposés, durant leur service, à des milieux aqueux contenant des espèces agressives, parmi lesquelles les ions chlorure occupent une place centrale. Ces ions augmentent la conductivité du milieu, déstabilisent les couches d'oxydes formées à la surface du métal et favorisent l'amorçage de la corrosion localisée **[1], [5].**

L'étude de la corrosion de l'acier X70 en solution de NaCl repose sur deux aspects complémentaires. Le premier concerne les mécanismes électrochimiques responsables de la dissolution du fer. Le second porte sur les facteurs du milieu, en particulier la présence de chlorures, l'oxygène dissous, le pH et la nature des produits de corrosion. Ces éléments sont nécessaires pour interpréter les résultats obtenus par perte de masse et par polarisation potentiodynamique.

Ce chapitre présente les bases scientifiques directement liées au travail expérimental. Les notions développées concernent la corrosion électrochimique, les formes de corrosion pertinentes pour les aciers au carbone, les caractéristiques de l'acier X70 et le rôle du milieu chloruré. Les méthodes de protection sont abordées de manière synthétique, afin d'introduire l'utilisation des inhibiteurs organiques étudiés dans la suite du mémoire.

I.2 Généralités sur la corrosion

I.2.1 Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie comme la dégradation progressive d'un matériau, généralement métallique, sous l'action chimique ou électrochimique de son environnement. Dans le cas des aciers au carbone exposés à une solution aqueuse, cette dégradation correspond principalement à l'oxydation du fer en espèces ioniques, suivie de la formation de produits de corrosion plus ou moins protecteurs **[5], [6].**

Pour l'acier au carbone, la réaction fondamentale d'oxydation du fer peut s'écrire :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \text{(I.1)}$$

Cette réaction anodique ne peut se produire seule. Elle doit être couplée à une réaction cathodique consommant les électrons libérés. En milieu aqueux aéré et proche de la

neutralité, la réduction de l'oxygène dissous constitue généralement la réaction cathodique dominante :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(I.2)}$$

La combinaison de ces deux demi-réactions entraîne la formation d'hydroxydes ferreux puis ferriques, qui évoluent vers différents oxydes ou oxyhydroxydes de fer. La nature de ces produits dépend de la composition du milieu, de l'aération, du pH, de la température et de la durée d'exposition.

I.2.2 Importance économique et industrielle de la corrosion

La corrosion ne représente pas seulement une perte de matière. Elle affecte la sécurité, la disponibilité des installations, la qualité des produits transportés et les coûts de maintenance. Dans les réseaux de pipelines, une corrosion mal contrôlée peut provoquer une réduction d'épaisseur, des fuites, une contamination de l'environnement et l'arrêt non planifié des installations.

Le rapport IMPACT de NACE International estime le coût global de la corrosion à environ 2,5 billions de dollars américains par an, soit environ 3,4 % du PIB mondial. Le même rapport indique qu'une part significative de ces coûts peut être réduite par des stratégies de gestion adaptées, incluant le choix des matériaux, les revêtements, la protection cathodique, la surveillance et l'emploi d'inhibiteurs **[4].**

Dans le contexte des pipelines en acier X70, l'intérêt industriel de l'étude réside dans la recherche de solutions simples et efficaces pour limiter la dissolution du métal en milieu chloruré. L'utilisation d'inhibiteurs organiques s'inscrit dans cette logique, car elle permet d'agir directement à l'interface métal-solution sans modifier la conception de l'équipement.

I.2.3 Aspects thermodynamiques de la corrosion

L'approche thermodynamique permet de déterminer si une réaction de corrosion est possible. Elle ne renseigne pas directement sur sa vitesse. Pour une réaction électrochimique, la variation d'énergie libre de Gibbs est reliée au potentiel électrochimique par la relation :

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{(I.3)}$$

où :

- ΔG : variation d'énergie libre de Gibbs ($J \cdot mol^{-1}$) ;
- n : nombre d'électrons échangés ;
- F : constante de Faraday (96485 $C \cdot mol^{-1}$) ;
- E : potentiel de la réaction (V).

Lorsque $\Delta G < 0$, la réaction est thermodynamiquement possible. Pour le fer en milieu aqueux contenant de l'oxygène dissous, les conditions thermodynamiques favorisent la formation d'espèces oxydées telles que Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeOOH$ ou Fe_3O_4, selon le pH et le potentiel **[5], [6].**

La thermodynamique explique donc la tendance de l'acier à se corroder, mais l'intensité réelle du phénomène dépend des phénomènes cinétiques : transfert de charge, diffusion de l'oxygène, transport ionique et propriétés du film de corrosion.

I.2.4 Aspects cinétiques de la corrosion

La cinétique de corrosion décrit la vitesse à laquelle le métal se dissout. Elle dépend de la vitesse des réactions anodiques et cathodiques se produisant simultanément à la surface de l'acier. Cette vitesse peut être exprimée par une densité de courant de corrosion i_{corr}, directement liée à la quantité de métal dissous par unité de surface et de temps **[5], [6].**

Dans une solution de NaCl aérée, la réaction cathodique peut être limitée par la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface métallique. Lorsque la couche de produits de corrosion devient poreuse ou fissurée, les espèces agressives atteignent plus facilement le métal, ce qui maintient la dissolution anodique. À l'inverse, un film compact peut ralentir le transfert ionique et diminuer la vitesse de corrosion.

L'effet d'un inhibiteur organique se manifeste cinétiquement par une diminution de i_{corr}. Cette diminution indique que les réactions anodique, cathodique ou les deux sont ralenties par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique. Cette base théorique sera utilisée pour discuter les résultats électrochimiques du chapitre IV.

I.3 Mécanismes électrochimiques de la corrosion

I.3.1 Réactions anodiques

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal. Pour l'acier au carbone, le fer est le constituant majoritaire. Il s'oxyde principalement en ions ferreux :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (I.4)$$

Dans certaines conditions oxydantes, les ions Fe^{2+} peuvent être transformés en Fe^{3+} :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad (I.5)$$

Ces ions réagissent ensuite avec les ions hydroxyle formés à la cathode :

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (I.6)$$

Puis, en présence d'oxygène dissous, l'hydroxyde ferreux peut évoluer vers des composés ferriques :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \qquad (I.7)$$

Ces transformations conduisent à la formation de couches de corrosion dont la stabilité varie selon le milieu. En présence d'ions chlorure, ces couches deviennent souvent moins adhérentes et plus perméables, ce qui favorise la poursuite de la corrosion.

I.3.2 Réactions cathodiques

En milieu neutre ou faiblement alcalin aéré, la réduction de l'oxygène est la réaction cathodique principale :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (I.8)$$

Lorsque le milieu est acide ou pauvre en oxygène, d'autres réactions cathodiques peuvent intervenir, notamment la réduction des protons :

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad (I.9)$$

En milieu neutre désaéré, la réduction de l'eau peut également contribuer à la réaction cathodique :

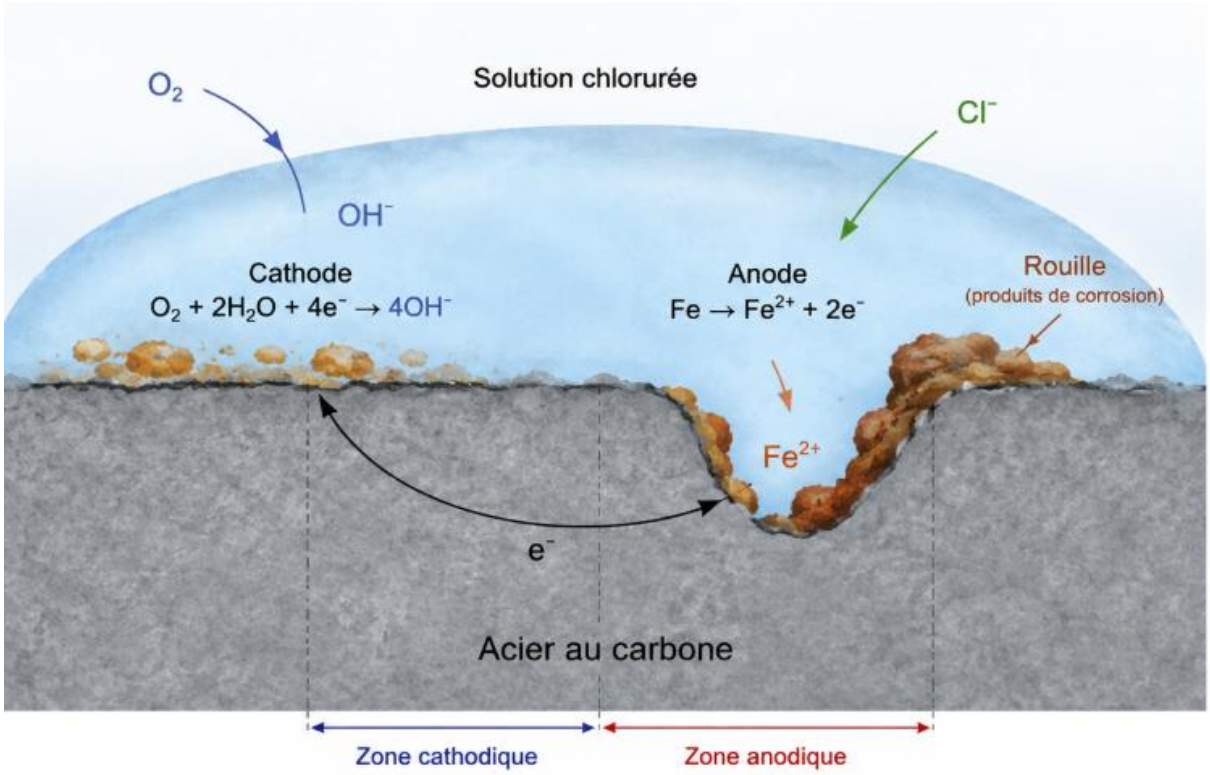
$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-} \qquad (I.10)$$

Dans une solution aqueuse de NaCl à température ambiante, la réduction de l'oxygène dissous reste généralement déterminante. La quantité d'oxygène disponible influence donc directement la densité de courant cathodique et, par conséquent, la vitesse globale de corrosion.

I.3.3 Formation des cellules électrochimiques de corrosion

Une cellule de corrosion se forme lorsque des zones anodiques et cathodiques coexistent sur une même surface métallique ou entre deux matériaux conducteurs en contact. Le courant électronique circule dans le métal, tandis que le courant ionique circule dans l'électrolyte. Quatre éléments sont nécessaires : une anode, une cathode, un chemin électronique et un électrolyte **[5].**

Sur un acier au carbone, les hétérogénéités métallurgiques, les inclusions, les contraintes locales, les différences d'aération et les dépôts de corrosion peuvent générer des microcellules électrochimiques. Les zones anodiques subissent la dissolution du fer, tandis que les zones cathodiques assurent la réduction de l'oxygène.



[Figure I.1] : Schéma d'une cellule électrochimique de corrosion formée à la surface d'un acier au carbone en solution chlorurée.

La présence de chlorures augmente la conductivité de la solution et facilite le transport des charges. Elle favorise aussi la localisation de l'attaque en perturbant les films de corrosion, ce qui explique l'apparition possible de piqûres sur les aciers exposés à des solutions salines **[1], [10].**

I.4 Principales formes de corrosion des aciers

I.4.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se manifeste par une perte de matière relativement homogène sur toute la surface exposée. Elle est fréquente lorsque le métal est en contact avec un électrolyte homogène et que les réactions anodiques et cathodiques sont réparties de manière uniforme **[5], [6].**

Cette forme de corrosion est généralement la plus simple à quantifier par perte de masse. La vitesse moyenne de corrosion peut être calculée à partir de la diminution de masse de l'échantillon, de sa surface exposée et du temps d'immersion. Cette approche sera utilisée dans la partie expérimentale pour évaluer le comportement global de l'acier X70 en solution NaCl.

I.4.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux ou deux zones de potentiel différent sont en contact électrique dans un même électrolyte. Le matériau le moins noble devient anodique et se corrode préférentiellement, tandis que le matériau le plus noble joue le rôle de cathode **[5].**

Dans le cas des pipelines en acier au carbone, la corrosion galvanique peut se manifester lors du contact avec d'autres matériaux métalliques, au niveau des assemblages, des soudures ou des zones présentant des hétérogénéités microstructurales. Dans ce mémoire, cette forme de corrosion n'est pas étudiée directement, mais elle permet de comprendre pourquoi les différences locales de composition ou de structure peuvent influencer la répartition des zones anodiques et cathodiques.

I.4.3. Corrosion par piqûres

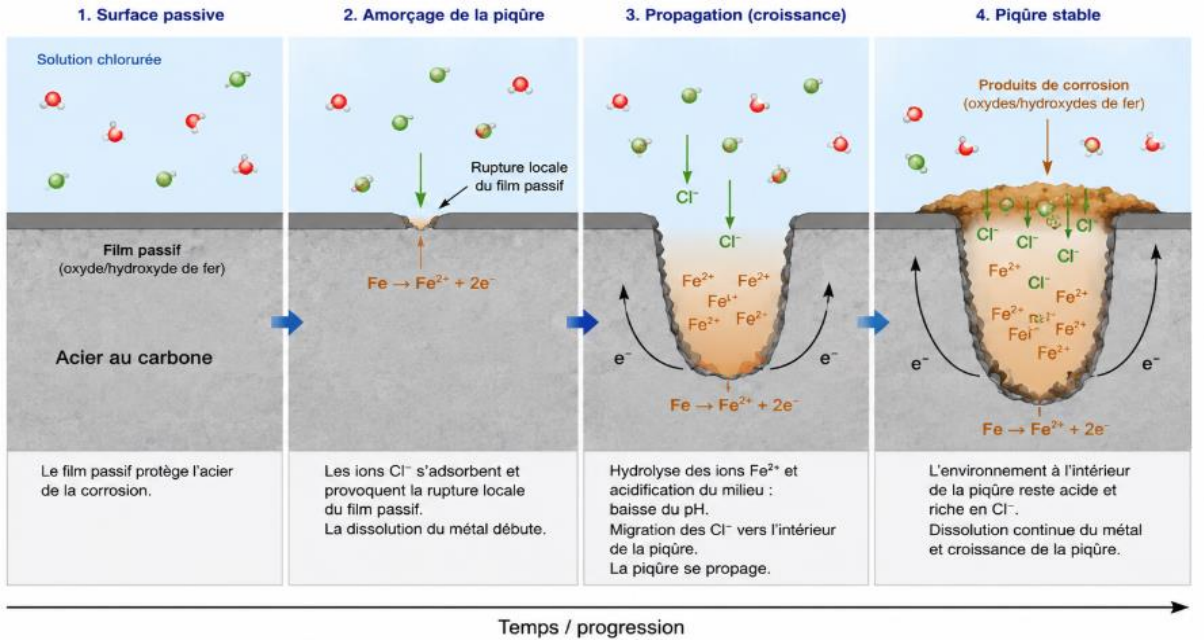
La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion caractérisée par l'apparition de cavités profondes sur une surface qui peut sembler peu attaquée à l'échelle macroscopique. Elle est particulièrement associée aux milieux contenant des ions chlorure **[1], [10].**

Le mécanisme commence souvent par une rupture locale du film d'oxyde ou de produits de corrosion. Les ions Cl^- pénètrent dans la zone active et favorisent la dissolution

locale du fer. L'hydrolyse des ions métalliques entraîne une acidification à l'intérieur de la piqûre :

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad \text{(I.11)}$$

L'accumulation de H^+ et de Cl^- rend le microenvironnement de la piqûre plus agressif que la solution extérieure. Ce phénomène entretient la dissolution anodique locale et rend la propagation de la piqûre possible.



[Figure I.2] : Représentation schématique de l'amorçage et de la propagation d'une piqûre en présence d'ions chlorure.

I.4.4 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique de traction. Elle conduit à l'amorçage puis à la propagation de fissures. Les aciers de pipelines peuvent y être sensibles dans certains milieux spécifiques, notamment en présence de contraintes résiduelles, d'hydrogène ou de conditions de sol agressives **[8].**

Cette forme de corrosion n'est pas l'objet expérimental de ce mémoire. Elle est mentionnée car les pipelines en acier X70 sont des structures soumises à des contraintes internes et externes. La compréhension de cette forme de dégradation reste utile pour situer l'étude dans le contexte général de la durabilité des pipelines.

I.4.5 Corrosion-érosion

La corrosion-érosion se produit lorsque l'attaque électrochimique est accélérée par l'écoulement du fluide, les particules solides ou les turbulences. L'action mécanique du fluide enlève partiellement les films protecteurs et expose continuellement une surface métallique fraîche **[5].**

Dans les conduites de transport, ce phénomène peut apparaître dans les zones de changement de direction, les coudes, les restrictions de section ou les zones où le fluide contient des particules en suspension. Dans cette étude, les essais sont réalisés en solution aqueuse contrôlée, sans simulation d'écoulement industriel intense. La corrosion-érosion est donc abordée uniquement comme une forme possible de dégradation des aciers de pipelines.

Tableau I.1 : Formes de corrosion pertinentes pour les aciers au carbone en milieu chloruré.

Forme de corrosion	Caractéristique principale	Lien avec cette étude
Corrosion uniforme	Perte de matière globale	Évaluable par perte de masse
Corrosion galvanique	Couplage entre zones de potentiel différent	Possible à l'échelle microstructurale
Corrosion par piqûres	Attaque localisée favorisée par Cl^-	Directement liée au milieu NaCl
Corrosion sous contrainte	Interaction corrosion–contrainte	Pertinente pour les pipelines, non étudiée expérimentalement
Corrosion-érosion	Couplage écoulement–corrosion	Pertinente industriellement, non simulée ici

I.5 Facteurs influençant la corrosion des aciers

I.5.1 Nature et composition du métal

La composition chimique et la microstructure influencent fortement le comportement à la corrosion des aciers. Les éléments d'alliage, les inclusions non métalliques, la distribution des phases et la taille des grains peuvent modifier la répartition des sites anodiques et cathodiques **[5], [6].**

Dans les aciers API 5L X70, la faible teneur en carbone et l'addition contrôlée d'éléments tels que Mn, Nb, Ti ou V permettent d'obtenir un compromis entre résistance mécanique, ténacité et soudabilité. Cependant, ces caractéristiques mécaniques ne

garantissent pas une résistance élevée à la corrosion en milieu chloruré. Les hétérogénéités microstructurales peuvent créer des zones préférentielles d'amorçage de corrosion localisée.

I.5.2 Température

La température agit sur la cinétique des réactions électrochimiques, la solubilité de l'oxygène, la conductivité de l'électrolyte et la stabilité des films de corrosion. En général, une augmentation de température accélère les réactions de transfert de charge et le transport ionique. Elle peut donc augmenter la vitesse de corrosion **[5], [6].**

Dans le cadre de ce mémoire, les essais sont réalisés à température ambiante. Cette condition permet de limiter le nombre de variables expérimentales et de comparer l'effet des inhibiteurs à concentration donnée sans introduire l'influence thermique.

I.5.3 pH du milieu

Le pH influence la stabilité des produits de corrosion et la nature des réactions cathodiques. En milieu acide, la réduction des protons peut devenir importante. En milieu neutre ou légèrement alcalin, la réduction de l'oxygène dissous domine généralement la réaction cathodique **[5], [6].**

Pour les aciers au carbone, un pH très faible favorise la dissolution active du fer. À pH neutre, des hydroxydes et oxydes de fer peuvent se former, mais leur caractère protecteur dépend de leur adhérence, de leur compacité et de leur porosité. En présence de Cl^-, ces couches peuvent être fragilisées localement.

I.5.4 Concentration en oxygène dissous

L'oxygène dissous joue un rôle essentiel dans la corrosion des aciers en solution aqueuse aérée. Il intervient comme oxydant dans la réaction cathodique :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(I.12)}$$

Lorsque l'oxygène est disponible en quantité suffisante, la vitesse cathodique augmente, ce qui favorise la dissolution anodique du fer. À l'inverse, une faible disponibilité en oxygène peut ralentir la réaction cathodique, sauf si d'autres réactions cathodiques deviennent possibles.

Dans une solution de NaCl, la concentration en oxygène dissous et le transport de l'oxygène vers la surface métallique influencent la forme des courbes de polarisation.

Certaines études sur l'acier X70 montrent que l'effet des chlorures et de l'oxygène dissous est couplé, notamment lorsque la concentration en NaCl modifie le transfert de masse et la morphologie des produits de corrosion **[10].**

I.5.5 Présence des ions chlorure

Les ions chlorure sont parmi les espèces les plus agressives pour les aciers au carbone en milieu aqueux. Leur petite taille et leur mobilité élevée facilitent leur migration vers la surface métallique. Ils peuvent s'adsorber sur les zones actives, concurrencer les espèces protectrices et favoriser la rupture locale des films de corrosion **[1], [10].**

L'effet des chlorures se manifeste par plusieurs mécanismes :

- augmentation de la conductivité du milieu ;
- déstabilisation des films d'oxydes et d'hydroxydes ;
- amorçage de piqûres ;
- acidification locale dans les zones confinées ;
- maintien de la dissolution anodique dans les cavités.

Ces mécanismes expliquent le choix d'une solution de NaCl comme milieu corrosif de référence dans ce travail. Elle permet de reproduire, de manière simplifiée et contrôlée, l'action agressive des milieux salins rencontrés dans les environnements industriels.

I.6 Corrosion de l'acier au carbone X70

I.6.1 Présentation de l'acier X70

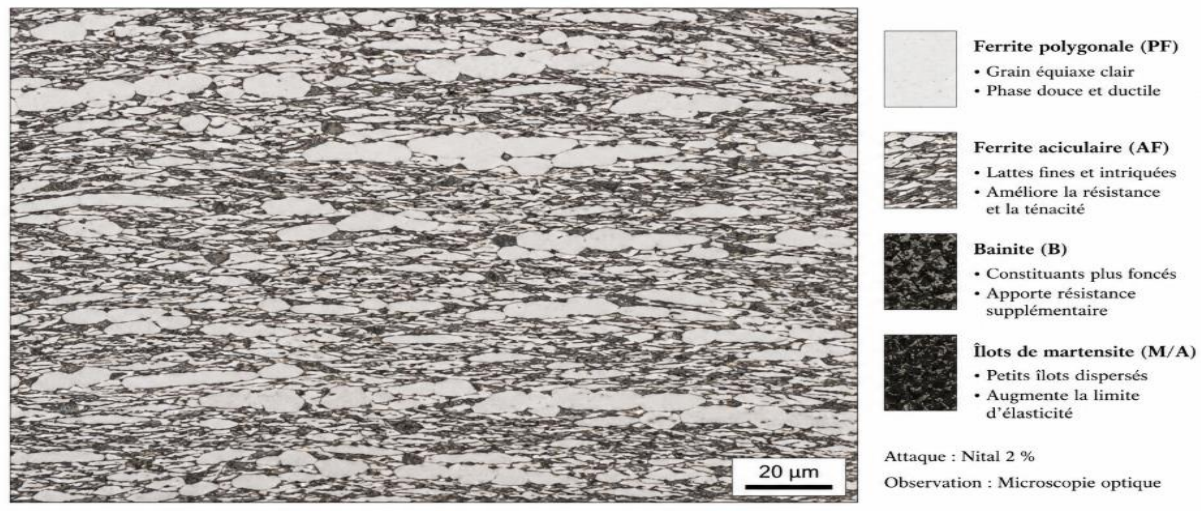
L'acier API 5L X70 appartient à la famille des aciers faiblement alliés à haute résistance destinés principalement aux pipelines. La désignation X70 indique un niveau minimal de limite d'élasticité d'environ 70 ksi, soit approximativement 485 MPa, selon les exigences de la spécification API 5L **[7].**

Cet acier est utilisé pour le transport du pétrole, du gaz naturel et d'autres fluides sous pression. Son intérêt provient de sa résistance mécanique élevée, de sa bonne ténacité et de sa capacité à être soudé sur de longues distances. Toutefois, son comportement en service dépend fortement de l'environnement, notamment lorsque des électrolytes contenant des chlorures sont présents **[8].**

I.6.2 Composition chimique et microstructure

L'acier X70 est généralement caractérisé par une faible teneur en carbone et par l'addition contrôlée d'éléments de microalliage. Le manganèse améliore la résistance mécanique et la trempabilité. Le niobium, le titane et le vanadium contribuent au raffinement du grain et au durcissement par précipitation **[7], [8].**

La microstructure peut contenir de la ferrite, de la perlite dégénérée, de la bainite ou des constituants intermédiaires, selon le procédé thermomécanique de fabrication. Cette microstructure influence non seulement les propriétés mécaniques, mais aussi la réponse électrochimique locale. Les différences de potentiel entre phases, inclusions ou zones déformées peuvent favoriser l'apparition de microcellules de corrosion.



[Figure I.3] : Microstructure typique d'un acier API 5L X70 après élaboration thermomécanique contrôlée.

Dans ce mémoire, la composition chimique exacte de l'acier étudié est présentée dans le chapitre expérimental. Le présent paragraphe fournit uniquement les éléments généraux nécessaires à l'interprétation du comportement de l'acier X70 en milieu NaCl.

I.6.3 Propriétés mécaniques et domaines d'application

L'acier X70 est conçu pour répondre à des exigences élevées en matière de résistance mécanique, de ténacité et de soudabilité. Ces propriétés permettent de réduire l'épaisseur des tubes tout en conservant une capacité élevée de transport sous pression. L'utilisation de ce type d'acier est donc courante dans les conduites de transport longue distance **[7], [8].**

Cependant, les performances mécaniques ne suffisent pas à garantir la durabilité. En service, les pipelines sont soumis à des environnements complexes : sols humides, eaux salines, eaux de formation, atmosphères marines et zones de condensation. Ces conditions peuvent créer des électrolytes favorables aux réactions de corrosion.

L'étude de l'acier X70 en solution NaCl permet ainsi de simplifier l'environnement réel tout en conservant un facteur agressif essentiel : la présence d'ions chlorure.

I.6.4. Comportement de l'acier X70 en milieu corrosif

En milieu aqueux, l'acier X70 se comporte comme un système électrochimique actif. La surface métallique n'est pas parfaitement homogène. Certaines zones deviennent anodiques et se dissolvent, tandis que d'autres zones jouent le rôle de cathodes. La vitesse de corrosion dépend de l'équilibre entre ces réactions.

Dans une solution de NaCl, l'acier peut subir une corrosion uniforme au début de l'immersion. Avec le temps, les produits de corrosion se forment et modifient l'interface métal-solution. Si ces produits sont poreux ou faiblement adhérents, ils ne bloquent pas efficacement le transport des ions agressifs. La corrosion peut alors se poursuivre sous la couche déposée.

Des travaux récents sur l'acier X70 en milieux salins montrent que la migration du NaCl, la conductivité du milieu et l'état de surface influencent les paramètres électrochimiques et la morphologie de corrosion **[9], [10].**

I.6.5. Produits de corrosion formés à la surface de l'acier X70

Les produits de corrosion de l'acier au carbone en milieu aqueux sont principalement constitués d'hydroxydes, d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer. Les espèces les plus courantes sont $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeOOH$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 **[5], [6].**

La formation de ces produits peut être représentée par une succession de réactions :

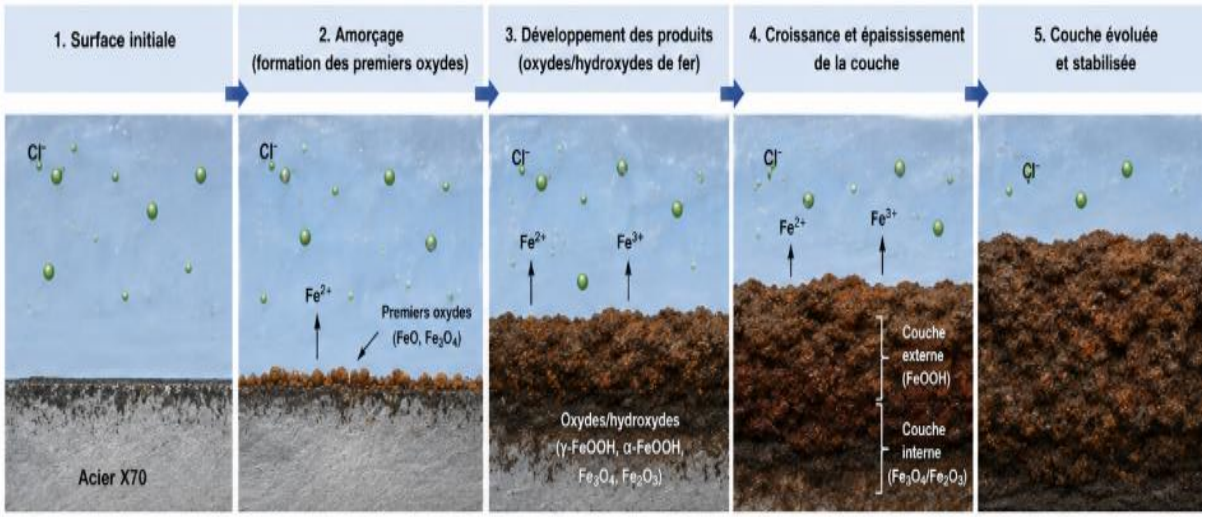
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad \text{(I.13)}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \qquad \text{(I.14)}$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \qquad \text{(I.15)}$$

Ces produits peuvent former une couche partiellement protectrice. Leur efficacité dépend de leur compacité. Une couche dense ralentit la diffusion de l'oxygène et des ions.

Une couche poreuse facilite au contraire la pénétration du chlorure et de l'eau vers la surface métallique.



[Figure I.4] : Formation et évolution des produits de corrosion sur l'acier X70 en milieu chloruré.

I.7 Corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré

Comme évoqué en section I.5.5, les milieux chlorurés présentent une agressivité particulière vis-à-vis des aciers au carbone. La présente section approfondit les mécanismes spécifiques de cette agressivité dans le contexte des pipelines en acier X70.

I.7.1 Généralités sur les milieux chlorurés

Les milieux chlorurés sont rencontrés dans de nombreux contextes industriels : eau de mer, eaux de formation, sols salins, solutions de lavage, zones côtières et environnements de stockage. Ils sont caractérisés par la présence d'ions Cl^-, qui augmentent l'agressivité du milieu vis-à-vis des métaux ferreux.

Dans le cas des pipelines, les chlorures peuvent provenir du sol, de l'eau de mer, des fluides transportés ou de l'eau utilisée dans certaines opérations industrielles. Même à concentration modérée, ces ions peuvent modifier la stabilité des films de corrosion et favoriser l'attaque localisée **[1], [9], [10].**

I.7.2 Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium

Le chlorure de sodium est un sel ionique très soluble dans l'eau. En solution aqueuse, il se dissocie selon : $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (I.16)

Les ions sodium participent essentiellement à la conductivité de la solution. Les ions chlorure jouent un rôle plus agressif vis-à-vis de la surface métallique. Ils interviennent dans la rupture des films d'oxydes, la stabilisation des espèces ferreuses solubles et la propagation des piqûres.

La solution de NaCl constitue donc un milieu simple et reproductible pour étudier l'effet des chlorures sur la corrosion des aciers au carbone. Elle ne reproduit pas toute la complexité d'un environnement réel, mais elle permet d'isoler l'effet d'un facteur corrosif dominant.

I.7.3 Influence des ions chlorure sur la corrosion des aciers

Les ions chlorure augmentent la vitesse de corrosion par deux effets principaux. Le premier est électrolytique : l'augmentation de la concentration ionique améliore la conductivité de la solution et facilite le transport des charges. Le second est interfacial : les chlorures s'adsorbent sur la surface et perturbent les films protecteurs **[1], [10].**

Lorsque le film de corrosion est localement rompu, le fer se dissout dans la zone active

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \text{(I.17)}$$

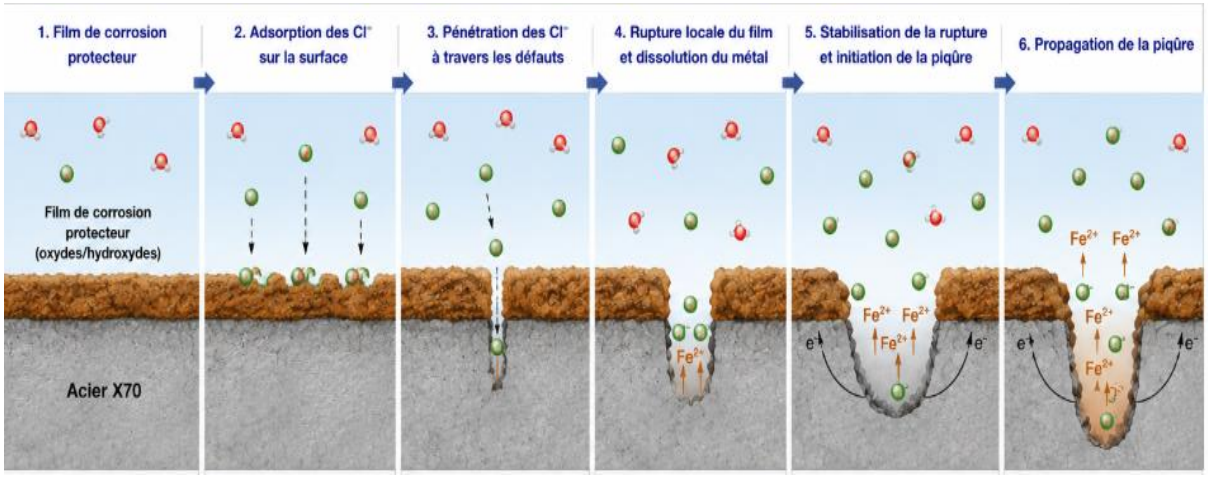
Les ions Cl^{-} migrent vers cette zone pour maintenir l'électroneutralité. Ils peuvent former des espèces solubles avec Fe^{2+}, ce qui limite la repassivation locale et favorise la croissance de la piqûre.

I.7.4 Mécanisme d'action des ions chlorure

Le mécanisme d'action des chlorures peut être décrit en plusieurs étapes :

1. adsorption des ions Cl^{-} sur la surface métallique ;
2. concurrence avec les espèces protectrices telles que OH^{-} ou H_2O ;
3. rupture locale du film de corrosion ;
4. dissolution anodique accélérée du fer ;
5. hydrolyse des ions Fe^{2+} et acidification locale ;
6. accumulation de Cl^{-} dans la cavité ;
7. propagation de la piqûre.

Ce mécanisme explique pourquoi une surface apparemment recouverte de produits de corrosion peut continuer à se dégrader localement. La présence d'une couche visible ne signifie donc pas nécessairement que l'acier est protégé.



[Figure I.5] : Mécanisme d'action des ions chlorure sur la rupture locale d'un film de corrosion.

I.7.5 Rupture des couches protectrices en présence des chlorures

Les couches d'oxydes ou d'hydroxydes formées sur les aciers au carbone sont souvent moins stables que les films passifs formés sur les aciers inoxydables. En présence de chlorures, leur rupture locale devient plus probable. Les défauts du film, les inclusions, les pores et les zones mécaniquement fragilisées constituent des sites d'amorçage.

La rupture du film expose une surface métallique fraîche à l'électrolyte. Cette zone devient anodique par rapport aux régions voisines encore couvertes. Le rapport entre la petite surface anodique et la grande surface cathodique peut conduire à une dissolution locale intense.

Cette situation est typique de la corrosion par piqûres. Elle justifie l'emploi de méthodes électrochimiques, notamment les courbes de polarisation, pour suivre la cinétique globale des réactions à l'interface acier-solution.

I.7.6 Utilisation du NaCl comme milieu corrosif de référence

La solution de NaCl est largement utilisée comme milieu corrosif de référence dans les études de corrosion des aciers, car elle permet de reproduire l'effet des chlorures dans des conditions contrôlées. Sa composition simple facilite l'interprétation des phénomènes électrochimiques.

Dans le présent travail, la solution NaCl 0,5 % a été choisie pour étudier le comportement de l'acier X70 en milieu chloruré modéré. Ce choix permet d'évaluer la réactivité de l'acier et l'effet des inhibiteurs organiques sans introduire d'autres espèces chimiques susceptibles de compliquer l'interprétation.

I.7.7 Applications industrielles des milieux chlorurés

Les milieux chlorurés interviennent dans plusieurs environnements industriels liés aux pipelines :

- transport de fluides contenant de l'eau saline ;
- exposition externe aux sols riches en sels ;
- environnements marins ou côtiers ;
- installations de traitement et de stockage ;
- zones de condensation dans les conduites.

Dans ces conditions, la corrosion peut être accélérée par la présence simultanée d'oxygène dissous, de chlorures, d'humidité et de dépôts. La maîtrise de la corrosion nécessite donc une approche combinant choix des matériaux, contrôle du milieu, suivi électrochimique et emploi de moyens de protection.

I.7.8 Justification du choix du NaCl dans cette étude

Le choix du NaCl est directement lié à l'objectif du mémoire. L'étude vise à évaluer la corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré et à déterminer l'efficacité de trois inhibiteurs organiques. La solution NaCl fournit un environnement suffisamment agressif pour provoquer une corrosion mesurable, tout en restant simple et reproductible.

Cette simplicité permet de comparer les performances des inhibiteurs sur une base commune. Les variations de i_{corr}, de E_{corr}, de V_{corr} et du rendement inhibiteur peuvent ainsi être attribuées principalement à l'effet de la concentration et de la structure moléculaire des inhibiteurs.

I.8 Méthodes de protection contre la corrosion

I.8.1. Revêtements de protection

Les revêtements constituent une barrière physique entre le métal et le milieu corrosif. Ils limitent l'accès de l'eau, de l'oxygène et des ions agressifs à la surface métallique. Dans

les pipelines, les revêtements polymères, les peintures anticorrosion et les systèmes multicouches sont largement utilisés **[5].**

Leur efficacité dépend de l'adhérence, de l'absence de défauts, de la résistance mécanique et de la stabilité chimique. Un défaut local dans un revêtement peut créer une zone confinée où la corrosion devient intense. Les revêtements sont donc souvent associés à d'autres méthodes, notamment la protection cathodique.

I.8.2 Protection cathodique

La protection cathodique consiste à déplacer le potentiel du métal vers des valeurs plus négatives afin de réduire ou d'arrêter sa dissolution anodique. Elle peut être réalisée par anodes sacrificielles ou par courant imposé **[5], [6].**

Cette méthode est couramment utilisée pour les pipelines enterrés ou immergés. Elle n'est pas étudiée expérimentalement dans ce mémoire, mais elle constitue une méthode industrielle majeure de protection des aciers en milieux électrolytiques.

I.8.3 Protection anodique

La protection anodique consiste à maintenir un métal dans un domaine passif par application d'un potentiel contrôlé. Elle est surtout utilisée pour certains métaux capables de former des films passifs stables dans des milieux spécifiques **[5].**

Pour les aciers au carbone en milieu chloruré, cette approche est moins adaptée que pour les matériaux fortement passivables. Les chlorures peuvent rompre localement les films passifs et provoquer une attaque localisée. Cette méthode est donc mentionnée ici pour compléter les stratégies de protection, sans être développée dans la suite du mémoire.

I.8.4 Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances ajoutées en faible quantité au milieu corrosif pour réduire la vitesse de corrosion. Leur action repose généralement sur l'adsorption à la surface métallique, la formation d'un film protecteur ou la modification des réactions anodiques et cathodiques **[2], [3].**

Les inhibiteurs organiques sont particulièrement intéressants pour les aciers au carbone, car leur structure peut contenir des hétéroatomes tels que N, O et S. Ces atomes possèdent des

doublets électroniques capables d'interagir avec la surface métallique. Les cycles aromatiques et les liaisons multiples peuvent également renforcer l'adsorption [3].

Dans ce mémoire, trois molécules organiques sont étudiées : la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine. Leur effet sera évalué par perte de masse et par polarisation potentiodynamique. Les bases théoriques des inhibiteurs et de leur mode d'action sont présentées dans le chapitre II.

Tableau I.2 : Principales méthodes de protection contre la corrosion des aciers.

Méthode	Principe	Lien avec cette étude
Revêtements	Barrière entre métal et milieu	Non étudiée expérimentalement
Protection cathodique	Abaissement du potentiel du métal	Mentionnée comme méthode industrielle
Protection anodique	Maintien dans un domaine passif	Peu adaptée aux aciers en NaCl
Inhibiteurs	Adsorption ou modification des réactions électrochimiques	Méthode centrale de ce mémoire

I.9 Conclusion

Ce chapitre a présenté les éléments théoriques nécessaires à l'étude de la corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré. La corrosion de cet acier en solution aqueuse repose sur un mécanisme électrochimique associant la dissolution anodique du fer et une réaction cathodique, principalement la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre aéré.

Les ions chlorure jouent un rôle déterminant. Ils augmentent la conductivité de l'électrolyte, fragilisent les couches de produits de corrosion et favorisent l'attaque localisée. La solution de NaCl constitue ainsi un milieu de référence pertinent pour analyser la réactivité de l'acier X70 et tester l'efficacité des inhibiteurs organiques. Les méthodes de protection contre la corrosion ont été présentées de manière synthétique. Parmi elles, les inhibiteurs de corrosion constituent l'approche retenue dans ce mémoire. Le chapitre suivant sera consacré aux inhibiteurs organiques, à leurs mécanismes d'action et aux bases électrochimiques nécessaires à l'interprétation des courbes de polarisation et des paramètres de corrosion.

Références

[1] Y. Zhu, J. Ding, J. Zhang, and L. Li, "Effects of Sodium Phosphate and Sodium Nitrite on the Pitting Corrosion Process of X70 Carbon Steel in Sodium Chloride Solution," Materials, vol. 13, no. 23, art. 5392, 2020, doi: 10.3390/ma13235392.

[2] W. Zhuang, X. Wang, W. Zhu, Y. Zhang, D. Sun, R. Zhang, and C. Wu, "Imidazoline Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel X70 in NaCl Solution," ACS Omega, vol. 6, no. 8, pp. 5653–5660, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06103.

[3] M. A. Abbas, M. A. Bedair, O. E. El-Azabawy, and E. S. Gad, "Anticorrosion Effect of Ethoxylate Sulfanilamide Compounds on Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and Theoretical Studies," ACS Omega, vol. 6, no. 23, pp. 15089–15102, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01274.

[4] NACE International, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT), Houston, TX, USA, 2016.

[5] R. W. Revie and H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2008, doi: 10.1002/9780470277270.

[6] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 1996.

[7] American Petroleum Institute, API Specification 5L: Specification for Line Pipe, 46th ed. Washington, DC, USA: API, 2018.

[8] J. M. Giarola, J. W. Calderón-Hernández, J. M. Quispe-Avilés, J. A. Avila, and W. W. Bose Filho, "Hydrogen-induced cracking and corrosion behavior of friction stir welded plates of API 5L X70 pipeline steel," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, no. 55, pp. 28166–28179, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.084.

[9] J. Wei, B. He, Y. Feng, L. Hou, P. Han, and X. Bai, "Electrochemical Corrosion Behaviour of X70 Steel under the Action of Capillary Water in Saline Soils," Materials, vol. 15, no. 10, art. 3426, 2022, doi: 10.3390/ma15103426.

[10] S. Zhang, J. Yan, L. Zheng, J. Sun, and J. Gao, "Effect of Alternating Current and Cl− Ions on Corrosion Behavior of X70 Steel in NaCl Solution," International Journal of Electrochemical Science, vol. 18, no. 2, pp. 49–58, 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.01.021

[37] OpenAI, "ChatGPT," outil d'intelligence artificielle generative, utilise pour la creation de schemas illustratifs, 2026. [En ligne]. Disponible sur : https://chat.openai.com/

CHAPITRE II : INHIBITEURS DE CORROSION ET BASES ÉLECTROCHIMIQUES

II.1 Introduction

La corrosion de l'acier X70 en milieu chloruré résulte de réactions électrochimiques couplées à l'interface métal/solution. La réduction de cette dégradation peut être obtenue par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion, capables de diminuer la vitesse des réactions anodiques et/ou cathodiques. Dans le cas des aciers au carbone exposés aux solutions salines, les inhibiteurs organiques présentent un intérêt particulier en raison de leur capacité à s'adsorber sur la surface métallique et à former une couche protectrice **[14]–[17].**

Ce chapitre présente les notions théoriques nécessaires à l'interprétation des résultats obtenus dans cette étude. L'attention est portée sur les inhibiteurs organiques, leur classification, leurs mécanismes d'action et les bases électrochimiques utilisées pour évaluer leur efficacité par polarisation potentiodynamique et extrapolation de Tafel. Les développements relatifs aux méthodes non utilisées dans ce travail sont volontairement limités afin de maintenir la cohérence avec la partie expérimentale.

II.2 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

II.2.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée en faible concentration à un milieu corrosif, réduit la vitesse de corrosion d'un métal sans modifier de façon majeure la nature du milieu. L'action inhibitrice repose généralement sur l'adsorption de molécules ou d'ions à la surface du métal, ce qui diminue l'aire active disponible pour les réactions électrochimiques **[14], [15].**

Dans le cas des aciers au carbone en solution aqueuse, l'inhibiteur peut agir sur la dissolution anodique du fer, sur la réaction cathodique de réduction de l'oxygène ou sur les deux processus simultanément. La nature du mécanisme dépend de la structure chimique de l'inhibiteur, de son état d'ionisation, de la composition du milieu et de l'état de surface du métal **[16], [17].**

II.2.2 Importance industrielle

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans les circuits de refroidissement, les installations pétrolières, les procédés de décapage acide, les conduites

de transport et les équipements exposés aux eaux salines. Leur intérêt réside dans leur facilité de mise en œuvre, leur coût relativement modéré et leur capacité à être injectés directement dans le fluide corrosif **[18].**

Dans les pipelines, les inhibiteurs sont particulièrement utiles pour la protection interne lorsque le fluide transporté contient de l'eau, des ions chlorure, du dioxyde de carbone ou d'autres espèces agressives. Pour les milieux chlorurés, leur efficacité dépend fortement de leur capacité à concurrencer l'adsorption des ions Cl^- sur les sites actifs de l'acier **[19].**

II.2.3 Critères d'un inhibiteur efficace

Un inhibiteur destiné à la protection de l'acier X70 en milieu chloruré doit répondre à plusieurs critères. Il doit réduire significativement la densité de courant de corrosion, rester efficace à faible concentration, être soluble ou dispersible dans le milieu, présenter une bonne stabilité chimique et ne pas provoquer de corrosion localisée par sous-dosage **[14], [18].**

Pour les inhibiteurs organiques, l'efficacité est souvent liée à la présence d'hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. Ces atomes possèdent des doublets non liants capables d'interagir avec la surface métallique. La présence de liaisons π, de cycles aromatiques ou hétérocycliques et de groupes fonctionnels polaires peut également renforcer l'adsorption **[16], [20].**

Tableau II.1 : Critères généraux d'un inhibiteur de corrosion efficace.

Critère	Rôle dans l'inhibition
Forte adsorption sur le métal	Formation d'une couche protectrice
Présence de N, O, S ou P	Interaction avec les sites métalliques
Solubilité suffisante	Bonne dispersion dans l'électrolyte
Stabilité chimique	Maintien de l'efficacité pendant l'essai
Faible concentration efficace	Intérêt économique et environnemental
Absence d'effet secondaire	Limitation de la corrosion localisée

II.3 Classification des inhibiteurs de corrosion

II.3.1 Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques ralentissent la réaction de dissolution du métal. Dans le cas du fer, ils réduisent la vitesse de la réaction :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (II.1)$$

Ces inhibiteurs agissent souvent par formation ou stabilisation d'un film passif à la surface du métal. Les phosphates, nitrites, molybdates et certains composés oxyanioniques appartiennent à cette catégorie **[14], [21].**

Un inhibiteur anodique mal dosé peut provoquer une situation dangereuse. Si la surface n'est pas suffisamment couverte, la dissolution peut se concentrer sur des zones limitées et favoriser une corrosion localisée. Ce point explique pourquoi l'évaluation de la concentration optimale est nécessaire dans toute étude d'inhibition **[15].**

II.3.2 Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la vitesse des réactions de réduction. En milieu NaCl neutre ou faiblement alcalin, la réaction cathodique dominante est généralement la réduction de l'oxygène dissous :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (II.2)$$

L'inhibiteur peut ralentir cette réaction en bloquant les sites cathodiques, en limitant l'accès de l'oxygène à la surface ou en formant un dépôt peu conducteur. Dans les résultats électrochimiques, une prédominance cathodique se manifeste souvent par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et par une modification de la pente cathodique de Tafel **[22].**

II.3.3 Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent simultanément sur la réaction anodique et sur la réaction cathodique. Ils ne bloquent pas un seul type de site électrochimique, mais réduisent globalement l'activité de la surface métallique. Les inhibiteurs organiques adsorbés appartiennent fréquemment à cette catégorie **[14], [16].**

Toutefois, ce critère basé sur E_corr seul est insuffisant. Une classification rigoureuse nécessite l'analyse simultanée de l'évolution des branches anodique et cathodique et des pentes de Tafel β_a et β_c. Un inhibiteur est dit mixte si les deux branches sont affectées, même si |ΔE_corr| dépasse 85 mV]**15], [23].**

II.3.4 Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des composés contenant du carbone et des groupes fonctionnels capables de s'adsorber sur le métal. Leur efficacité dépend de leur structure moléculaire, de leur polarité, de leur taille, de leur planéité, de leur solubilité et de la densité électronique portée par les atomes donneurs **[16], [20].**

Les molécules contenant des atomes N, O ou S peuvent établir des interactions avec les orbitales vacantes du fer. Les composés hétérocycliques et aromatiques sont également efficaces lorsque leur structure permet une bonne couverture de surface et une interaction stable avec le substrat métallique **[17], [24].**

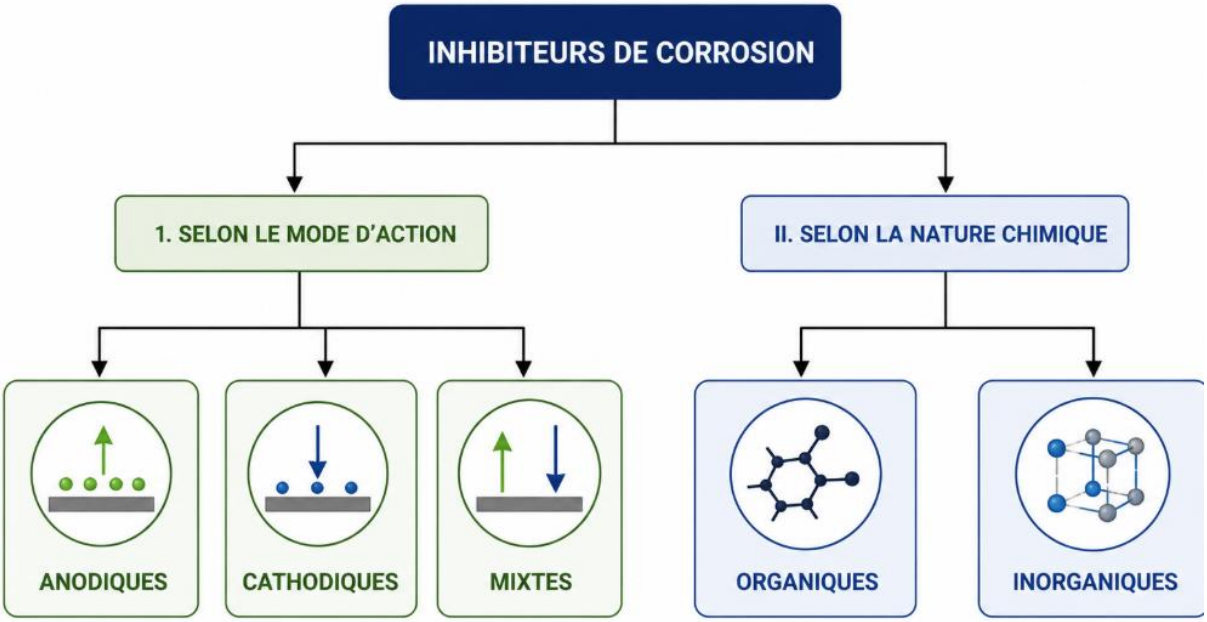
II.3.5 Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques comprennent principalement les nitrites, phosphates, silicates, molybdates, chromates et sels de zinc. Certains d'entre eux présentent une bonne efficacité, mais leur utilisation peut être limitée par des problèmes de toxicité, de compatibilité environnementale ou de risque de corrosion localisée en cas de concentration insuffisante **[14], [21].**

Dans ce mémoire, l'étude porte uniquement sur des inhibiteurs organiques. Les inhibiteurs inorganiques sont donc mentionnés à titre comparatif, sans développement détaillé.

Tableau II.2 : Classification des inhibiteurs selon leur mode d'action.

Typed'inhibiteur	Réaction principalement affectée	Effet électrochimique attendu
Anodique	Dissolution du métal	Diminution de la branche anodique
Cathodique	Réduction de l'oxygène ou des protons	Diminution de la branche cathodique
Mixte	Réactions anodique et cathodique	Diminution globale de i_{corr}
Organique adsorbé	Sites actifs de surface	Formation d'un film protecteur



[Figure II.1] : Schéma général de classification des inhibiteurs de corrosion.

II.4 Mécanismes d'action des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion agissent principalement à l'interface métal/solution, où se produisent les réactions électrochimiques responsables de la dégradation du métal. Dans le cas des aciers au carbone exposés à un milieu chloruré, les molécules organiques peuvent réduire la vitesse de corrosion en s'adsorbant sur la surface métallique et en formant une couche protectrice qui limite le contact entre l'acier et les espèces agressives du milieu, telles que les ions Cl^-, l'oxygène dissous et l'eau **[11], [12].**

L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend fortement de sa structure moléculaire. La présence d'hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore favorise l'interaction avec la surface métallique grâce aux doublets électroniques libres. Les liaisons π, les cycles aromatiques et les groupements fonctionnels polaires peuvent également renforcer l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'acier. **[12].**

II.4.1 Adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique

L'adsorption constitue le mécanisme fondamental de l'action des inhibiteurs organiques. Elle correspond à l'accumulation des molécules inhibitrices à la surface de l'acier, ce qui entraîne une diminution de la surface active disponible pour les réactions anodiques et cathodiques.

Le taux de recouvrement de surface, noté θ, exprime la fraction de surface métallique protégée par les molécules inhibitrices. Il peut être calculé à partir des densités de courant de corrosion selon la relation :

$$\theta = \frac{i_{corr}^{0} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{0}}$$

où :

- i_{corr}^{0} : densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur ;
- i_{corr}^{inh} : densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

Le rendement inhibiteur est alors donné par :

$$R(\%) = \theta \times 100$$

Ainsi, une augmentation de θ traduit une couverture plus importante de la surface métallique par les molécules inhibitrices**.[11], [12]**.

II.4.2 Adsorption physique

L'adsorption physique, ou physisorption, résulte principalement d'interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique chargée. Elle peut être favorisée en milieu chloruré par l'adsorption préalable des ions Cl^{-}, qui modifient la charge de surface de l'acier et facilitent l'attraction des espèces organiques protonées.

Ce type d'adsorption est généralement rapide et réversible. Il est caractérisé par des interactions relativement faibles, de type forces de Van der Waals ou interactions électrostatiques. L'adsorption physique peut constituer une première étape dans la formation du film inhibiteur **[12]**

II.4.3 Adsorption chimique

L'adsorption chimique, ou chimisorption, implique la formation de liaisons plus fortes entre la molécule inhibitrice et les atomes métalliques de surface. Elle peut se produire par donation des doublets libres des hétéroatomes N, O, S ou P vers les orbitales vacantes du fer.

Les électrons π des cycles aromatiques ou des liaisons multiples peuvent également participer à l'interaction avec la surface métallique. La chimisorption conduit généralement à la formation d'un film plus stable et plus résistant que celui formé uniquement par physisorption **[11], [12].**

Dans de nombreux cas, l'inhibition de la corrosion résulte d'un mécanisme mixte combinant adsorption physique et adsorption chimique.

II.4.4 Formation d'un film protecteur

Après adsorption, les molécules inhibitrices peuvent former un film protecteur à la surface de l'acier. Ce film agit comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Il limite l'accès des ions Cl^-, de l'oxygène dissous et de l'eau aux sites actifs de la surface.

La formation de ce film réduit la vitesse de dissolution anodique du fer et ralentit les réactions cathodiques. Expérimentalement, cette action se traduit par une diminution de i_{corr}, une réduction de la vitesse de corrosion V_{corr} et une augmentation du rendement inhibiteur $R(\%)$.

II.4.5 Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de mieux comprendre la nature de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique. Ces modèles relient le taux de recouvrement θ à la concentration de l'inhibiteur C. Les modèles les plus utilisés dans les études de corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich **[13], [32].**

II.4.5.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur une surface homogène, avec un nombre limité de sites actifs. Chaque site peut fixer une seule molécule, sans interaction entre les molécules adsorbées **[13].**

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

où :

- C : concentration de l'inhibiteur ;

- θ : taux de recouvrement ;
- K_{ads} : constante d'équilibre d'adsorption.

Si le tracé de C/θ en fonction de C donne une droite, l'adsorption peut être considérée comme conforme au modèle de Langmuir. Une valeur élevée de K_{ads} indique une forte affinité de l'inhibiteur pour la surface métallique.

II.4.5.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé lorsque la surface métallique est hétérogène et que les sites d'adsorption possèdent des énergies différentes **[32].**

Elle est donnée par :

$$\theta = K_F C^n$$

Sous forme logarithmique :

$$\log\theta = \log K_F + n\log C$$

où :

- K_F : constante de Freundlich ;
- n : paramètre lié à l'intensité de l'adsorption ;
- C : concentration de l'inhibiteur ;
- θ : taux de recouvrement.

Ce modèle est particulièrement utile lorsque l'adsorption n'est pas idéale ou lorsque des interactions entre les molécules adsorbées peuvent exister.

II.4.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques permettent d'évaluer la spontanéité et la nature du processus d'adsorption. Les plus utilisés sont l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads}, l'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} et l'entropie standard d'adsorption ΔS°_{ads} [33], [34].

II.4.6.1 Énergie libre standard d'adsorption

L'énergie libre standard d'adsorption est reliée à la constante d'adsorption K_{ads} par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT\ln(55{,}5K_{ads})$$

où :

- R : constante des gaz parfaits $(8{,}314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})$;
- T : température absolue en Kelvin ;
- K_{ads} : constante d'adsorption ;
- 55,5 : concentration molaire de l'eau dans la solution.

Une valeur négative de ΔG°_{ads} indique que le processus d'adsorption est spontané. En général, des valeurs proches de $-20\ kJ/mol$ sont associées à une adsorption physique, tandis que des valeurs proches ou inférieures à $-40\ kJ/mol$ indiquent une adsorption chimique. Les valeurs intermédiaires suggèrent souvent un mécanisme mixte **[33], [34].**

II.4.6.2. Enthalpie et entropie d'adsorption

La relation entre l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption est donnée par :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

où :

- ΔH°_{ads} : enthalpie standard d'adsorption ;
- ΔS°_{ads} : entropie standard d'adsorption.

L'enthalpie renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique du processus. Une valeur négative de ΔH°_{ads} indique une adsorption exothermique, tandis qu'une valeur positive indique une adsorption endothermique.

L'entropie ΔS°_{ads} traduit le changement de désordre à l'interface métal/solution. Une valeur positive peut être liée au remplacement des molécules d'eau adsorbées par des molécules inhibitrices, ce qui augmente le désordre global du système **[34], [35].**

La relation de Van't Hoff peut être utilisée pour déterminer ΔH°_{ads} :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R}$$

Le tracé de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir ΔH°_{ads} à partir de la pente.

II.4.7 Énergie d'activation et équation d'Arrhenius

L'énergie d'activation E_a est un paramètre cinétique important qui permet d'étudier l'effet de la température sur la vitesse de corrosion. Elle représente l'énergie minimale nécessaire pour que le processus de corrosion se produise **[35], [36].**

La relation d'Arrhenius est donnée par :

$$V_{corr} = A\exp(-\frac{E_a}{RT})$$

Sous forme logarithmique :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

où :

- V_{corr} : vitesse de corrosion ;
- A : facteur préexponentiel ;
- E_a : énergie d'activation ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue.

Le tracé de $\ln V_{corr}$ en fonction de $1/T$ donne une droite dont la pente est égale à :

$$-\frac{E_a}{R}$$

La présence d'un inhibiteur peut modifier E_a. Une augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur indique généralement que la barrière énergétique de la corrosion devient plus élevée, ce qui ralentit la dissolution du métal **[36].**

II.4.8 Équation de l'état de transition

L'équation de l'état de transition permet de déterminer l'enthalpie d'activation ΔH^{*} et l'entropie d'activation ΔS^{*}. Elle s'écrit :

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp(-\frac{\Delta H^*}{RT})$$

Sous forme logarithmique :

$$\ln\left(\frac{V_{\text{corr}}}{T}\right) = \left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S^*}{R}\right] - \frac{\Delta H^*}{RT}$$

où :

- N : nombre d'Avogadro ;
- h : constante de Planck ;
- ΔH^* : enthalpie d'activation ;
- ΔS^* : entropie d'activation.

Le tracé de : $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de : $\frac{1}{T}$

permet d'obtenir ΔH^* à partir de la pente et ΔS^* à partir de l'ordonnée à l'origine **[35], [36].**

II.4.9 Application aux inhibiteurs étudiés

Dans ce travail, les trois inhibiteurs organiques étudiés sont la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine. Ces molécules possèdent des hétéroatomes capables d'interagir avec la surface de l'acier X70.

La sulfanilamide contient des atomes N, O et S, ainsi qu'un cycle aromatique. La pyrrolidinone contient un atome d'azote et un groupement carbonyle. L'hydroxylamine possède deux hétéroatomes donneurs d'électrons, N et O, dans une structure simple et compacte.

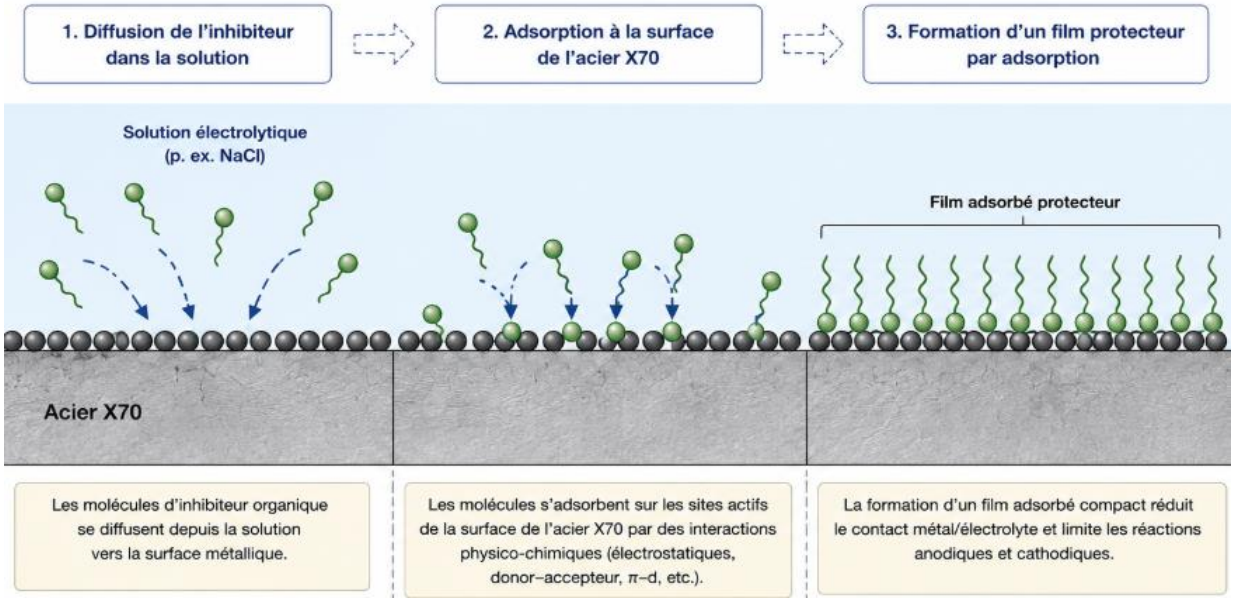
Ces caractéristiques favorisent l'adsorption des molécules sur la surface métallique, la formation d'un film protecteur et la diminution de la vitesse de corrosion en milieu NaCl. L'analyse des paramètres électrochimiques permettra d'établir une relation entre la structure moléculaire, le taux de recouvrement de surface et l'efficacité inhibitrice.

Il convient de noter que les paramètres thermodynamiques tels que ΔH°_{ads}, ΔS°_{ads}, E_a, ΔH^* et ΔS^* nécessitent généralement des mesures à différentes

températures. Dans le présent travail, ils sont présentés comme bases théoriques utiles pour l'interprétation des phénomènes d'adsorption et d'inhibition.

Tableau II.3 : Sites actifs probables des inhibiteurs étudiés.

Inhibiteur	Principaux sites actifs	Type d'interaction attendu
Sulfanilamide	N, O, S, cycle aromatique	Adsorption par doublets libres et électrons π
Pyrrolidinone	N, O du carbonyle	Adsorption par sites polaires
Hydroxylamine	N, O	Adsorption par doublets libres



[Figure II.2] : Représentation schématique de l'adsorption d'un inhibiteur organique sur l'acier X70.

II.5 Notions fondamentales d'électrochimie

II.5.1 Réactions d'oxydation

Une réaction d'oxydation correspond à une perte d'électrons. Dans un processus de corrosion, elle concerne le métal qui passe de l'état métallique à l'état ionique. Pour le fer:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (II.4)$$

Cette réaction se produit sur les zones anodiques de la surface. La vitesse de dissolution du fer est directement reliée au courant anodique.

II.5.2 Réactions de réduction

Une réaction de réduction correspond à un gain d'électrons. Dans une solution de NaCl aérée, la réduction de l'oxygène dissous constitue la réaction cathodique principale :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (II.5)$$

La corrosion ne peut se poursuivre que si les électrons libérés par l'oxydation du fer sont consommés par une réaction cathodique. Les deux réactions sont donc électriquement couplées **[25].**

II.5.3 Couple redox

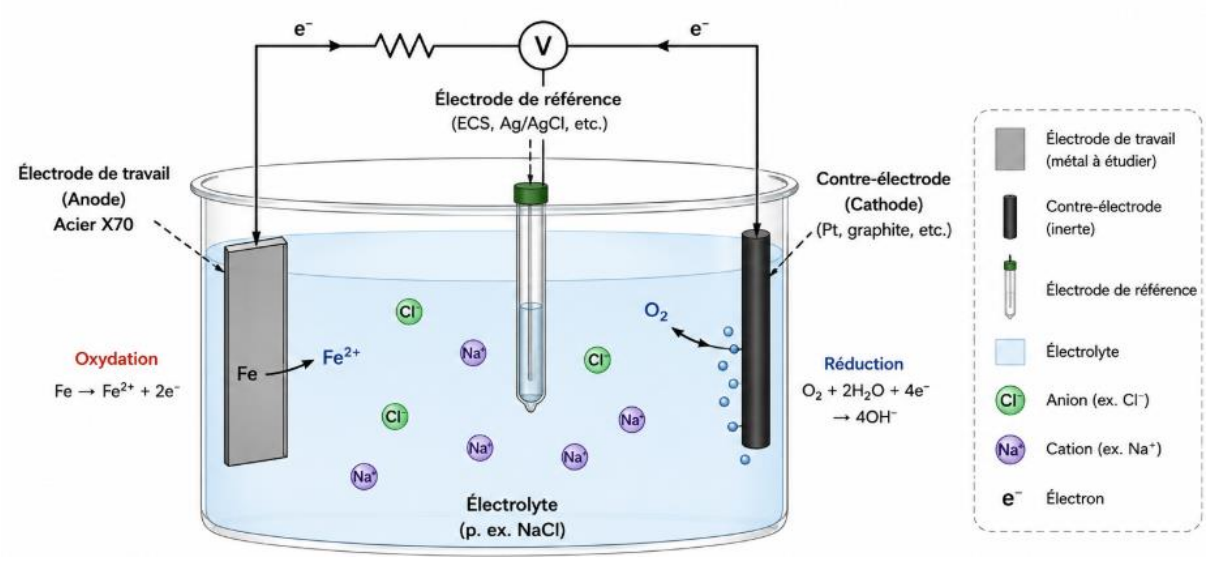
Un couple redox associe une forme oxydée et une forme réduite d'une même espèce chimique. Dans le cas de l'acier au carbone, le couple Fe^{2+}/Fe est directement lié à la dissolution anodique du fer. D'autres couples, comme O_2/OH^-, interviennent dans la réaction cathodique.

II.5.4 Potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique traduit l'état énergétique des électrons à l'interface métal/solution. Il dépend de la nature du métal, de la composition de l'électrolyte, de la température et des réactions électrochimiques présentes. En corrosion, le potentiel mesuré à circuit ouvert n'est pas un potentiel d'équilibre simple, mais un potentiel mixte résultant du couplage entre les réactions anodique et cathodique **[25], [26].**

II.5.5 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique de corrosion comprend une électrode métallique, un électrolyte et des zones anodiques et cathodiques. Dans les essais électrochimiques, une cellule à trois électrodes permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail et de mesurer le courant résultant. Le principe général de cette cellule a été appliqué dans la partie expérimentale de ce mémoire.



[Figure II.3] : Schéma général d'une cellule électrochimique de corrosion.

II.6 Corrosion électrochimique

II.6.1 Théorie du potentiel mixte

La théorie du potentiel mixte décrit l'état d'une surface métallique où plusieurs réactions électrochimiques se produisent simultanément. À circuit ouvert, le courant total est nul, car le courant anodique est égal en valeur absolue au courant cathodique **[25], [26]**

$$i_a + i_c = 0 \qquad \text{(II.6)}$$

Le potentiel correspondant est appelé potentiel de corrosion E_{corr}. Il ne signifie pas que la corrosion est absente. Il indique seulement que les vitesses globales d'oxydation et de réduction sont électriquement équilibrées.

II.6.2 Potentiel de corrosion E_{corr}

Le potentiel de corrosion est le potentiel mesuré lorsque l'électrode de travail n'est soumise à aucune polarisation externe. Il dépend des réactions présentes à la surface du métal. Une variation de E_{corr} en présence d'un inhibiteur peut indiquer une modification de la prédominance anodique ou cathodique **[22], [23].**

Un déplacement vers des valeurs plus positives traduit souvent une action anodique plus marquée. Un déplacement vers des valeurs plus négatives suggère une influence plus

forte sur la réaction cathodique. Cette interprétation doit rester prudente et être associée à l'analyse de i_{corr}, β_a et β_c.

II.6.3 Densité de courant de corrosion i_{corr}

La densité de courant de corrosion i_{corr} est le paramètre cinétique le plus utilisé pour quantifier la corrosion à partir des courbes de polarisation. Elle est proportionnelle à la vitesse de dissolution du métal. Plus i_{corr} est élevée, plus la vitesse de corrosion est importante **[23], [27].**

Dans l'étude des inhibiteurs, la diminution de i_{corr} en présence d'un composé organique constitue l'indicateur principal de son efficacité.

$$R(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \qquad \text{(II.7)}$$

avec i_{corr}^0 la densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur et i_{corr} celle mesurée en présence d'inhibiteur.

II.7 Cinétique électrochimique

II.7.1 Polarisation électrochimique

La polarisation correspond à l'écart entre le potentiel appliqué à une électrode et son potentiel de corrosion. Elle modifie la vitesse des réactions anodiques et cathodiques. La surtension est définie par :

$$\eta = E - E_{corr} \qquad \text{(II.8)}$$

où η est la surtension, E le potentiel appliqué et E_{corr} le potentiel de corrosion.

II.7.2 Surtension anodique

Une surtension anodique positive favorise la dissolution du métal. Lorsque le potentiel appliqué devient supérieur à E_{corr}, la réaction anodique devient prédominante :

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2e^- \qquad \text{(II.9)}$$

La branche anodique d'une courbe de polarisation permet d'évaluer la cinétique de dissolution du fer et l'effet éventuel d'un inhibiteur sur cette réaction.

II.7.3 Surtension cathodique

Une surtension cathodique négative favorise les réactions de réduction. En solution NaCl aérée, elle concerne principalement la réduction de l'oxygène dissous. La branche cathodique renseigne donc sur la capacité d'un inhibiteur à ralentir la réaction cathodique **[22].**

II.7.4 Équation de Butler-Volmer

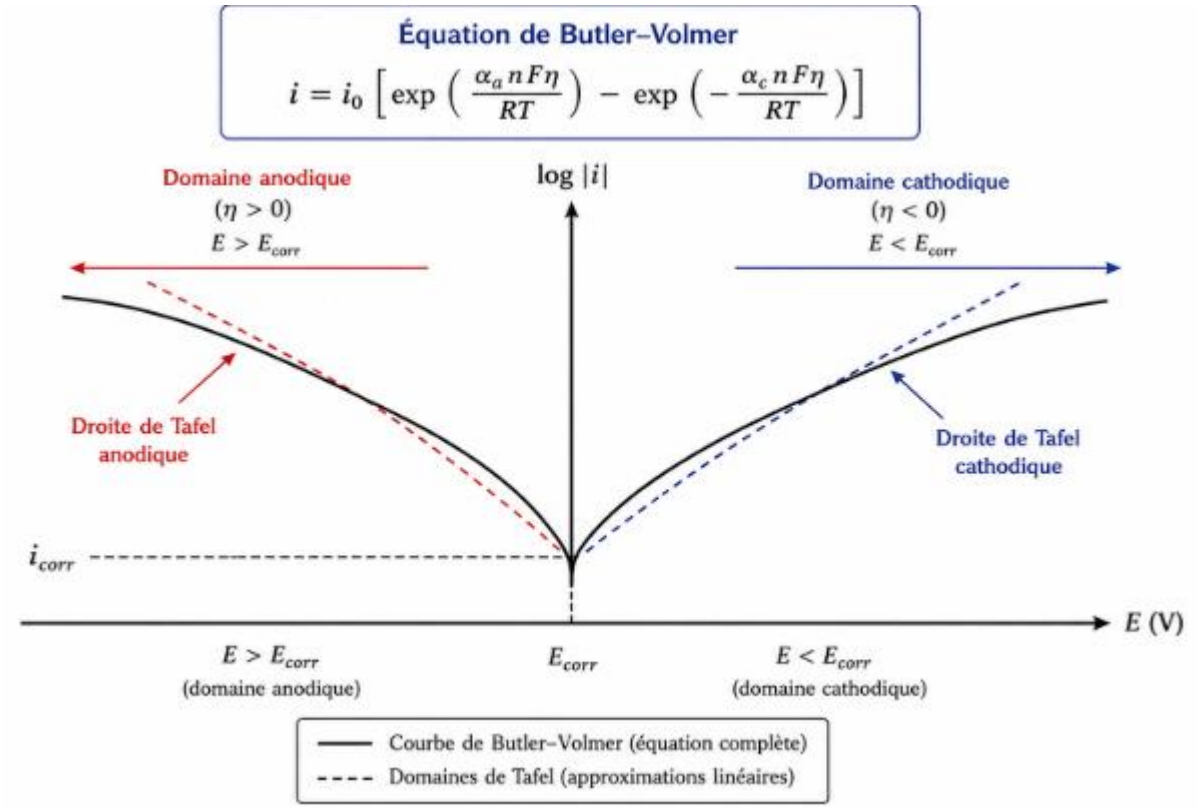
L'équation de Butler-Volmer relie la densité de courant à la surtension dans le cas d'une réaction électrochimique contrôlée par le transfert de charge **[27]** :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}) \right] \qquad \text{(II.10)}$$

avec :

- i : densité de courant ;
- i_0 : densité de courant d'échange ;
- α_a, α_c : coefficients de transfert anodique et cathodique ;
- n : nombre d'électrons échangés ;
- F : constante de Faraday ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue ;
- η : surtension.

Pour des surtensions suffisamment élevées, l'un des deux termes exponentiels devient dominant. L'équation de Butler-Volmer se simplifie alors en relation de Tafel.



[Figure II.4] : Relation entre l'équation de Butler-Volmer et les domaines de Tafel.

II.8 Courbes de polarisation

II.8.1 Polarisation potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique consiste à imposer un balayage de potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la densité de courant correspondante. Cette méthode permet d'obtenir une courbe $i = f(E)$, utilisée pour déterminer E_{corr}, i_{corr}, les pentes de Tafel et le type d'inhibition **[23], [28].**

Cette technique est adaptée à l'étude des inhibiteurs parce qu'elle permet de comparer directement le comportement de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

II.8.2 Domaine anodique

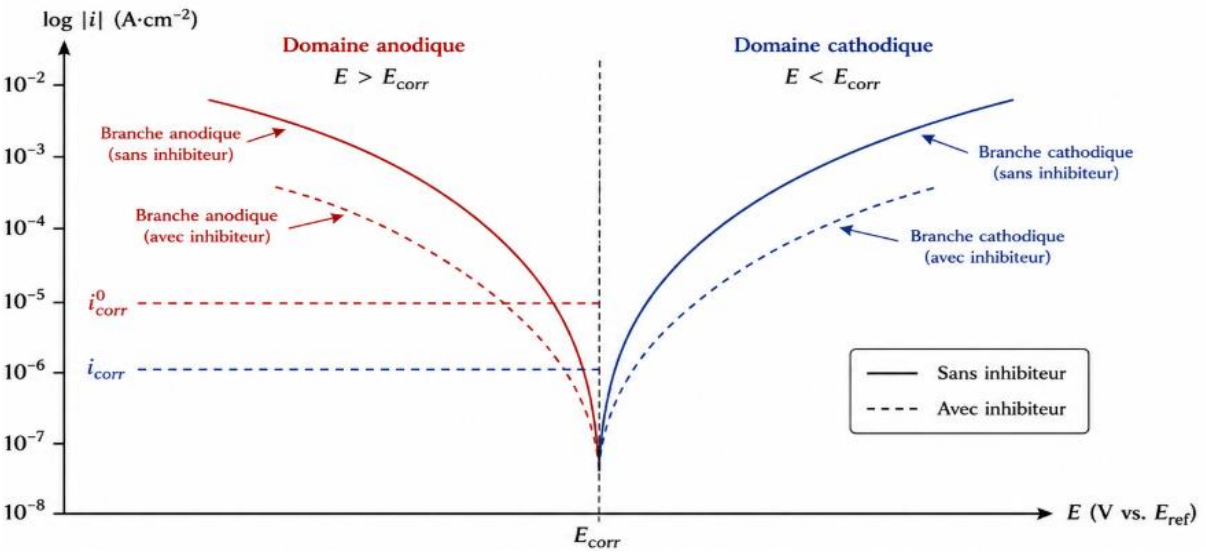
Le domaine anodique correspond aux potentiels supérieurs à E_{corr}. Dans cette zone, la dissolution du fer est favorisée. Une diminution de la densité de courant anodique en présence d'un inhibiteur indique un ralentissement de l'oxydation du métal.

II.8.3 Domaine cathodique

Le domaine cathodique correspond aux potentiels inférieurs à E_{corr}. Il est dominé par les réactions de réduction. En milieu NaCl aéré, la réduction de l'oxygène dissous est généralement la réaction principale. Une diminution du courant cathodique montre que l'inhibiteur perturbe le processus de réduction.

II.8.4 Allure générale des courbes de polarisation

Une courbe de polarisation présente deux branches principales : une branche anodique et une branche cathodique. Leur intersection extrapolée définit le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion. En présence d'un inhibiteur, la courbe se déplace généralement vers des densités de courant plus faibles, ce qui traduit une réduction de la vitesse de corrosion **[23].**



[Figure II.5] : Allure générale d'une courbe de polarisation potentiodynamique avec et sans inhibiteur.

II.9 Méthode d'extrapolation de Tafel

II.9.1 Théorie de Tafel

La relation de Tafel décrit la dépendance linéaire entre le potentiel et le logarithme de la densité de courant dans un domaine contrôlé par le transfert de charge [23], [27] :

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_{corr}}\right) \qquad \text{(II.11)}$$

$$\eta_c = -\beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_{corr}}\right) \qquad \text{(II.12)}$$

où β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique.

L'extrapolation des parties linéaires des branches anodique et cathodique vers E_{corr} permet d'obtenir i_{corr}. Cette méthode suppose l'existence d'un domaine de Tafel bien défini et un contrôle cinétique par transfert de charge **[23].**

II.9.2 Pente anodique $\boldsymbol{\beta_a}$

La pente anodique β_a reflète la cinétique de dissolution du métal. Une variation de β_a en présence d'un inhibiteur indique une modification du mécanisme anodique ou de l'état de surface. Dans le cas d'un acier en milieu chloruré, cette modification peut être attribuée à la formation d'un film inhibiteur qui limite la dissolution du fer.

II.9.3 Pente cathodique $\boldsymbol{\beta_c}$

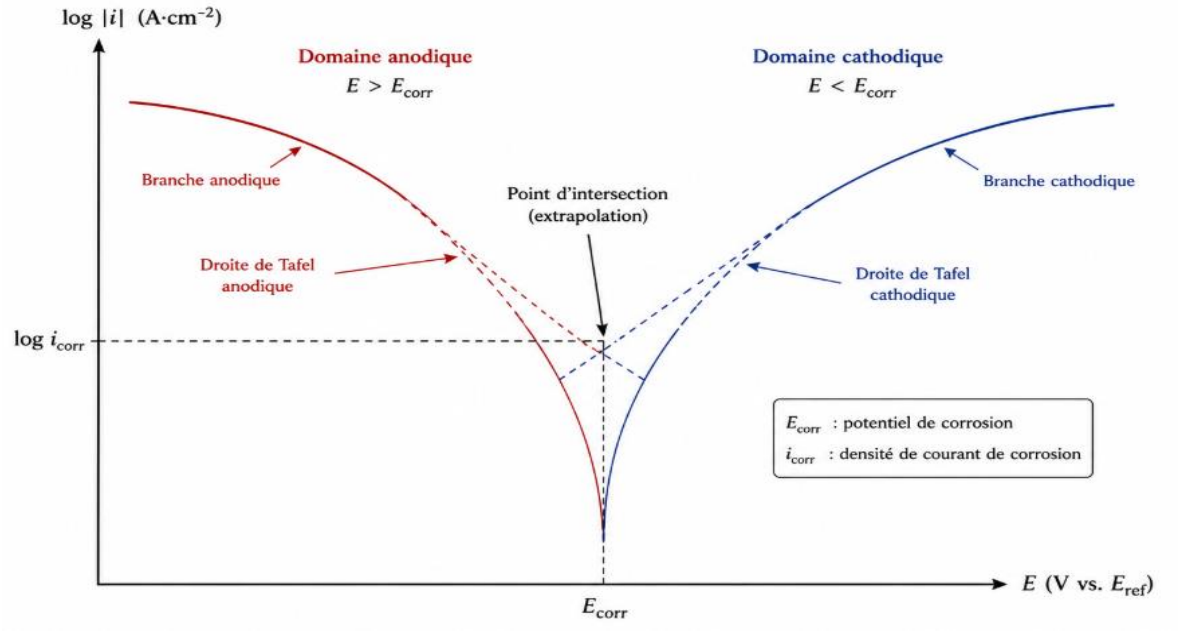
La pente cathodique β_c renseigne sur la cinétique de la réaction cathodique. En solution NaCl aérée, elle est principalement associée à la réduction de l'oxygène dissous. Une modification importante de β_c traduit une influence de l'inhibiteur sur les sites cathodiques ou sur l'accès de l'oxygène à la surface **[22].**

II.9.4 Principe de détermination de $\boldsymbol{E_{corr}}$

Le potentiel de corrosion est déterminé au point d'intersection des branches anodique et cathodique extrapolées. Il peut aussi être obtenu directement au voisinage du minimum de courant dans la courbe E-log | i |. Sa valeur seule ne suffit pas pour juger de la protection, car un potentiel plus noble n'implique pas nécessairement une vitesse de corrosion plus faible **[23], [28].**

II.9.5 Principe de détermination de $\boldsymbol{i_{corr}}$

La densité de courant de corrosion est obtenue à l'intersection des droites de Tafel extrapolées. Elle est ensuite utilisée pour calculer la vitesse de corrosion et le rendement inhibiteur. L'exactitude de i_{corr} dépend du choix correct du domaine linéaire, de la stabilité du potentiel libre et de la reproductibilité de l'état de surface **[23], [28].**



[Figure II.6] : Principe d'extrapolation des droites de Tafel pour la détermination de E_{corr} et i_{corr}.

II.10 Résistance de polarisation

II.10.1 Définition

La résistance de polarisation R_p est définie comme la pente de la courbe potentiel-courant au voisinage du potentiel de corrosion **[29]** :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{corr}} \qquad \text{(II.13)}$$

Elle exprime la résistance de l'interface métal/solution à une faible perturbation électrochimique. Une valeur élevée de R_p correspond généralement à une faible vitesse de corrosion.

II.10.2 Résistance de polarisation R_p

Dans une étude d'inhibition, l'augmentation de R_p en présence d'un inhibiteur indique que la surface métallique devient moins active électrochimiquement. Cette approche est utile pour le suivi rapide de la corrosion uniforme, mais elle n'a pas été utilisée comme méthode principale dans ce travail.

II.10.3. Équation de Stern-Geary

La relation de Stern-Geary relie R_p à la densité de courant de corrosion **[29]** :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \qquad \text{(II.14)}$$

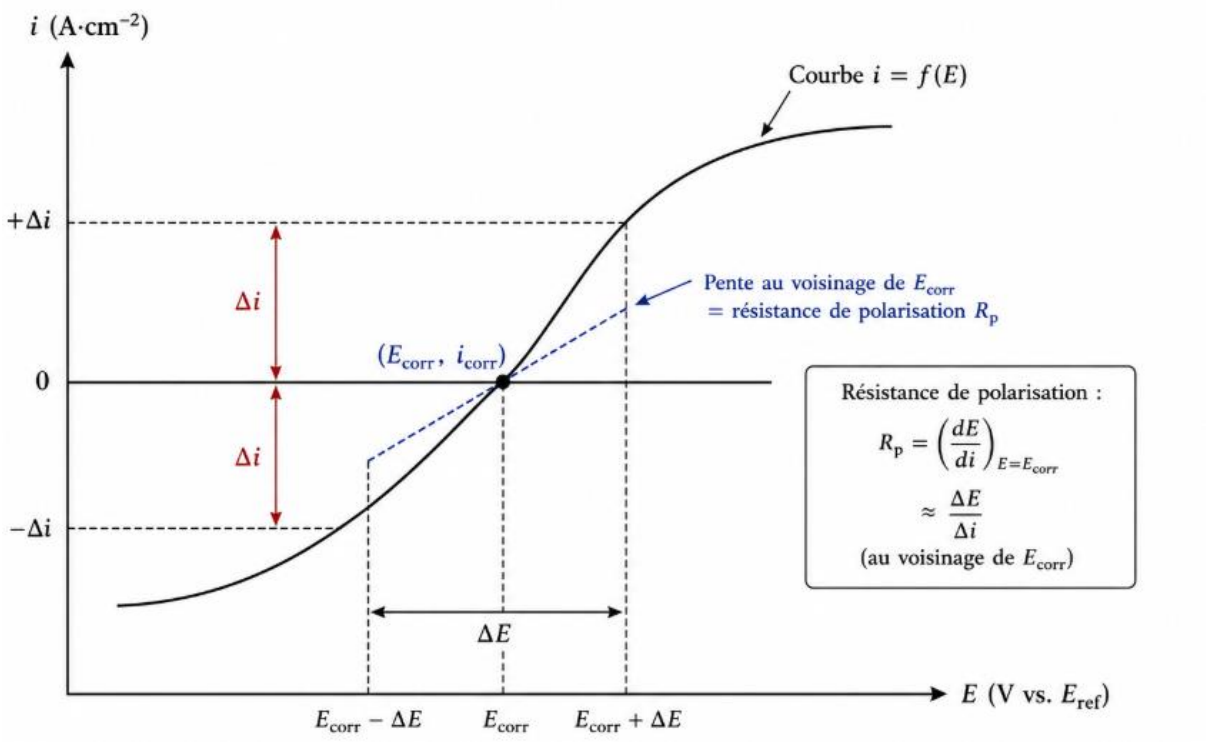
avec :

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \qquad \text{(II.15)}$$

où B est la constante de Stern-Geary.

II.10.4 Relation entre R_p et i_{corr}

La relation précédente montre que R_p et i_{corr} varient en sens inverse. Plus R_p augmente, plus i_{corr} diminue. Cette relation justifie l'emploi des pentes de Tafel dans l'estimation des vitesses de corrosion à partir des mesures électrochimiques **[29,30].**



[Figure II.7] : Représentation schématique de la résistance de polarisation au voisinage de E_{corr}.

II.11 Calcul de la vitesse de corrosion

II.11.1 Loi de Faraday

La loi de Faraday établit le lien entre la quantité de matière dissoute et la charge électrique échangée. Pour une réaction de dissolution métallique :

$$m = \frac{MIt}{nF} \qquad \text{(II.16)}$$

avec :

- m : masse dissoute ;
- M : masse molaire du métal ;
- I : courant ;
- t : temps ;
- n : nombre d'électrons échangés ;
- F : constante de Faraday.

Cette loi constitue la base du calcul de la vitesse de corrosion à partir du courant de corrosion **[30].**

II.11.2 Densité de courant de corrosion

Le courant total est ramené à la surface exposée afin d'obtenir la densité de courant :

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{S} \qquad \text{(II.17)}$$

où S est la surface active de l'électrode. Cette normalisation permet de comparer des résultats obtenus sur des échantillons de dimensions différentes.

II.11.3 Vitesse de corrosion V_{corr}

La vitesse de corrosion peut être exprimée en mm/an à partir de i_{corr} selon la relation normalisée **[30]** :

$$V_{corr} = K\frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \qquad \text{(II.18)}$$

avec :

- K : constante de conversion ;
- EW : poids équivalent du métal ;
- ρ : masse volumique du matériau.

Pour un métal pur, le poids équivalent est :

$$EW = \frac{M}{n} \qquad \text{(II.19)}$$

Dans le cas d'un acier, le calcul peut être simplifié en considérant le fer comme élément majoritaire, ce qui est acceptable pour les aciers au carbone faiblement alliés.

II.11.4 Unités de corrosion

Les vitesses de corrosion peuvent être exprimées en :

- mm/an ;
- µm/an ;
- $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$;
- mA/cm^2 ou $\mu A/cm^2$ pour les données électrochimiques.

Dans ce mémoire, les résultats sont exprimés principalement en **mA/cm^2** pour i_{corr} et en **mm/an** pour V_{corr}, afin de faciliter la comparaison entre les essais électrochimiques et gravimétriques.

II.12 Évaluation de l'efficacité des inhibiteurs

II.12.1 Rendement inhibiteur

Le rendement inhibiteur exprime la capacité d'un composé à réduire la corrosion par rapport au milieu sans inhibiteur. À partir des densités de courant de corrosion, il est donné par **[14], [23]** :

$$R(\%) = \frac{i_{corr}^{0} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{0}} \times 100 \qquad \text{(II.20)}$$

où :

- i_{corr}^{0} : densité de courant sans inhibiteur ;
- i_{corr}^{inh} : densité de courant en présence d'inhibiteur.

À partir de la vitesse de corrosion, la relation équivalente est :

$$R(\%) = \frac{V_{corr}^{0} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{0}} \times 100 \qquad \text{(II.21)}$$

II.12.2. Taux de recouvrement de surface

Le taux de recouvrement de surface θ représente la fraction de surface métallique protégée par les molécules inhibitrices :

$$\theta = \frac{i_{corr}^{0} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{0}} \qquad \text{(II.22)}$$

ou :

$$\theta = \frac{R(\%)}{100} \qquad \text{(II.23)}$$

Lorsque θ augmente avec la concentration, cela traduit une adsorption croissante de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Cette relation sera utilisée dans l'interprétation qualitative des résultats du Chapitre IV.

II.12.3 Approche d'interprétation des résultats électrochimiques

L'interprétation des résultats électrochimiques repose sur l'analyse combinée de plusieurs paramètres. Une baisse de i_{corr} indique une diminution de la vitesse de corrosion. Le déplacement de E_{corr} renseigne sur la tendance anodique ou cathodique de l'inhibiteur. Les variations de β_a et β_c indiquent si les mécanismes anodiques, cathodiques ou les deux sont affectés **[15], [23].**

Un inhibiteur efficace doit donc produire une réduction nette de i_{corr}, une diminution de V_{corr} et une augmentation du rendement inhibiteur. Lorsque ces effets deviennent plus marqués avec l'augmentation de la concentration, le comportement est généralement attribué à une adsorption progressive des molécules inhibitrices sur les sites actifs de l'acier **[16], [20].**

Tableau II.4 : Signification des principaux paramètres électrochimiques.

Paramètre	Signification	Interprétation en présence d'inhibiteur
E_{corr}	Potentiel de corrosion	Indique la tendance anodique/cathodique
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	Mesure directe de la cinétique de corrosion
β_a	Pente anodique	Renseigne sur la dissolution du métal
β_c	Pente cathodique	Renseigne sur la réaction de réduction
V_{corr}	Vitesse de corrosion	Quantifie la dégradation annuelle
$R(\%)$	Rendement inhibiteur	Évalue l'efficacité de protection
θ	Taux de recouvrement	Estime la surface protégée

II.13 Conclusion

Ce chapitre a présenté les bases théoriques nécessaires à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu NaCl. Les inhibiteurs organiques agissent principalement par adsorption sur la surface métallique. Cette adsorption dépend de la structure moléculaire, de la présence d'hétéroatomes, de la concentration et de l'état de surface de l'acier.

Les notions électrochimiques développées permettent d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus par polarisation potentiodynamique. Les paramètres E_{corr}, i_{corr}, β_a, β_c, V_{corr} et $R(\%)$ constituent les indicateurs essentiels pour déterminer l'efficacité et le type d'action des inhibiteurs étudiés.

Les trois molécules retenues dans ce travail — sulfanilamide, pyrrolidinone et hydroxylamine — possèdent des sites donneurs d'électrons capables d'interagir avec la surface de l'acier. Leur comparaison expérimentale permettra d'établir une relation entre structure moléculaire, adsorption et performance anticorrosion.

Références

[11] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, 2nd ed. Cham, Switzerland: Springer, 2019.

[12] M. A. Quraishi, D. S. Chauhan, and C. Verma, Organic Corrosion Inhibitors: Synthesis, Characterization, Mechanism, and Applications. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2022.

[13] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," Journal of the American Chemical Society, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.

[14] I. A. W. Ma, S. Ammar, S. S. A. Kumar, K. Ramesh, and S. Ramesh, "A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies," Journal of Coatings Technology and Research, vol. 19, pp. 241–268, 2022, doi: 10.1007/s11998-021-00547-0.

[15] A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, and W. K. Al-Azzawi, "Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors," Lubricants, vol. 11, no. 4, art. 174, 2023, doi: 10.3390/lubricants11040174.

[16] D. S. Chauhan, C. Verma, and M. A. Quraishi, "Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights," Journal of Molecular Structure, vol. 1227, art. 129374, 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129374.

[17] L. K. M. O. Goni, M. A. J. Mazumder, M. A. Quraishi, and M. M. Rahman, "Bioinspired Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors: A Comprehensive Review," Chemistry – An Asian Journal, vol. 16, no. 11, pp. 1324–1364, 2021, doi: 10.1002/asia.202100201.

[18] M. A. Ahmed, S. Amin, and A. A. Mohamed, "Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors," RSC Advances, vol. 14, pp. 31877–31920, 2024, doi: 10.1039/D4RA05662K.

[19] W. Zhuang, X. Wang, W. Zhu, Y. Zhang, D. Sun, R. Zhang, and C. Wu, "Imidazoline Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel X70 in NaCl Solution," ACS Omega, vol. 6, no. 8, pp. 5653–5660, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06103.

[20] D. S. Chauhan, C. Verma, M. A. Quraishi, and E. E. Ebenso, "Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds," Journal of Molecular Liquids, vol. 344, art. 117755, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117755.

[21] X. Liu, J. Zheng, and Y. Wang, "Effects of Sodium Phosphate and Sodium Nitrite on the Pitting Corrosion Process of X70 Carbon Steel in Sodium Chloride Solution," Materials, vol. 13, no. 23, art. 5392, 2020, doi: 10.3390/ma13235392.

[22] L. A. Al Juhaiman, A. Abu Mustafa, and W. K. Mekhamer, "Polyvinyl Pyrrolidone as a Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Neutral Solutions Containing NaCl: Electrochemical and Thermodynamic Study," International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, no. 9, pp. 8578–8596, 2012, doi: 10.1016/S1452-3981(23)18017-5. 7

[23] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 1996.

[24] M. A. Abbas, M. A. Bedair, O. E. El-Azabawy, and E. S. Gad, "Anticorrosion Effect of Ethoxylate Sulfanilamide Compounds on Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and Theoretical Studies," ACS Omega, vol. 6, no. 23, pp. 15089–15102, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01274.

[25] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, 2nd ed. Cham, Switzerland: Springer, 2019.

[26] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, and R. G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2002.

[27] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. New York, NY, USA: Wiley, 2001.

[28] ASTM International, ASTM G5-14(2021), Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2021, doi: 10.1520/G0005-14R21.

[29] ASTM International, ASTM G59-23, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2023, doi: 10.1520/G0059-23.

[30] ASTM International, ASTM G102-23, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2023, doi: 10.1520/G0102-23.

[31] ASTM International, ASTM G31-21, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2021, doi: 10.1520/G0031-21.

[32] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry. London, UK: Methuen, 1926.

[33] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, and M. Lagrenée, "The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure–activity correlation," Corrosion Science, vol. 48, no. 5, pp. 1279–1291, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.001.

[34] E. E. Oguzie, "Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract," Corrosion Science, vol. 49, no. 3, pp. 1527–1539, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.009.

[35] P. Atkins and J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, 10th ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2014.

[36] S. Martinez and I. Stern, "Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions," Journal of Applied Electrochemistry, vol. 31, pp. 973–978, 2001, doi: 10.1023/A:1017989510605.

[37] OpenAI, "ChatGPT," outil d'intelligence artificielle generative, utilise pour la creation de schemas illustratifs, 2026. [En ligne]. Disponible sur : https://chat.openai.com/

CHAPITERE III MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

III.1 Introduction

Cette partie expérimentale a pour objectif d'étudier l'influence de la structure moléculaire de trois composés organiques sur leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X70 dans une solution aqueuse de NaCl à 0,5 %. Les molécules retenues pour cette étude sont la **sulfanilamide**, la **pyrrolidinone** et l'**hydroxylamine**.

Avant de mettre à l'examen la qualité inhibitrice de ces molécules sur la corrosion de l'acier, nous avons réalisé une étude complète, à la fois stationnaire (gravimétrique) et électrochimique, sur le comportement de l'acier au carbone X70 dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,5 %, en absence de toute action inhibitrice **[1], [2].** Ce chapitre décrit en détail le matériau étudié, le milieu corrosif, les inhibiteurs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre.

III.2 Matériau étudié : acier X70

Le matériau étudié dans ce travail est un acier au carbone de type **X70**, largement utilisé dans la fabrication des pipelines destinés au transport des hydrocarbures **[1], [2].** Cet acier est apprécié pour ses bonnes propriétés mécaniques (haute limite d'élasticité, bonne ductilité et soudabilité), mais il reste sensible à la corrosion lorsqu'il est exposé à des milieux agressifs contenant des ions chlorures **[3].**

L'échantillon utilisé pour les essais électrochimiques se présente sous la forme d'un cylindre offrant une surface active de **1 cm²**. Pour les essais de perte de masse, des échantillons cubiques de surface totale égale à **6 cm²** (six faces de 1 cm² chacune) ont été préparés.

III.3 Composition chimique de l'acier X70

La composition chimique de l'acier X70 utilisé est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique (% en masse) de l'acier X70.

Élément	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	V	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
X70(%)	0,08	0,29	1,66	0,009	0,001	0,05	0,02	0	0,03	0,02	0,03	0,04	0,01	balance

On remarque que cet acier présente une faible teneur en carbone (0,08 %) et une teneur relativement élevée en manganèse (1,66 %), ce qui contribue à améliorer ses propriétés mécaniques.

III.4 Préparation des échantillons

Une bonne préparation de surface est indispensable pour assurer la reproductibilité des mesures gravimétriques et électrochimiques. Le protocole de préparation suivi avant chaque essai est le suivant :

- **Polissage mécanique** sur papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse de grains croissante (240, 400, 800, 1000), puis polissage de finition sur feutrine à l'alumine sur une polisseuse mécanique à plateau horizontal sous courant d'eau.
- **Décapage** dans une solution de soude (NaOH) à 50 g/L pour éliminer les oxydes superficiels.
- **Dégraissage** à l'acétone afin d'éliminer toute trace de graisse ou d'impureté organique.
- **Rinçage** abondant à l'eau distillée après chacune des étapes précédentes.
- **Séchage** à l'aide d'un papier absorbant puis à l'air libre.

L'échantillon est ensuite introduit immédiatement dans la cellule de mesure pour éviter toute oxydation à l'air.

III.5 Milieu corrosif

III.5.1 Solution NaCl 0,5 %

Le milieu corrosif utilisé est une **solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à 0,5 % en masse**, préparée à partir de NaCl de pureté analytique dissous dans de l'eau distillée. Le choix de ce milieu se justifie par le fait que les ions chlorures Cl^- sont des agents agressifs reconnus pour leur aptitude à provoquer la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres de l'acier **[3].**

Les essais sont réalisés à **température ambiante**, avec une légère agitation de la solution permettant de minimiser l'influence de la diffusion au voisinage de l'électrode.

III.6 Inhibiteurs étudiés

Trois molécules organiques ont été sélectionnées comme inhibiteurs potentiels en raison de la présence dans leur structure d'hétéroatomes (N, O, S) porteurs de doublets non liants, susceptibles de s'adsorber sur la surface métallique **[4].**

III.6.1 Sulfanilamide

La sulfanilamide (4-aminobenzènesulfonamide, $C_6H_8N_2O_2S$) est un composé aromatique possédant un groupement amine ($–NH_2$) et un groupement sulfonamide ($–SO_2NH_2$). La présence des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, ainsi que les électrons π du cycle benzénique, en font un candidat intéressant comme inhibiteur de corrosion **[4].**

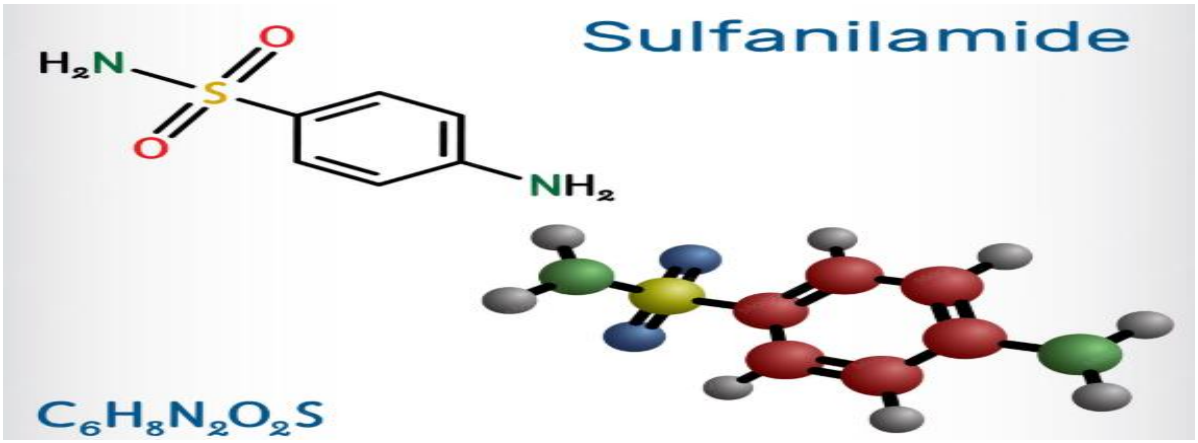


Figure III.1 : Structure moléculaire de la sulfanilamide.

III.6.2 Pyrrolidinone

La pyrrolidinone (2-pyrrolidone, C_4H_7NO) est un composé hétérocyclique à cinq chaînons contenant un atome d'azote et un groupement carbonyle (C=O). Ces sites donneurs d'électrons sont susceptibles de s'adsorber sur la surface de l'acier **[5].** Il a été montré que les inhibiteurs à base de groupements pyrrolidinone présentent un comportement de type mixte, affectant à la fois la réaction anodique de dissolution du fer et la réaction cathodique **[5].**

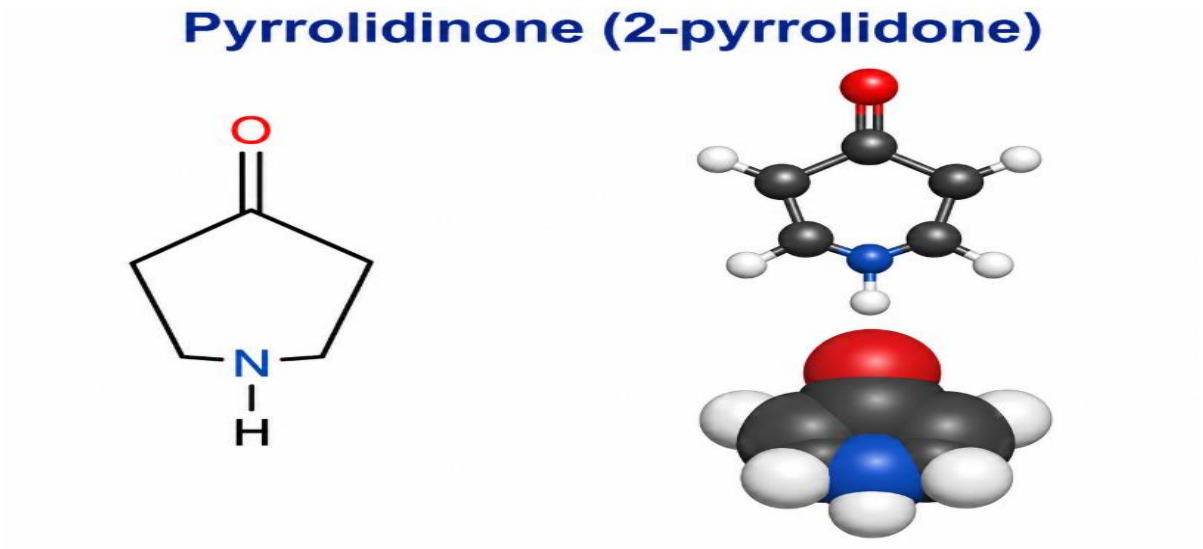


Figure III.2 : Structure moléculaire de la pyrrolidinone .

III.6.3 Hydroxylamine

L'hydroxylamine (NH_2OH) est une petite molécule bifonctionnelle contenant un atome d'azote et un atome d'oxygène porteurs de doublets non liants. Des études ont montré que les composés à base d'hydroxylamine peuvent interagir avec la surface métallique par adsorption chimique ou physique **[6].**

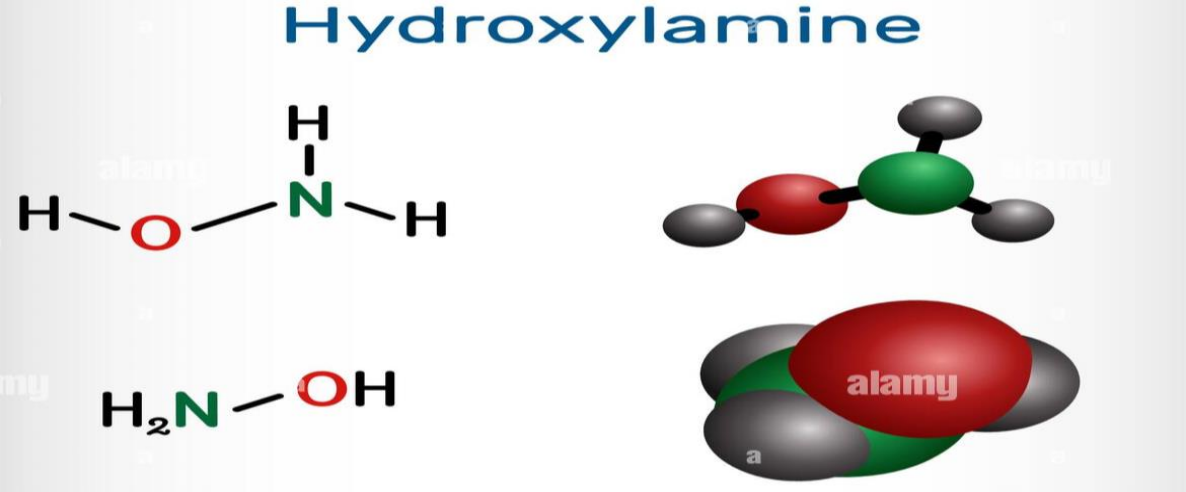


Figure III.3 : Structure moléculaire de l'hydroxylamine (NH_2OH).

Inhibiteur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Hétéroatomes principaux	Fonction(s) chimique(s)
Sulfanilamide	$C_6H_8N_2O_2S$	172.20	N, O, S	Amine, sulfonamide
Pyrrolidinone (2-Pyrrolidone)	C_4H_7NO	85.10	N, O	Lactame (amide cyclique)
Hydroxylamine	NH_2OH	33.03	N, O	Hydroxylamine

Tableau III.2 : Principales caractéristiques des inhibiteurs étudiés

Les trois inhibiteurs présentent des atomes hétéroatomiques (N, O et/ou S) susceptibles d'interagir avec la surface métallique par adsorption, ce qui peut conduire à la formation d'un film protecteur réduisant la vitesse de corrosion.

III.7 Méthode de perte de masse

III.7.1 Protocole expérimental

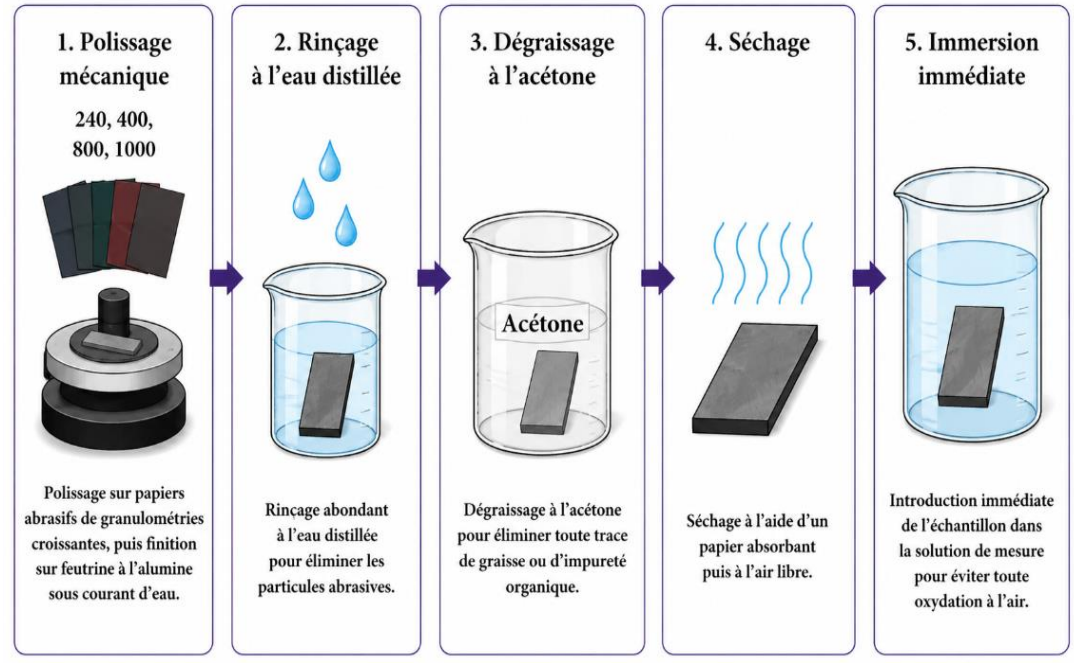
La méthode gravimétrique (perte de masse ou *immersion test*) est l'une des techniques les plus simples et les plus répandues pour quantifier la vitesse de corrosion **[7].** La perte de masse de

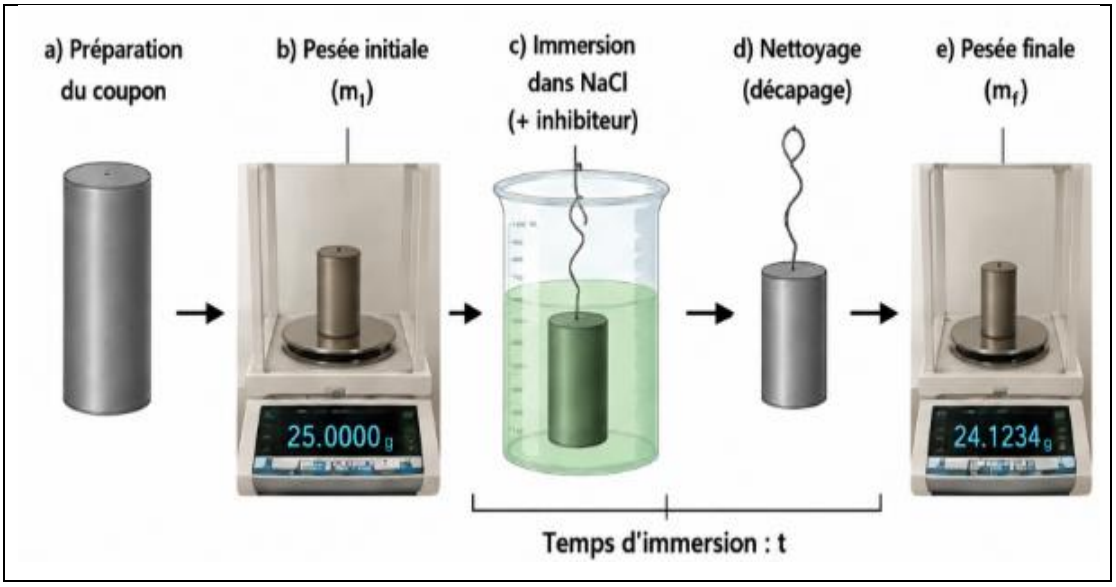
l'échantillon, de surface connue, est déterminée par la différence de pesée avant et après immersion dans le milieu corrosif pendant un temps déterminé **[7].**

Le protocole suivi est le suivant :

1. Chaque échantillon est pesé avant immersion à l'aide d'une balance analytique de précision (±0,1 mg), et sa masse initiale $\mathbf{m_1}$ est enregistrée.
2. L'échantillon est immergé dans un bécher contenant **150 mL** de la solution corrosive (NaCl 0,5 %, avec ou sans inhibiteur).
3. Après chaque période définie (7, 14, 21, 28 jours), l'échantillon est retiré, rincé à l'eau distillée, les produits de corrosion sont éliminés mécaniquement à l'aide d'une brosse douce, puis l'échantillon est rincé à l'acétone et séché à l'air.
4. La masse finale $\mathbf{m_2}$ est ensuite mesurée.
5. Tout changement observé dans la solution (couleur, dépôt, volume) est également noté.

Figure III.4 : Principe de la méthode gravimétrique (perte de masse).





III.7. 2 Calcul de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation standard suivante **[7] :**

$$V_{corr} = \frac{K \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot \rho} \text{(III.1)}$$

avec :

- **K** = 8,76 × 10^4 : facteur de conversion pour obtenir V en mm/an
- **Δm = m_1 – m_2** : perte de masse en g
- **S** : surface totale de l'échantillon en cm^2
- **t** : durée d'immersion en heures
- **ρ** : masse volumique de l'acier en g/cm^3

Les pertes de masse peuvent également être converties en densité de courant de corrosion par la **loi de Faraday** :

$$I_{corr} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta m}{M \cdot t} \text{(III.2)}$$

avec :

- **Icorr** : densité de courant de corrosion (A/m^2)
- **n** : nombre d'électrons échangés
- **F** : constante de Faraday (96 500 C/mol)
- **M** : masse molaire du fer (g/mol)
- **t** : temps en secondes

III.8. Études électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur l'acier X70 plongé dans la solution NaCl 0,5 %, en absence et en présence des inhibiteurs. Les techniques employées sont le suivi du potentiel libre (OCP) et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel) **[1], [3].**

Le dispositif expérimental comprend :

- un potentiostat-galvanostat TACUSSEL type PGP 201 pour les mesures électrochimiques,
- un **micro-ordinateur** piloté par le logiciel **VoltaMaster 1 de Radiometer Analytical** pour l'acquisition, le traitement des données et la détermination des paramètres électrochimiques (Ecorr, i_corr, βa, βc).

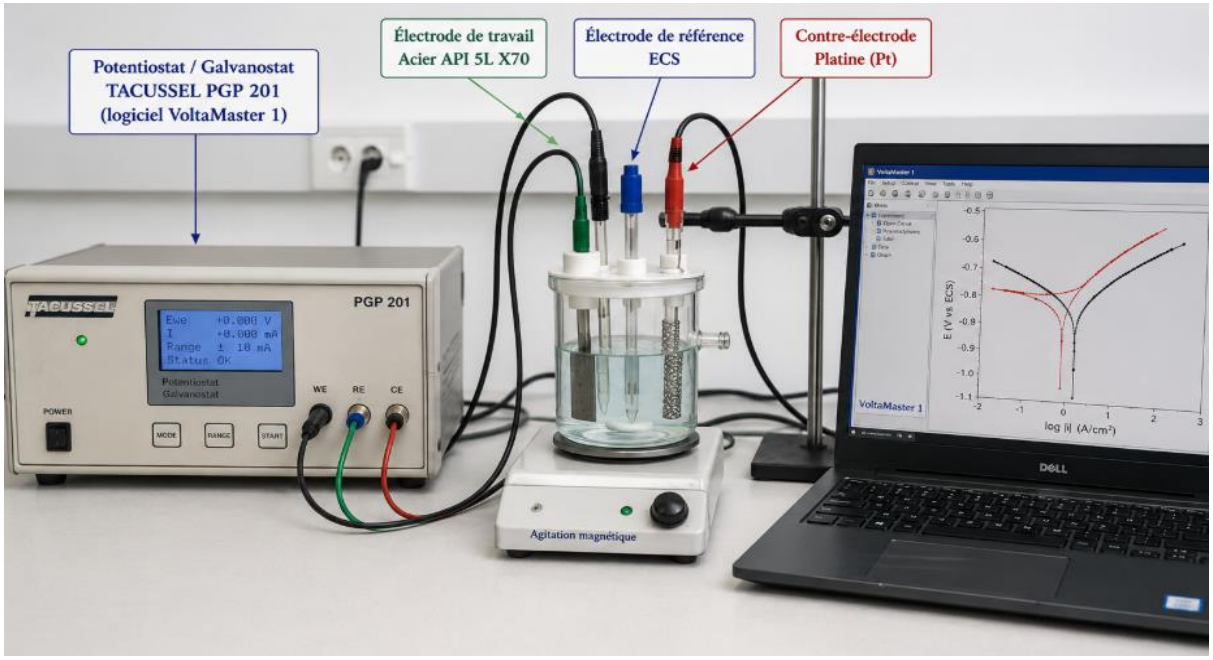


Figure III.5 : Montage expérimental mesures électrochimiques.

III.8.1 Cellule à trois électrodes

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une **cellule en verre Pyrex de forme sphérique** d'un volume utile de **500 mL**, équipée de rodages coniques permettant l'introduction des trois électrodes :

- l'électrode de travail (E.T.),

- la contre-électrode (C.E.),
- l'électrode de référence (E.R.).

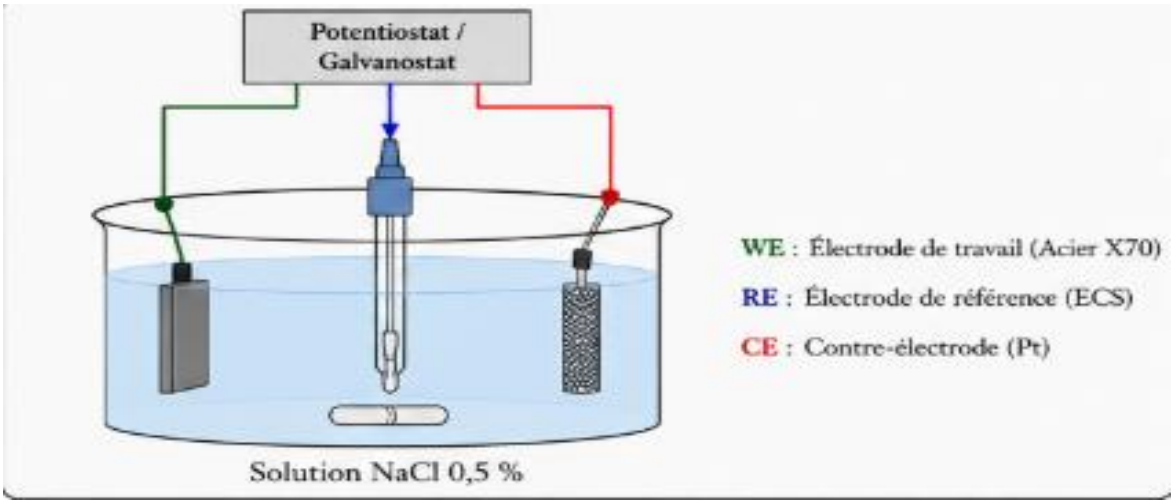


Figure III.6 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de polarisation de l'acier X70 dans une solution de NaCl à 0,5 %.

III.8.2.1 Électrode de travail

L'électrode de travail est l'**acier X70**, découpé en cylindre de surface active **1 cm²** et enrobé dans une résine époxy n'exposant qu'une seule face au milieu corrosif. Avant chaque essai, la surface est préparée selon le protocole du paragraphe III.3.

III.8.2.2 Électrode de référence (SCE)

L'électrode de référence est une **électrode au calomel saturé en KCl** (ECS / SCE). Son potentiel, rigoureusement constant, est situé à **+241 mV** par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) :

$$E_{ECS} = E_{ENH} + 241 \text{ mV}$$

Tous les potentiels reportés dans ce travail sont exprimés par rapport à l'ECS.

III.8.2.3 Contre-électrode (Pt)

La contre-électrode est une **plaque de platine** polie de **1 cm²** de surface. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule sans participer aux réactions électrochimiques étudiées.

III.8.3 Conditions opératoires

Stabilisation du potentiel libre : Avant chaque tracé de courbe de polarisation, l'échantillon est immergé pendant **30 minutes**. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel de circuit ouvert (variation inférieure à **1 mV/min**) **[3].**

Vitesse de balayage : Conformément à la littérature **[3], [8],** une vitesse de balayage de **30 mV/min** a été retenue, assurant une bonne reproductibilité sans masquer les phénomènes électrochimiques étudiés.

Domaines de potentiel :

- Courbes de polarisation : de –1000 mV à –200 mV / ECS.
- **Droites de Tafel** : domaine de **± 250 mV** de part et d'autre du potentiel de corrosion.

III.8.4 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique représentent la variation de la densité de courant **i** en fonction du potentiel appliqué **E**. La représentation semi-logarithmique log|i| = f(E) (droites de Tafel) permet de déterminer **[8]** :

- le potentiel de corrosion Ecorr (mV/ECS),
- la densité de courant de corrosion icorr (µA/cm²),
- les **pentes de Tafel** anodique **βa** et cathodique **βc** (mV/déc).

La vitesse de corrosion est calculée par le logiciel VoltaMaster 1 selon :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M \cdot 3270}{d \cdot n} \text{(III.3)}$$

avec :

- **icorr** : densité de courant de corrosion (A/cm²),
- **M** : masse atomique du fer (g/mol),
- **d** : masse volumique de l'acier (g/cm³),
- **n** : valence (nombre d'électrons échangés),
- **3270** = (secondes/an × 0,01) / 96 500, où 96 500 C = 1 Faraday.

L'efficacité inhibitrice E (%) est calculée à partir des densités de courant en absence

(i°corr) et en présence (Icorr) d'inhibiteur **[4] :**

$$E(\%) = \frac{i^{\circ}_{corr} - i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}} \times 100 \quad \text{(III.4)}$$

III.9 Traitement des données

L'acquisition et le traitement des données électrochimiques sont assurés par le logiciel **VoltaMaster 1**, permettant :

- l'enregistrement des courbes E = f(t),
- le tracé et l'extrapolation des droites de Tafel,
- la détermination automatique de Ecorr, icorr, βa, βc et Vcorr.

Les données gravimétriques sont traitées sous **Microsoft Excel** pour le calcul des vitesses de corrosion, des efficacités inhibitrices et le tracé des isothermes d'adsorption. Chaque essai est répété au moins deux fois pour assurer la reproductibilité des résultats.

III.10 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble du matériel et des méthodes expérimentales mis en œuvre pour étudier la corrosion de l'acier X70 en milieu NaCl 0,5 % et évaluer l'efficacité inhibitrice de la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine.

Deux approches complémentaires ont été retenues :

- une **méthode gravimétrique**, basée sur la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'immersion ;
- une **méthode électrochimique**, fondée sur le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et l'exploitation des droites de Tafel.

La complémentarité de ces deux techniques permettra, dans le chapitre suivant, d'évaluer de manière rigoureuse le pouvoir protecteur des molécules étudiées et d'établir le lien entre leur structure moléculaire et leur efficacité inhibitrice.

Références

[1] W. Zhuang, X. Wang, W. Zhu, Y. Zhang, D. Sun, R. Zhang, and C. Wu, "Imidazoline Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel X70 in NaCl Solution," ACS Omega, vol. 6, no. 8, pp. 5653–5660, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06103.

[2] A. Espinoza-Vázquez, A. Sánchez-Eleuterio, G. E. Negrón-Silva, R. Galván-Martínez, and R. Orozco-Cruz, "Glucofuranose as corrosion inhibitor in API 5L X70 steel immersed in NaCl 3 % by different hydrodynamic conditions and theoretical study," Materials Today Communications, 2025.

[3] X. Liu, J. Zheng, and Y. Wang, "Effects of Sodium Phosphate and Sodium Nitrite on the Pitting Corrosion Process of X70 Carbon Steel in Sodium Chloride Solution," Materials, vol. 13, no. 23, art. 5392, 2020, doi: 10.3390/ma13235392.

[4] M. A. Abbas, M. A. Bedair, O. E. El-Azabawy, and E. S. Gad, "Anticorrosion Effect of Ethoxylate Sulfanilamide Compounds on Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and Theoretical Studies," ACS Omega, vol. 6, no. 23, pp. 15089–15102, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01274.

[5] M. A. Deyab, "Polyvinyl pyrrolidone as a Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Neutral Solutions Containing NaCl: Electrochemical and Thermodynamic Study," International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, pp. 8837–8850, 2012.

[6] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, and A. K. Singh, "Experimental and computational studies on hydroxamic acids as environmental friendly chelating corrosion inhibitors for mild steel in aqueous acidic medium," Journal of Molecular Liquids, vol. 302, art. 112552, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112552.

[7] F. Malaret, J.-L. Hallett, and T. Welton, "Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method," Experimental Results, vol. 3, art. e23, 2022, doi: 10.1017/exp.2022.5.

[8] Y. Li, Z. Wang, Y. Zhang, H. Chen, and X. Guo, "Robust Fitting Polarization Curves of X70 Steel Under MIC and AC Interference," Metals, vol. 16, no. 3, art. 281, 2026, doi: 10.3390/met16030281.

[9] S. Abd El Maksoud, A. E. Fouda, and H. Badawy, "Furosemide drug as a corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid," Scientific Reports, vol. 14, no. 1, art. 9052, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-58713-4.

[37] OpenAI, “ChatGPT,” outil d’intelligence artificielle générative, utilisé pour la création de schémas illustratifs, 2026. [En ligne]. Disponible sur : https://chat.openai.com/

CHAPITER IV RÉSULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par les techniques gravimétriques et électrochimiques concernant l'étude du comportement à la corrosion de l'acier au carbone X70 dans une solution aqueuse de NaCl à 0,5 %, en absence et en présence de trois inhibiteurs organiques : la sulfanilamide (inhibiteur A), la pyrrolidinone (inhibiteur B) et l'hydroxylamine (inhibiteur C).

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus dans le milieu NaCl à 0,5 % sans inhibiteur, afin d'établir une référence. Ensuite, nous discuterons l'effet de chaque inhibiteur sur les paramètres gravimétriques et électrochimiques de corrosion en fonction de leur concentration. Enfin, une comparaison entre les trois inhibiteurs sera effectuée afin de déterminer le composé le plus efficace et de discuter les mécanismes d'adsorption et de protection.

IV.1. Résultats sans inhibiteur

IV.1.1. Résultats gravimétriques de l'acier X70 dans la solution NaCl à 0,5 % sans inhibiteur

Les résultats des essais gravimétriques obtenus pour l'acier au carbone X70 immergé dans une solution de NaCl à 0,5 % sans inhibiteur sont présentés dans le tableau IV.1. Ces essais permettent d'évaluer l'évolution de la vitesse moyenne de corrosion en fonction du temps d'immersion.

Tableau IV.1 : Résultats des essais gravimétriques de l'acier X70 dans une solution de NaCl à 0,5 % sans inhibiteur.

N° échantillon	Temps d'immersion, t (jours)	Perte de masse, Δm (g)	Vitesse de corrosion, V_{corr} (mm/an)
Test 1	7	0,0150	0,0852
Test 2	14	0,0247	0,0698
Test 3	21	0,0350	0,0660
Test 4	28	0,0463	0,0654

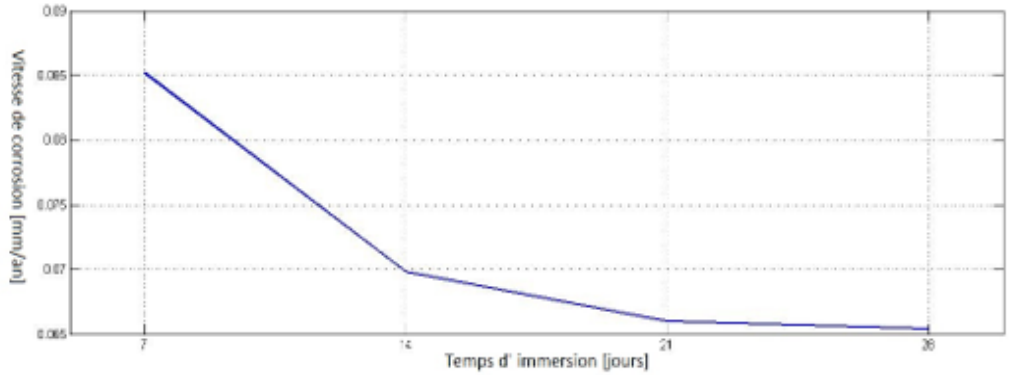


Figure IV.1.1 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl à 0,5 % sans inhibiteur.

Pendant toute la durée d'exposition, une couche noire a été observée à la surface de l'acier. Cette couche était relativement facile à éliminer par simple grattage, ce qui suggère qu'il s'agit de produits de corrosion peu adhérents et faiblement protecteurs.

L'analyse des résultats montre que la vitesse de corrosion est plus élevée durant les premiers jours d'immersion, puis qu'elle diminue progressivement avec le temps. Cette diminution peut être attribuée à la formation progressive d'une couche de produits de corrosion à la surface de l'acier, qui ralentit partiellement l'attaque du milieu agressif. Toutefois, la facilité d'élimination de cette couche indique qu'elle n'est pas suffisamment compacte ni protectrice pour empêcher efficacement la poursuite de la corrosion.

Ainsi, les résultats gravimétriques confirment que l'acier X70 subit une attaque notable dès le début de l'immersion dans le milieu chloruré, et que les produits de corrosion formés n'assurent qu'une protection limitée.

Il convient de noter que les vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie représentent des valeurs moyennes sur la durée totale d'immersion, alors que les mesures électrochimiques fournissent une estimation instantanée du comportement corrosif. Une différence entre les valeurs obtenues par ces deux approches est donc attendue.

IV.1.2 Comportement électrochimique de l'acier X70 dans NaCl à 0,5 % sans inhibiteur

Avant d'étudier l'effet des inhibiteurs, il est essentiel de caractériser le comportement électrochimique de l'acier X70 dans le milieu corrosif de référence (NaCl à 0,5 %) en absence de tout composé protecteur.

Tableau IV.1.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans NaCl à 0,5 % sans inhibiteur.

Concentration NaCl (%)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/an)
0,5	-377,6	0,051579	0,6035

Les résultats montrent que l'acier X70 présente une densité de courant de corrosion de 0,051579 mA/cm², correspondant à une vitesse de corrosion de 0,6035 mm/an. Ces valeurs témoignent de la sensibilité de l'acier X70 aux ions chlorure présents dans la solution, qui favorisent la dissolution anodique du fer et la corrosion généralisée [1], [3].

Ces paramètres serviront de référence pour évaluer l'efficacité des trois inhibiteurs étudiés.

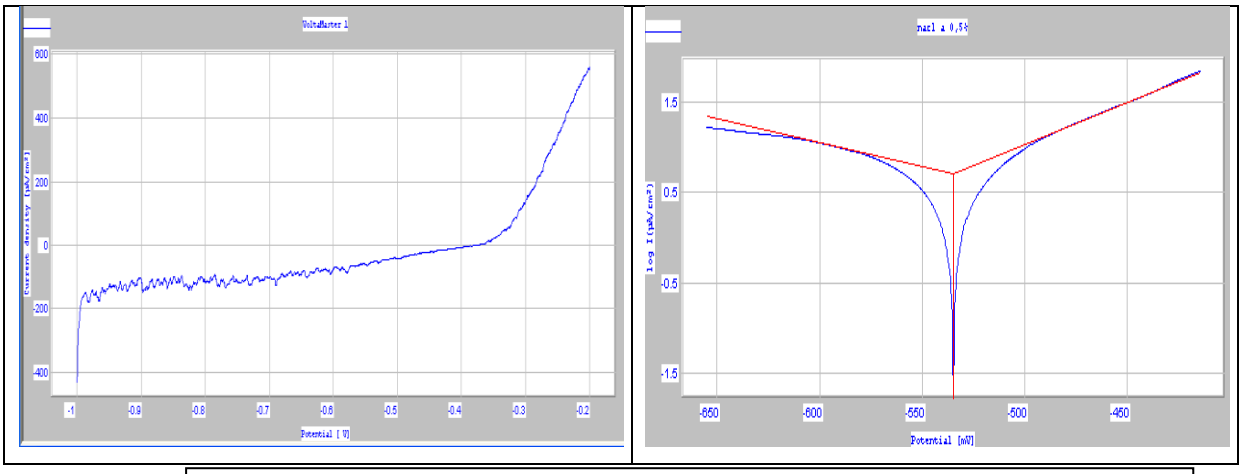


Figure IV.1.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel

IV.2 Effet de l'inhibiteur A (Sulfanilamide) sur la corrosion de l'acier X70

IV.2.1 Résultats électrochimiques

Le tableau IV.2 présente les paramètres électrochimiques obtenus pour différentes concentrations de sulfanilamide.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques en présence de l'inhibiteur A (Sulfanilamide).

C (ppm)	icorr (mA/cm²)	Vcorr (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	βa (mV/déc)	βc (mV/déc)	R (%)
0	0,051579	0,6035	-377,6	43,4	-133,0	0
10	0,0164635	0,1926	-407,8	94,0	-355,6	68,08
20	0,0161515	0,1880	-449,7	100,2	-195,9	68,84
40	0,0145249	0,1696	-458,3	107,8	-246,0	71,89
60	0,0099616	0,1165	-430,5	66,5	-99,5	80,69
80	0,0096893	0,1133	-566,4	112,8	-701,0	81,22
100	0,0088843	0,1039	-529,7	106,0	-288,8	82,78
150	0,0021050	0,0246	-440,9	59,0	-98,0	95,92

IV.2.2 Courbes de polarisation

Les figures suivantes illustrent le comportement électrochimique de l'acier X70 en présence de différentes concentrations de sulfanilamide.

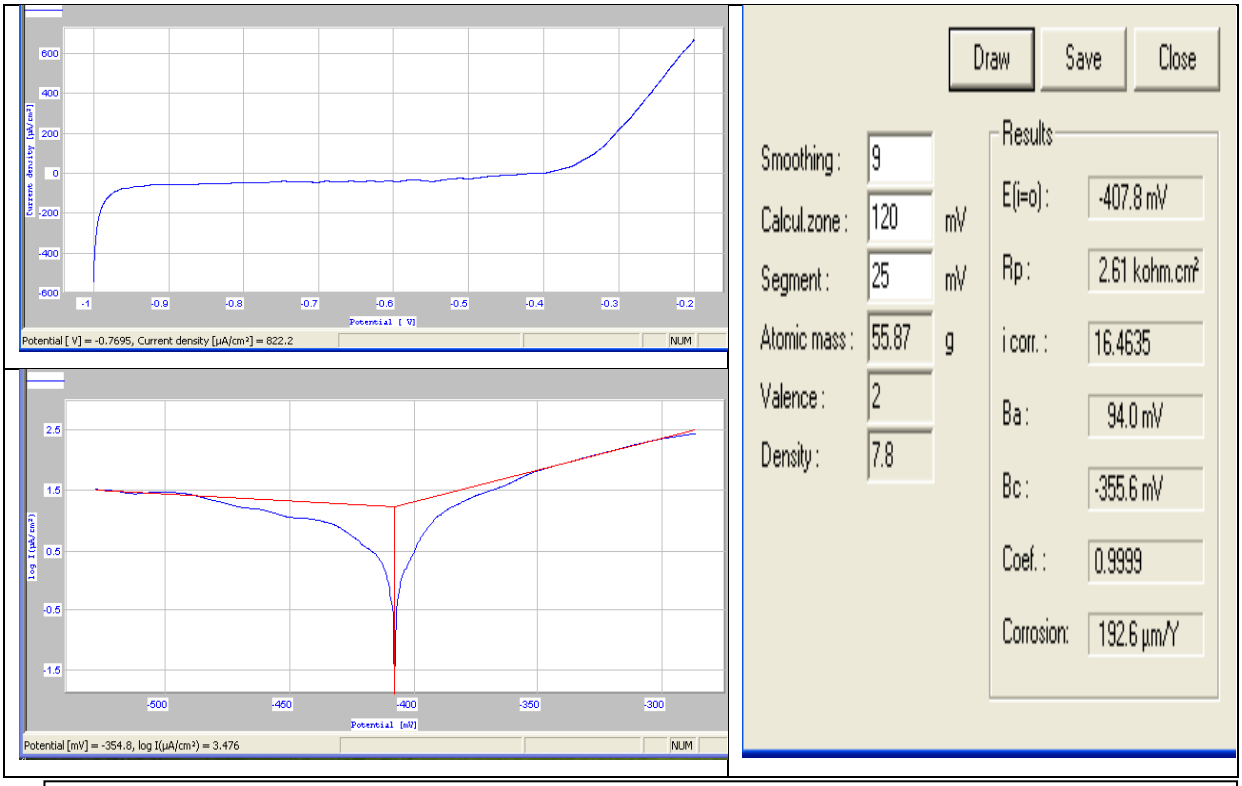


Figure IV.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 10 ppm de l'inhibiteur A.

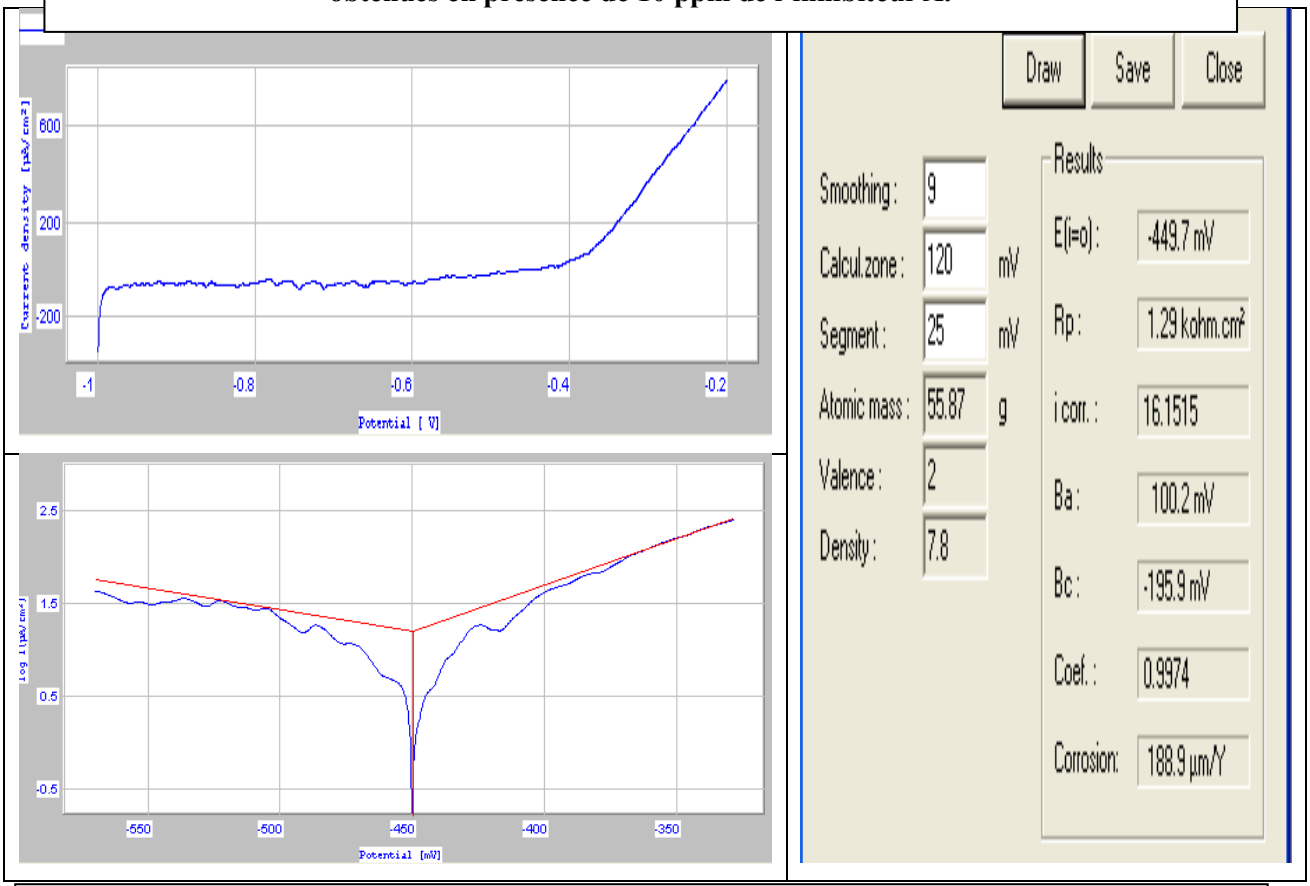


Figure IV.3 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur A.

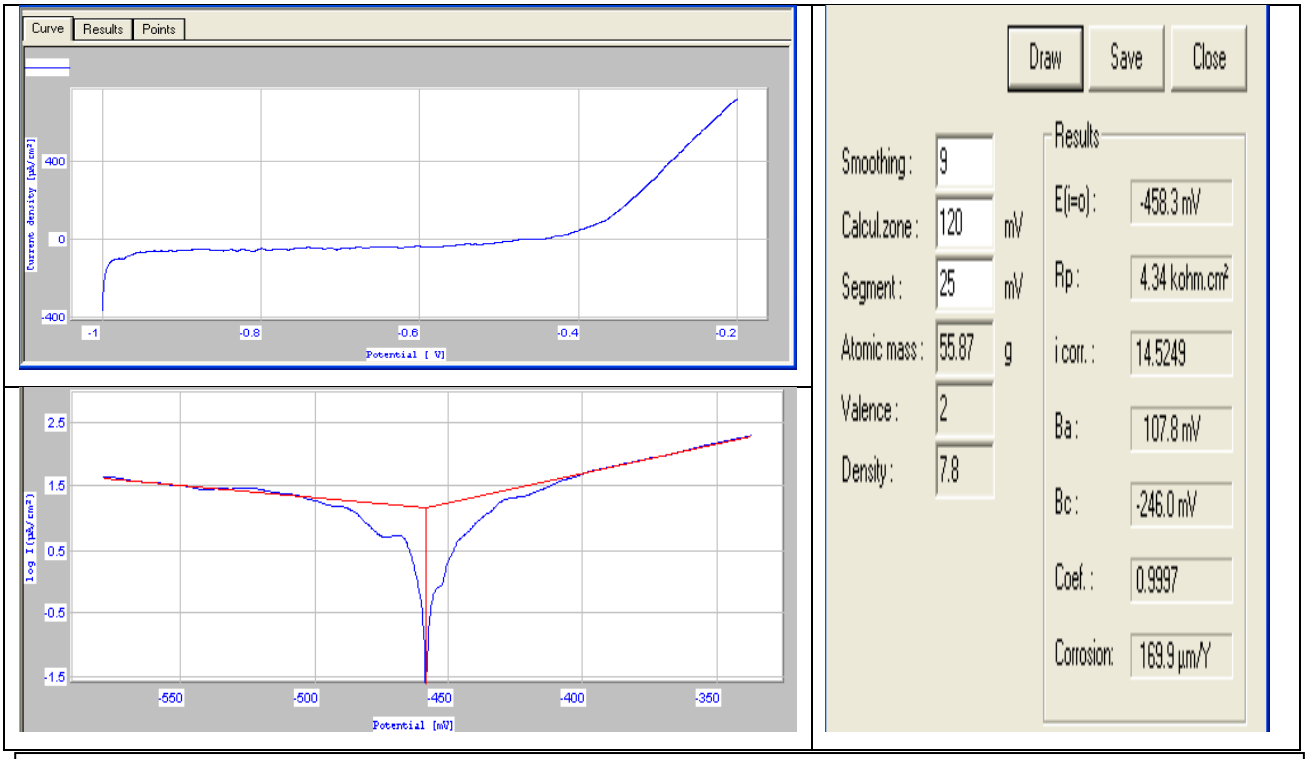


Figure IV.4 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur A.

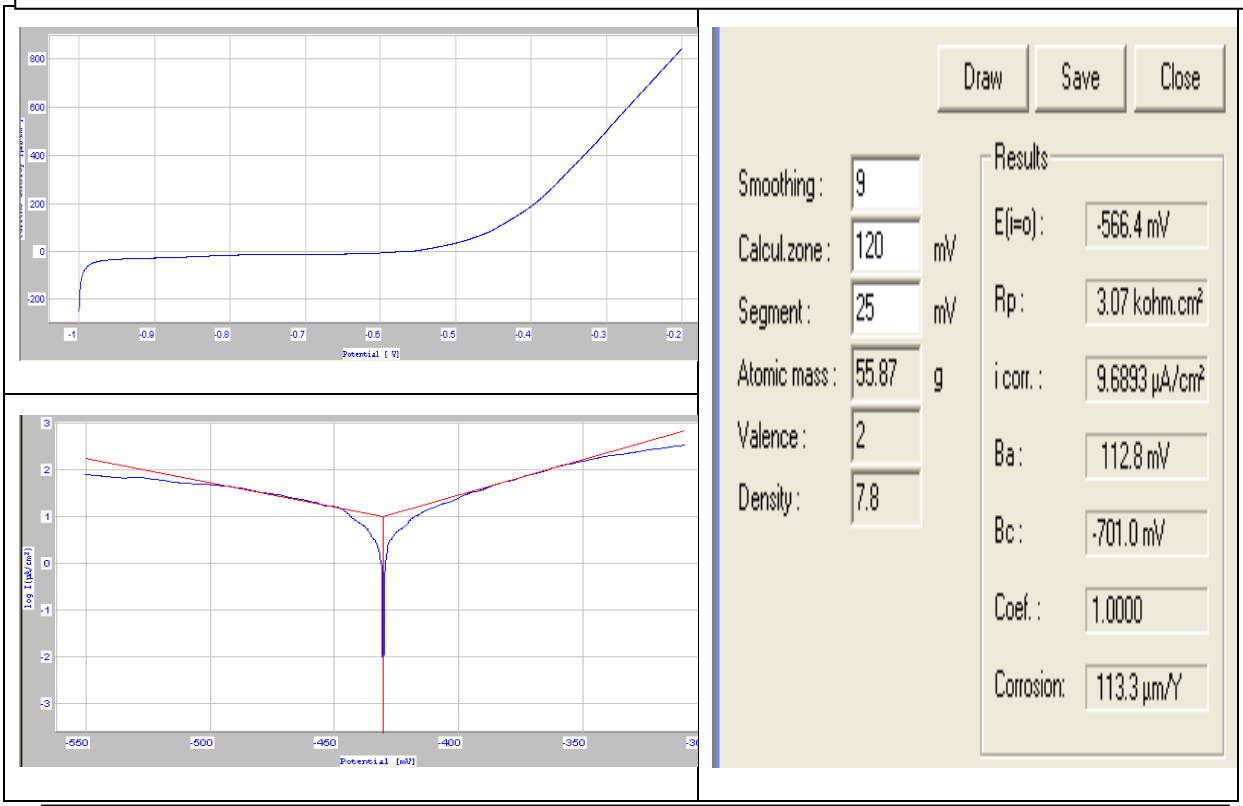


Figure IV.5 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 80 ppm de l'inhibiteur A.

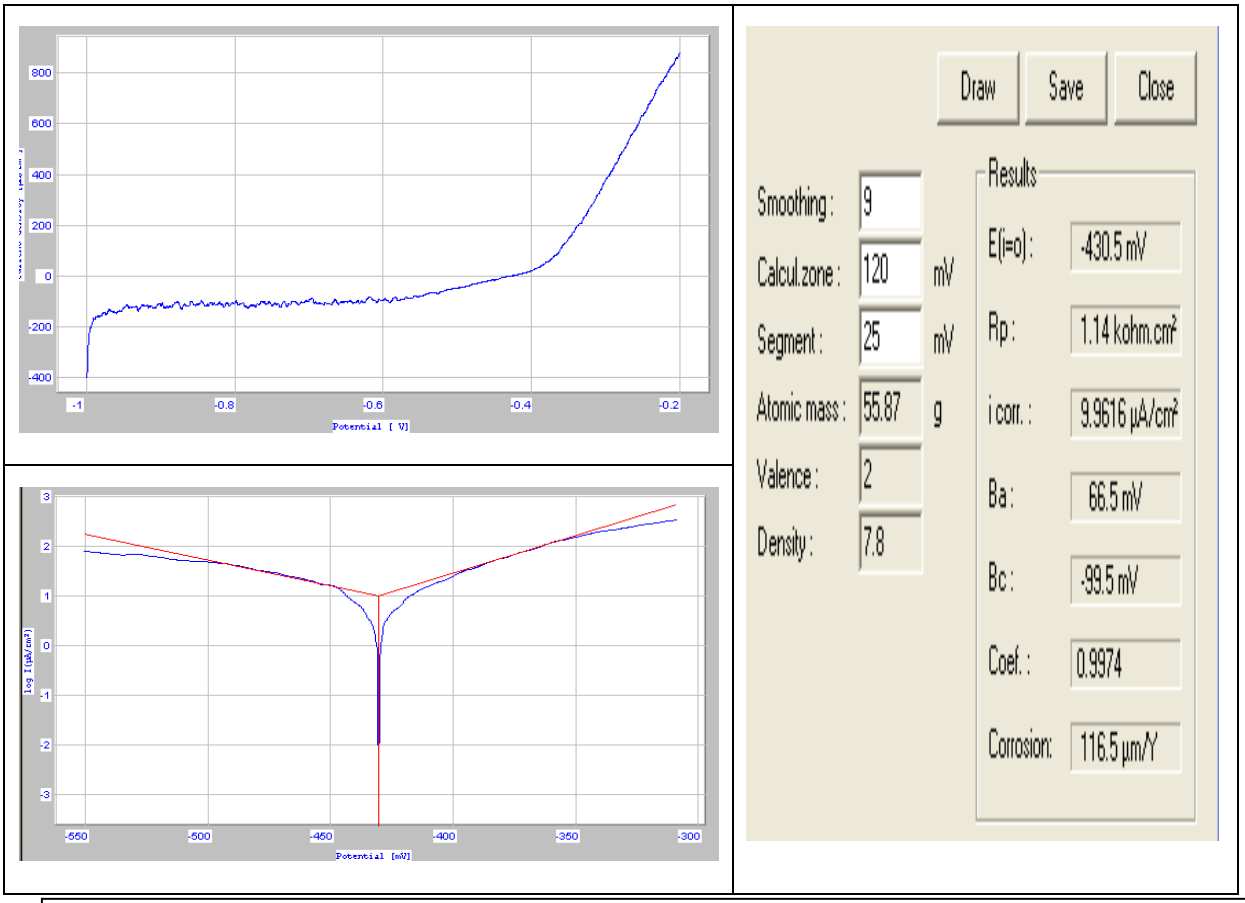


Figure IV.6 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur A.

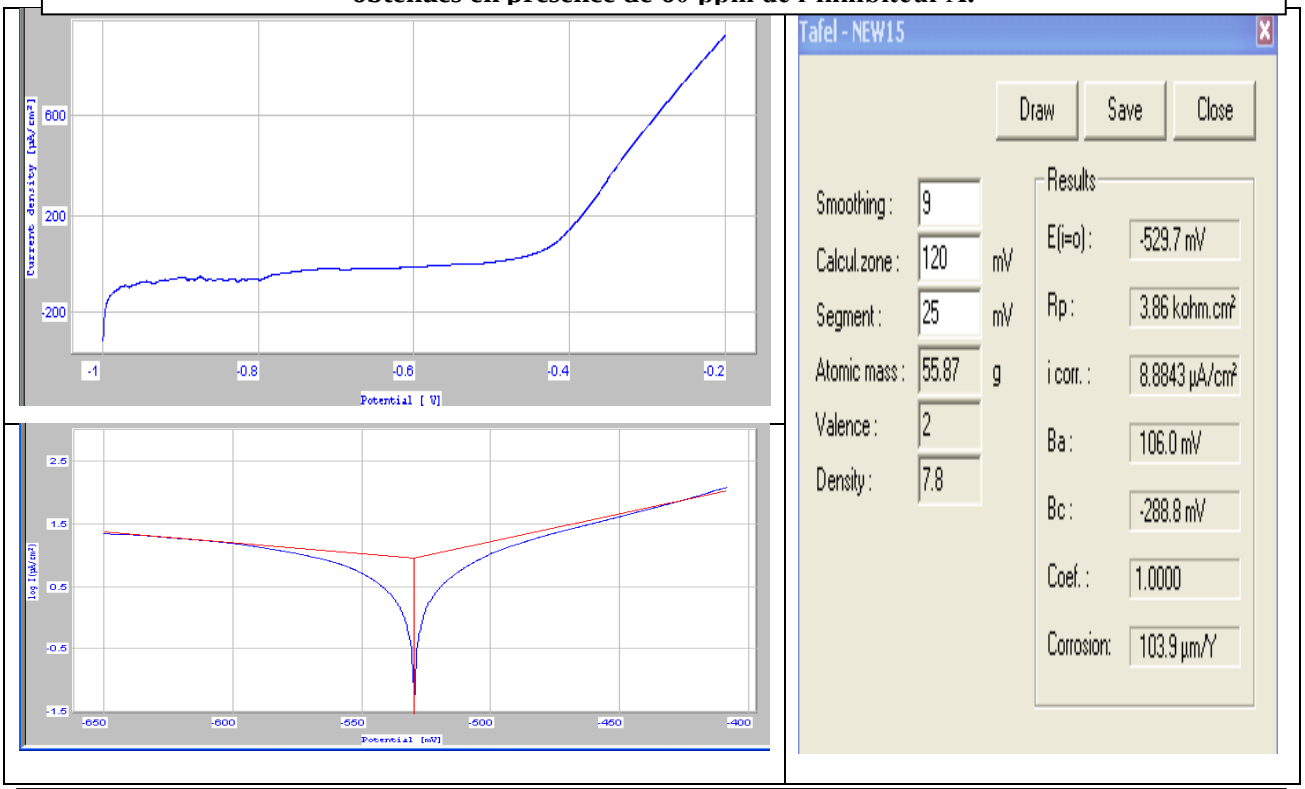


Figure IV.7 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur A.

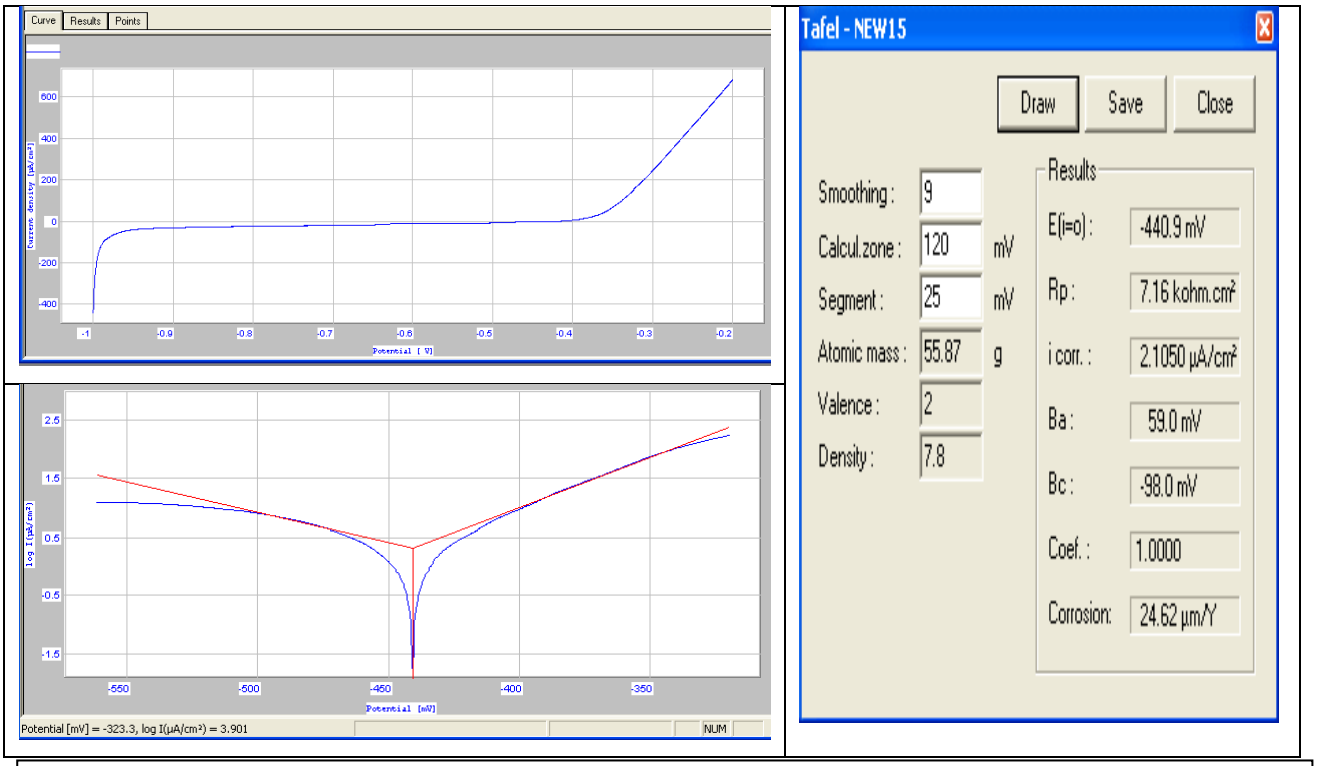


Figure IV.8 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur A.

L'ajout de la sulfanilamide dans la solution corrosive entraîne une diminution significative de la densité de courant de corrosion de l'acier X70. En effet, la valeur de i_{corr} passe de 0,051579 mA/cm² en absence d'inhibiteur à 0,0021050 mA/cm² pour une concentration de 150 ppm. Cette forte diminution correspond à une efficacité inhibitrice maximale de 95,92 %, ce qui montre clairement le pouvoir protecteur de la sulfanilamide vis-à-vis de l'acier X70 en milieu NaCl 0,5 %.

L'évolution des résultats montre que la densité de courant de corrosion diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration en sulfanilamide. Cette tendance peut être attribuée à une adsorption croissante des molécules inhibitrices sur la surface métallique. Lorsque la concentration augmente, un nombre plus important de sites actifs de l'acier est recouvert par les molécules de sulfanilamide, ce qui limite le contact direct entre le métal et les espèces agressives présentes dans la solution, notamment les ions chlorure, l'oxygène dissous et l'eau. Cette adsorption favorise ainsi la formation d'un film protecteur qui ralentit les réactions électrochimiques responsables de la corrosion.

Le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace globalement vers des valeurs plus négatives en présence de sulfanilamide. Le déplacement maximal est observé à 80 ppm, où E_{corr} atteint −566,4 mV/ECS, soit un écart d'environ −188,8 mV par rapport au blanc. Ce déplacement cathodique important indique que la sulfanilamide exerce une influence marquée sur la réaction cathodique, probablement en ralentissant la réduction de l'oxygène dissous ou de l'eau à la surface de l'acier. Toutefois, la diminution simultanée des courants anodiques et cathodiques, ainsi que la variation des pentes de Tafel, montrent que l'inhibiteur ne bloque pas uniquement la réaction cathodique, mais affecte également la dissolution anodique du fer. Ainsi, la sulfanilamide peut être considérée comme un inhibiteur mixte à prédominance cathodique **[4].**

La modification des pentes de Tafel anodique β_a et cathodique β_c confirme également l'effet de la sulfanilamide sur les deux demi-réactions électrochimiques. La variation de β_a traduit une modification de la cinétique de dissolution du fer, tandis que la variation de la valeur absolue de β_c indique une influence sur la réaction cathodique. Cette double action peut être liée à la présence, dans la structure de la sulfanilamide, de plusieurs sites actifs tels que les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, ainsi que le cycle aromatique, qui favorisent son adsorption sur la surface de l'acier.

La meilleure performance inhibitrice est obtenue à 150 ppm, concentration pour laquelle la vitesse de corrosion diminue de 0,6035 mm/an à 0,0246 mm/an. Ce résultat confirme que l'augmentation de la concentration en sulfanilamide améliore la protection de l'acier X70, grâce à une couverture plus importante de la surface métallique par les molécules inhibitrices.

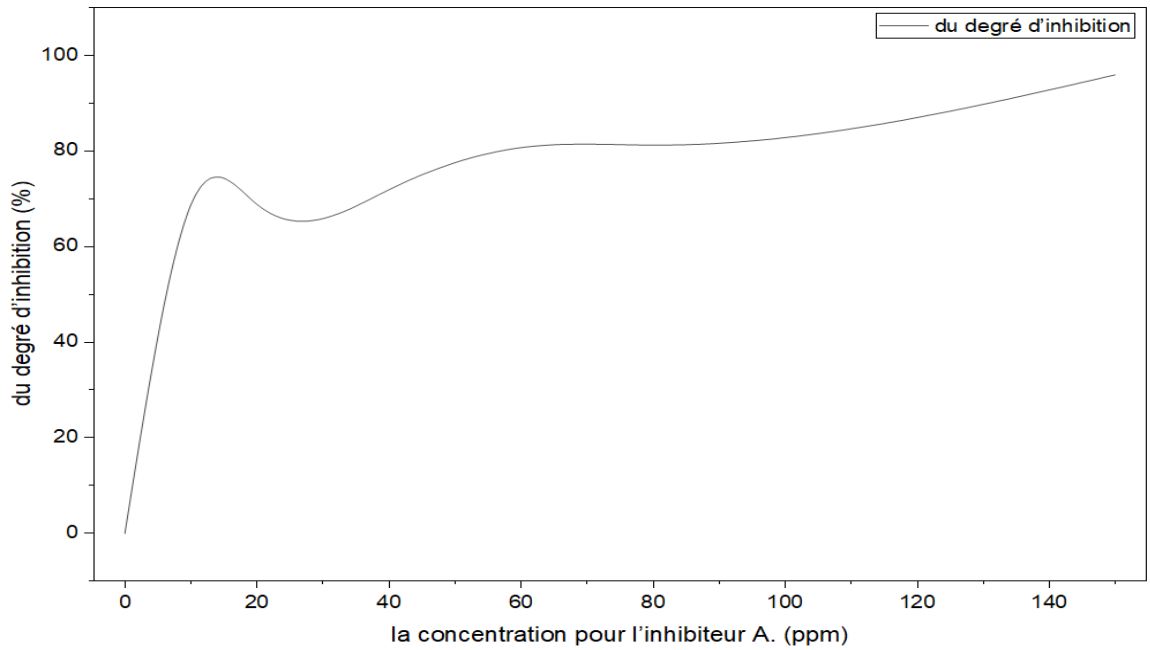


Figure IV.9 : Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur A.

IV.3 Effet de l'inhibiteur B (Pyrrolidinone) sur la corrosion de l'acier X70

IV.3.1 Résultats électrochimiques

Le tableau IV.3 présente les paramètres électrochimiques obtenus pour différentes concentrations de pyrrolidinone.

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques en présence de l'inhibiteur B (Pyrrolidinone).

C (ppm)	icorr (mA/cm²)	Vcorr (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	βa (mV/déc)	βc (mV/déc)	R (%)
0	0,051579	0,6035	-377,6	43,4	-133,0	0
20	0,00909	0,1064	-537,7	125,0	-328,6	82,36
40	0,008891	0,1040	-544,4	123,7	-288,3	82,76
60	0,007928	0,0927	-523,6	121,2	-377,1	84,63
100	0,0049643	0,0580	-520,7	98,8	-172,4	90,38
150	0,003759	0,0439	-482,9	69,9	-132,7	92,72
200	0,001409	0,0164	-516,4	51,7	-63,3	97,28

IV.3.2 Courbes de polarisation

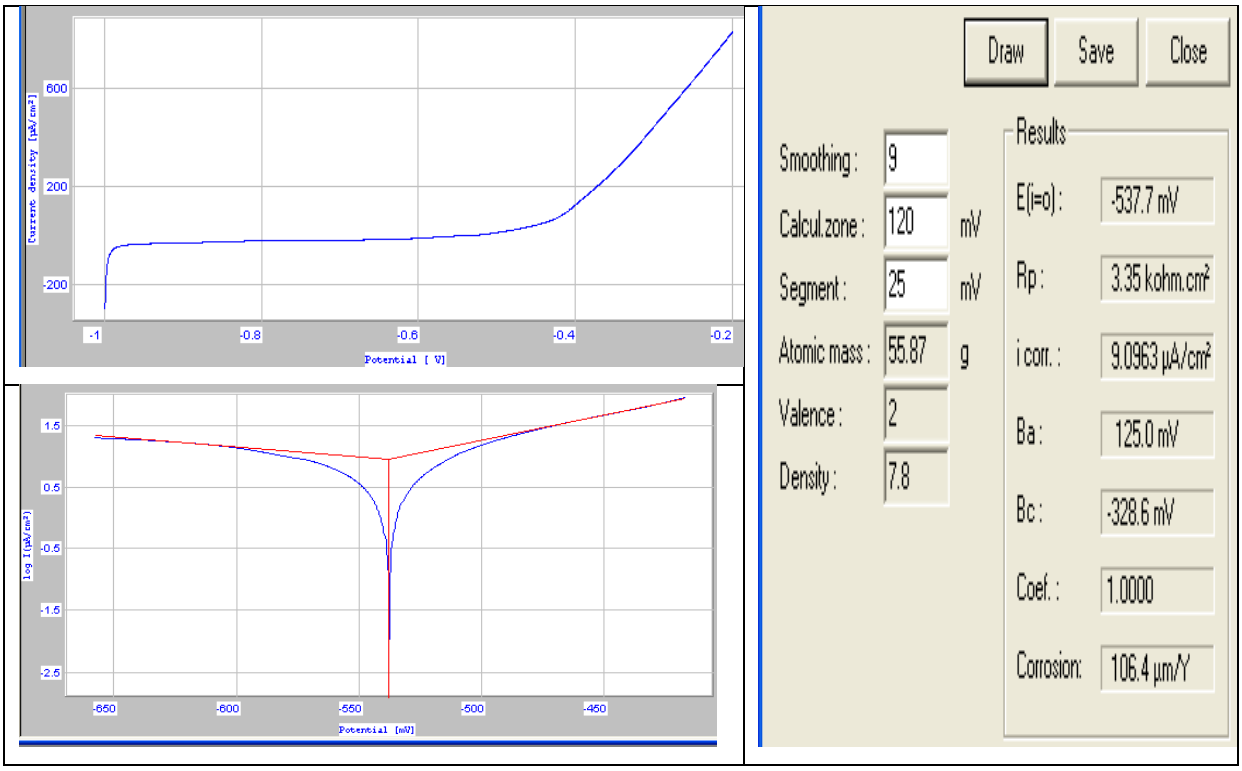


Figure IV.10 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur B.

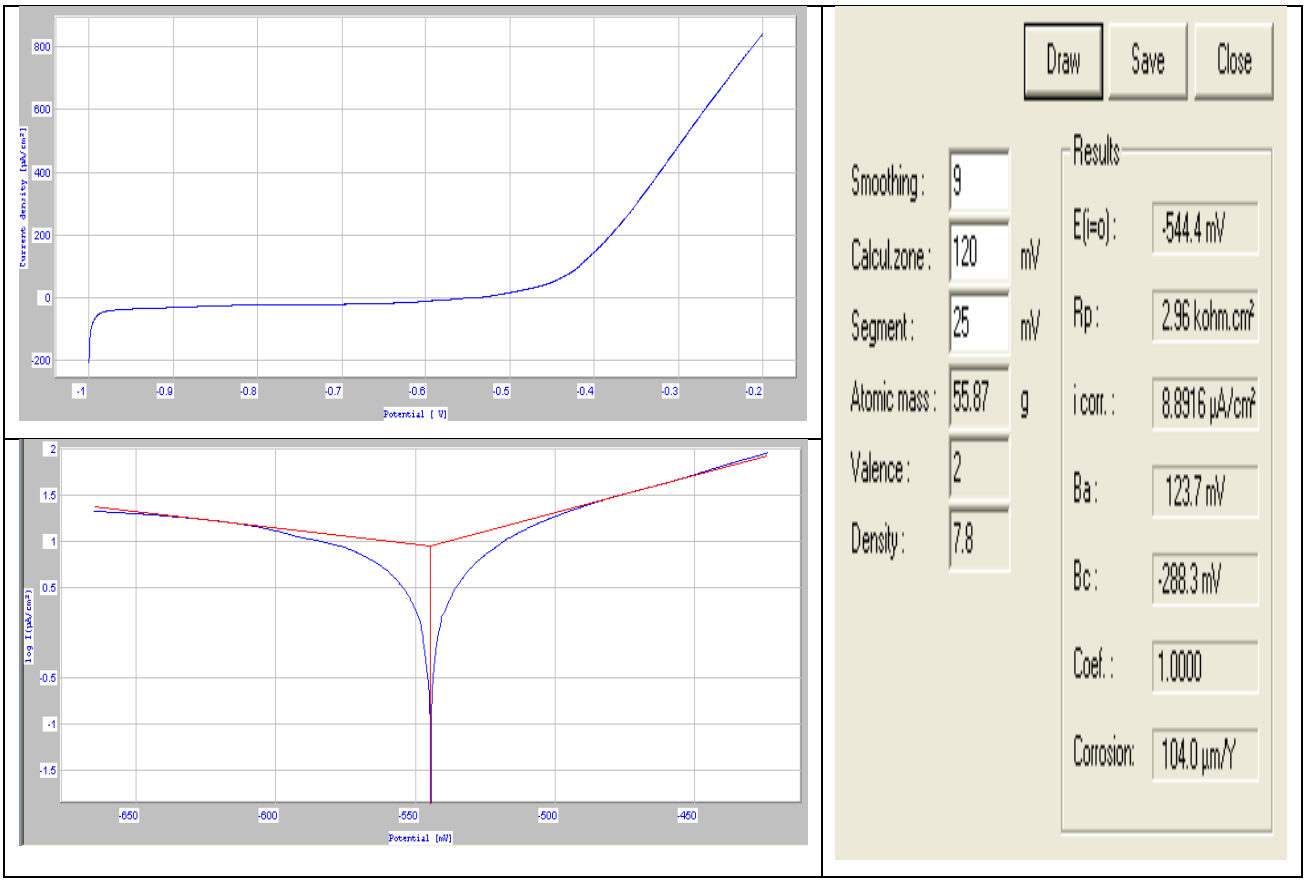


Figure IV.11 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur B.

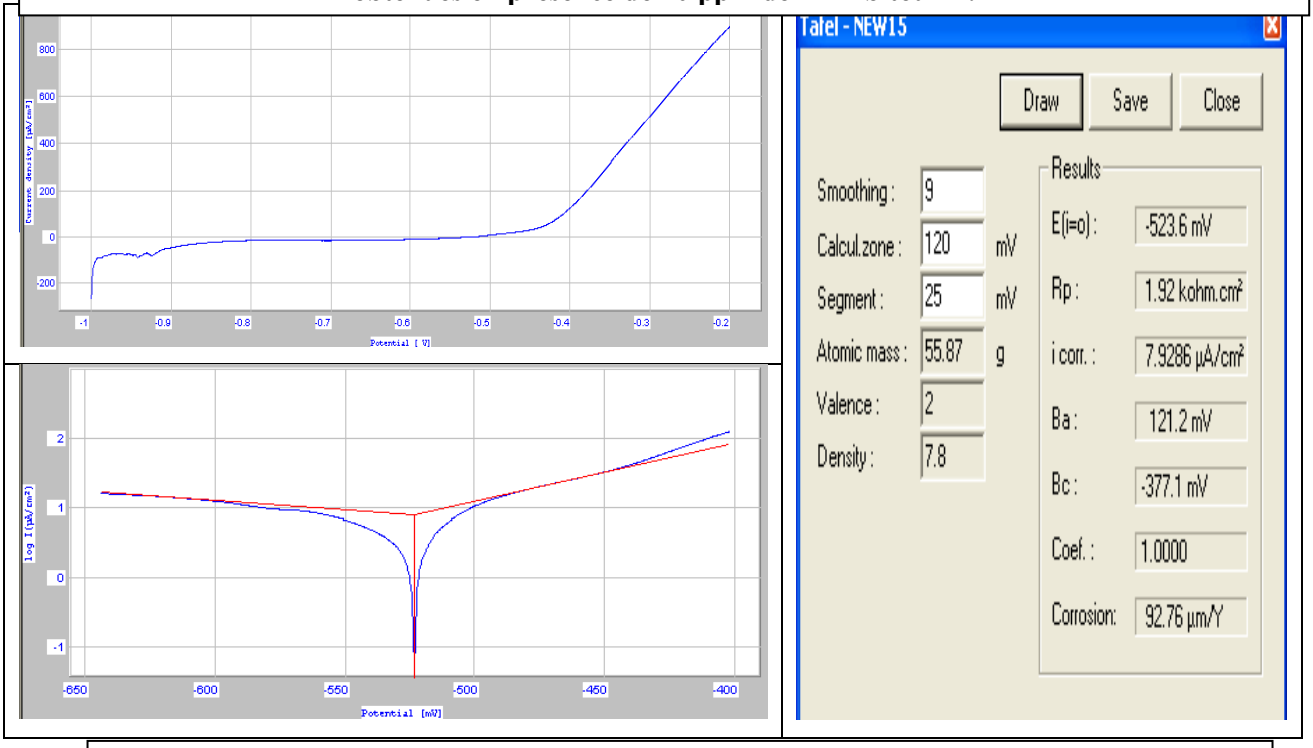


Figure IV.12 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur B.

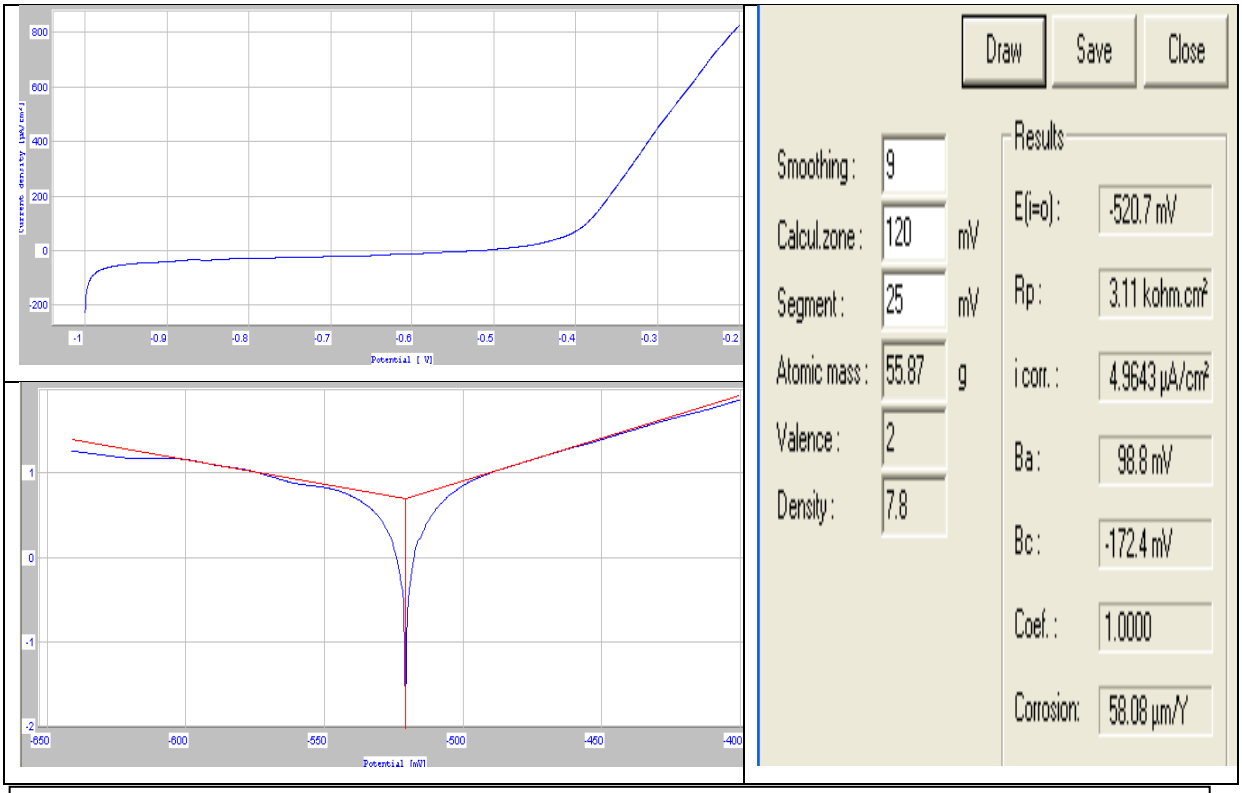


Figure IV.13 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur B.

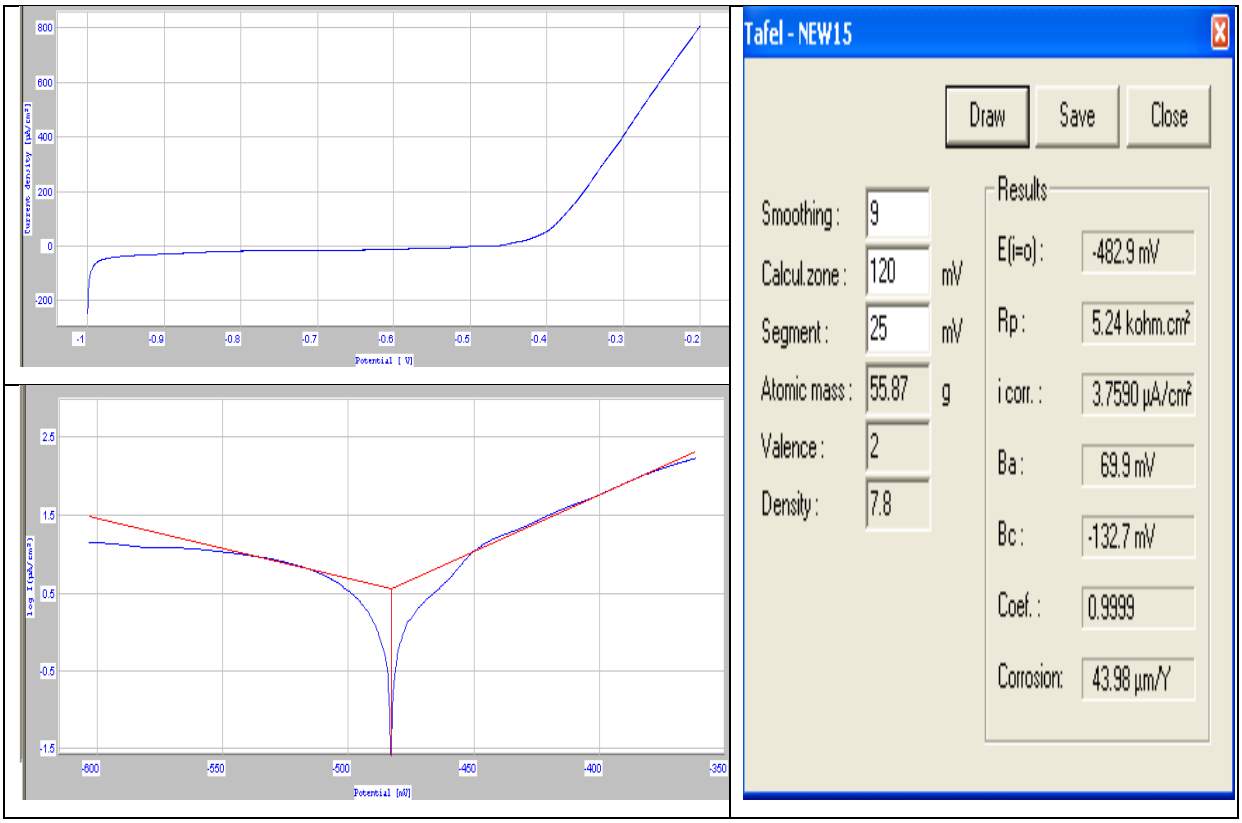


Figure IV.14 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur B.

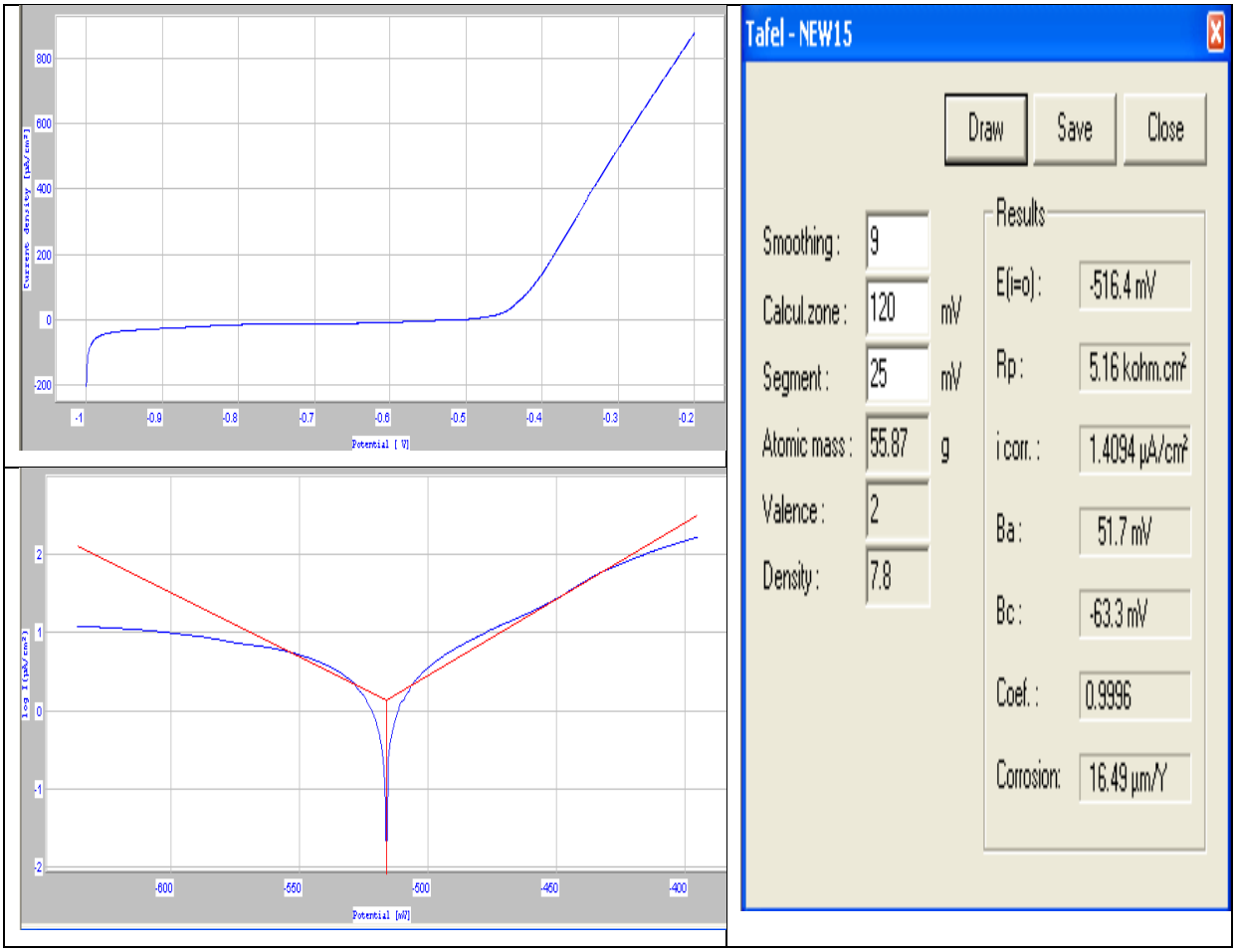


Figure IV.15 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 200 ppm de l'inhibiteur B.

La pyrrolidinone présente une très bonne efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans la solution NaCl 0,5 %. Les résultats électrochimiques montrent une diminution importante de la densité de courant de corrosion, qui passe de 0,051579 mA/cm² en absence d'inhibiteur à 0,001409 mA/cm² pour une concentration de 200 ppm. Cette diminution correspond à une efficacité inhibitrice maximale de 97,28 %, ce qui confirme le fort pouvoir protecteur de la pyrrolidinone dans les conditions expérimentales étudiées.

L'efficacité de la pyrrolidinone apparaît élevée dès les faibles concentrations. En effet, à seulement 20 ppm, le rendement inhibiteur atteint déjà 82,36 %. Cette valeur montre que les molécules de pyrrolidinone possèdent une bonne affinité pour la surface de l'acier X70. Leur adsorption permet de réduire rapidement le nombre de sites actifs disponibles pour les réactions de corrosion, ce qui se traduit par une diminution significative de i_{corr}. Lorsque la concentration augmente, l'efficacité inhibitrice continue de s'améliorer progressivement,

traduisant une couverture plus importante de la surface métallique par les molécules inhibitrices.

Le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace nettement vers des valeurs plus négatives en présence de pyrrolidinone. Le déplacement le plus marqué est observé à 40 ppm, où E_{corr} atteint −544,4 mV/ECS, contre −377,6 mV/ECS pour le blanc. Ce déplacement cathodique d'environ −166,8 mV indique que la pyrrolidinone agit principalement sur la réaction cathodique, probablement en ralentissant la réduction de l'oxygène dissous à la surface de l'acier. Toutefois, les courbes de polarisation montrent également une modification de la branche anodique, ce qui signifie que la dissolution du fer est aussi affectée. Ainsi, la pyrrolidinone peut être considérée comme un inhibiteur mixte à prédominance cathodique **[5].**

À la concentration de 200 ppm, la pyrrolidinone présente sa meilleure performance inhibitrice. La densité de courant de corrosion atteint alors 0,001409 mA/cm² et la vitesse de corrosion diminue jusqu'à 0,0164 mm/an. Le potentiel de corrosion reste déplacé vers le domaine cathodique, avec une valeur de −516,4 mV/ECS, ce qui confirme la prédominance de l'effet cathodique. La forte diminution de i_{corr} à cette concentration suggère la formation d'un film adsorbé plus compact et plus protecteur à la surface de l'acier, limitant efficacement le contact entre le métal et les espèces agressives telles que les ions Cl^-, l'eau et l'oxygène dissous.

La variation des pentes de Tafel anodique β_a et cathodique β_c confirme également que la pyrrolidinone modifie les cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques. La variation de β_a traduit une influence sur la réaction anodique de dissolution du fer, tandis que la modification de la valeur absolue de β_c indique un effet sur la réaction cathodique. Cette double action peut être liée à la présence d'un atome d'azote et d'un groupement carbonyle dans la structure de la pyrrolidinone, qui constituent des sites donneurs d'électrons capables d'interagir avec la surface métallique.

Entre 100 et 150 ppm, la densité de courant de corrosion diminue de 0,0049643 à 0,003759 mA/cm², ce qui confirme l'amélioration progressive de la protection avec l'augmentation de la concentration. Cette évolution montre que l'adsorption des molécules de pyrrolidinone devient plus importante lorsque la concentration augmente. La meilleure efficacité est obtenue à 200 ppm, avec un rendement de 97,28 %, ce qui indique que cette concentration permet d'assurer une couverture plus efficace de la surface de l'acier X70 **[5].**

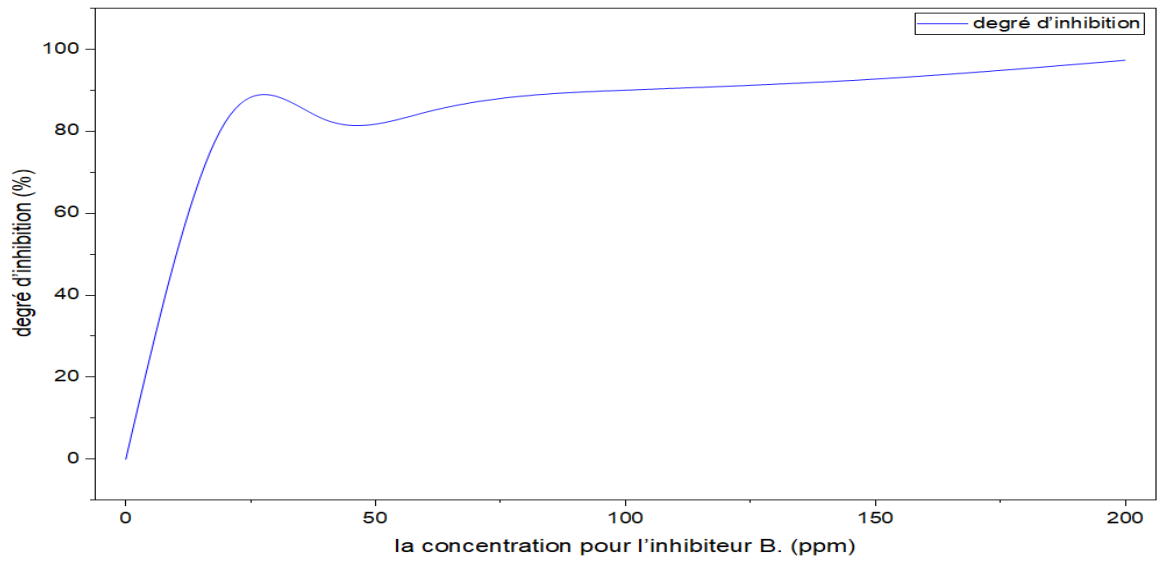


Figure IV.16 : Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur B.

IV.4 Effet de l'inhibiteur C (Hydroxylamine) sur la corrosion de l'acier X70

IV.4.1 Résultats électrochimiques

Le tableau IV.4 présente les paramètres électrochimiques obtenus pour différentes concentrations d'hydroxylamine.

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques en présence de l'inhibiteur C (Hydroxylamine).

C(ppm)	icorr(mA/cm²)	V_corr(mm/an)	E_corr(mV/ECS)	βa(mV/déc)	βc(mV/déc)	R %
0	0,051579	0,6035	-377,6	43,4	-133,0	0
20	0,0038952	0,04557	-508,2	263,0	-194,6	92,44
40	0,0029468	0,03447	-512,2	94,0	-272,0	94,29
60	0,0028976	0,03390	-555,8	164,0	-305,8	94,38
100	0,0021785	0,02548	-623,3	150,6	-198,2	95,77
150	0,0005555	0,00650	-668,5	114,6	-151,9	98,92

IV.4.2 Courbes de polarisation

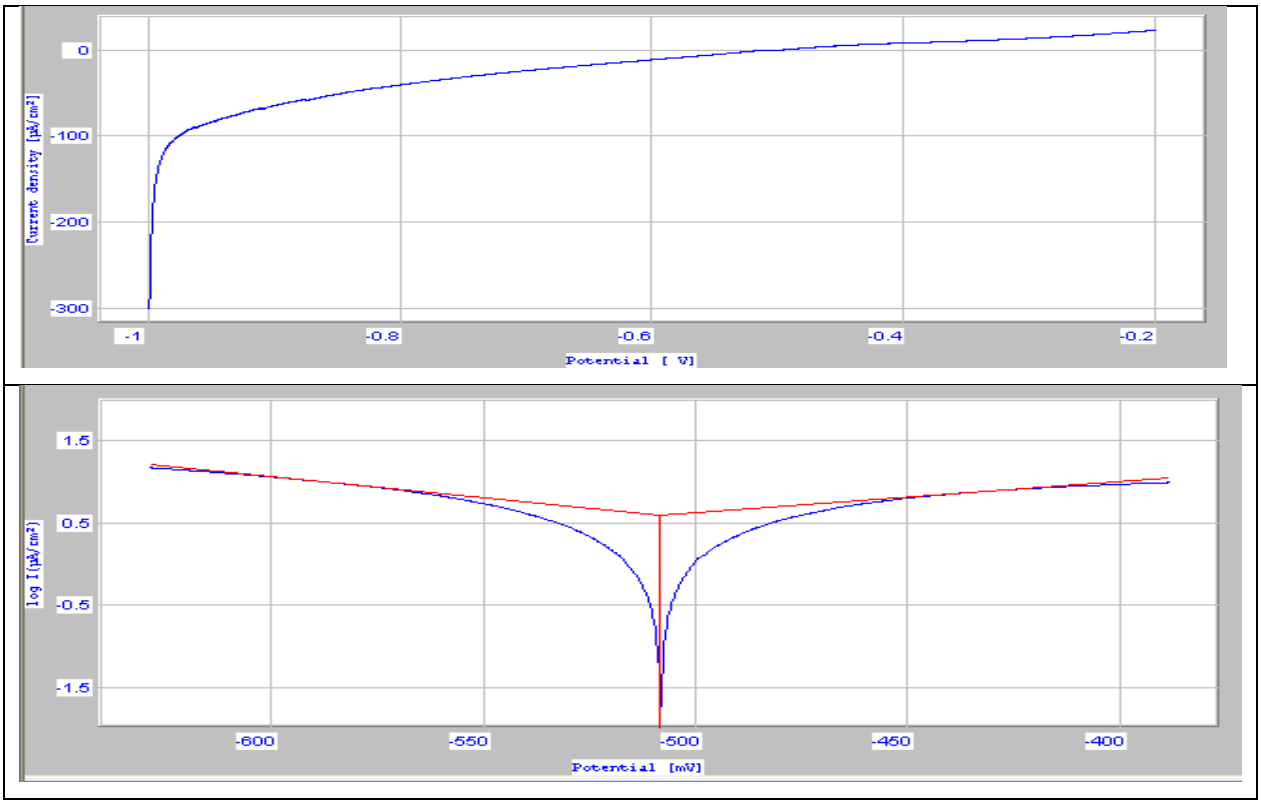


Figure IV.17 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 20 ppm de l'inhibiteur C.

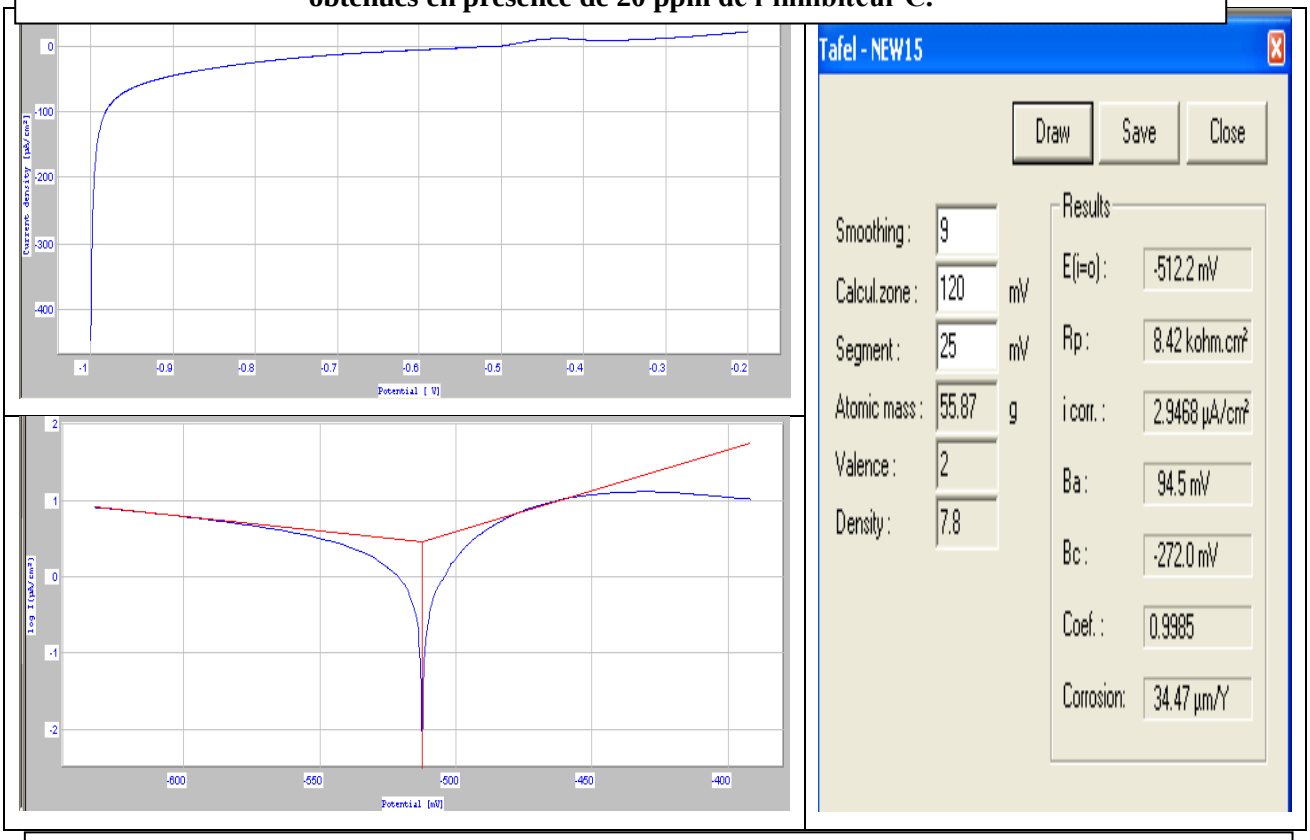


Figure IV.18 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 40 ppm de l'inhibiteur C.

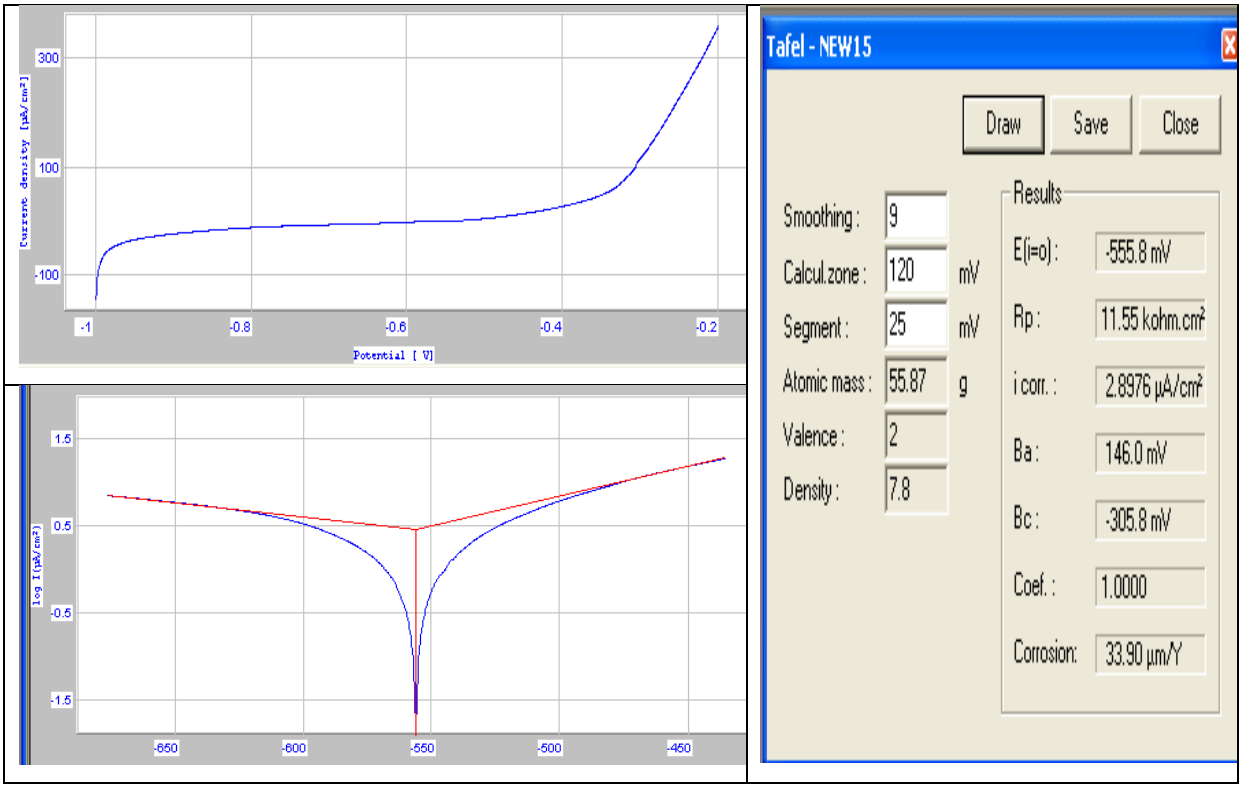


Figure IV.19 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 60 ppm de l'inhibiteur C.

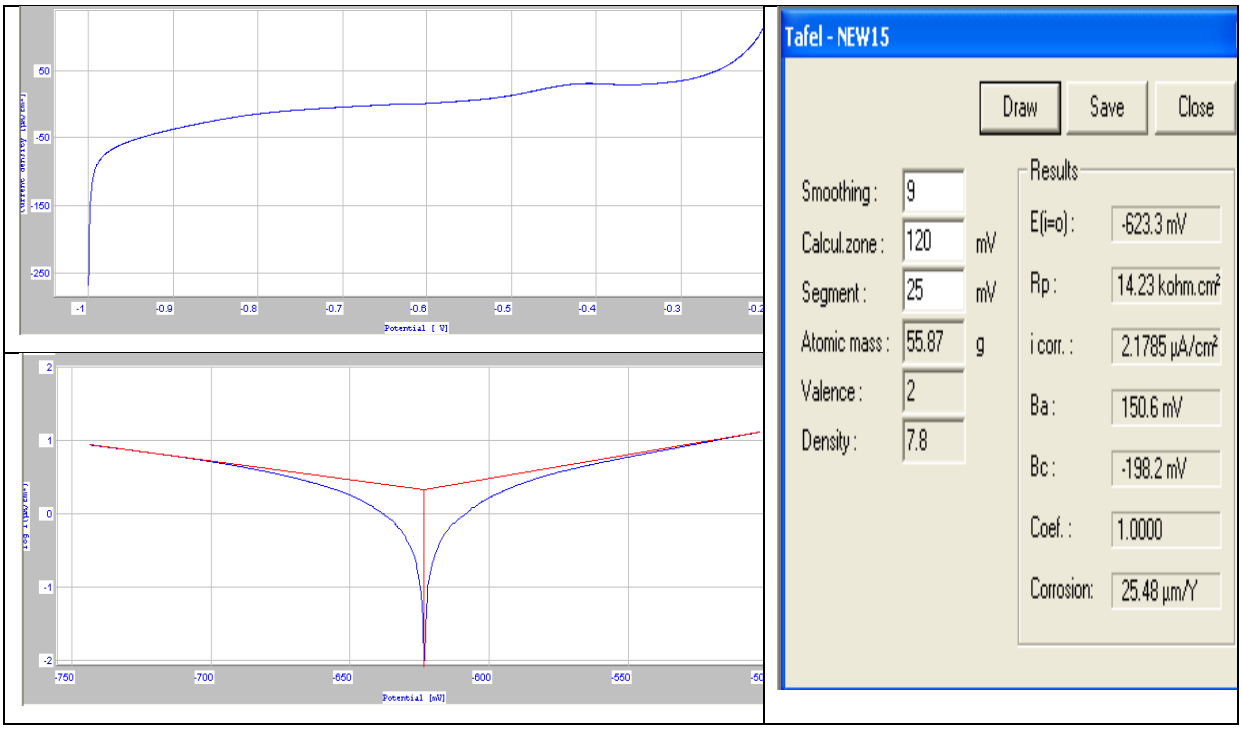


Figure IV.20 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 100 ppm de l'inhibiteur C.

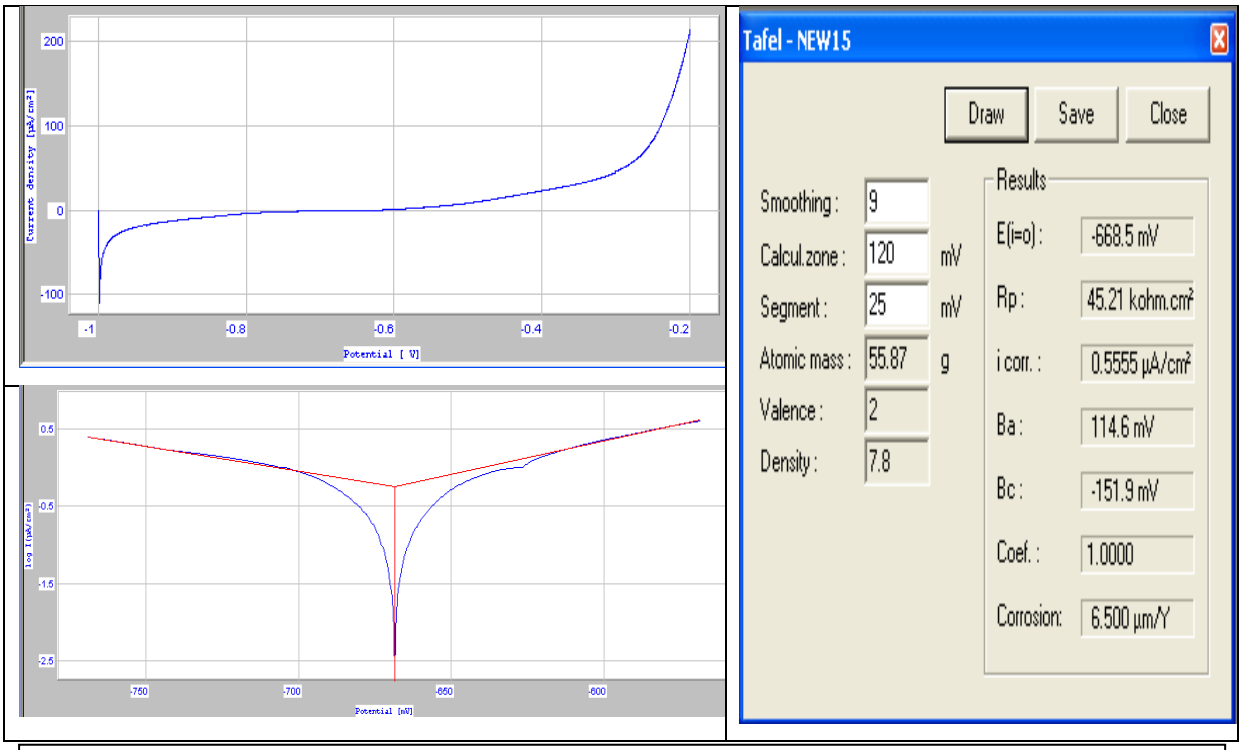


Figure IV.21 : Courbe de polarisation potentiodynamique et courbe de Tafel correspondante obtenues en présence de 150 ppm de l'inhibiteur C.

L'hydroxylamine se révèle être l'inhibiteur le plus performant parmi les trois molécules étudiées. Les résultats électrochimiques montrent une forte diminution de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 en présence de cet inhibiteur. En effet, i_{corr} passe de 0,051579 mA/cm² en absence d'inhibiteur à 0,0005555 mA/cm² pour une concentration de 150 ppm. Cette valeur très faible correspond à une efficacité inhibitrice maximale de 98,92 %, ce qui met clairement en évidence l'excellent pouvoir protecteur de l'hydroxylamine dans la solution NaCl 0,5 %.

L'efficacité de l'hydroxylamine est particulièrement remarquable dès les faibles concentrations. À 20 ppm, le rendement inhibiteur atteint déjà 92,44 %, une valeur supérieure à celles obtenues avec la sulfanilamide et la pyrrolidinone à la même concentration. Ce comportement montre que l'hydroxylamine possède une forte affinité pour la surface de l'acier X70. Son adsorption rapide sur les sites actifs du métal permet de limiter dès les faibles concentrations le contact entre l'acier et les espèces agressives présentes dans le milieu, notamment les ions chlorure, l'oxygène dissous et l'eau.

Le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace progressivement vers des valeurs très négatives lorsque la concentration en hydroxylamine augmente. À 150 ppm, E_{corr} atteint −668,5

mV/ECS, soit un déplacement d'environ −291 mV par rapport au blanc. Ce déplacement cathodique prononcé indique que l'hydroxylamine agit principalement sur la réaction cathodique, probablement en ralentissant la réduction de l'oxygène dissous ou de l'eau à la surface de l'acier. Cette influence cathodique importante explique en grande partie la forte diminution de la densité de courant de corrosion observée expérimentalement **[6].**

Cependant, l'action de l'hydroxylamine ne peut pas être considérée comme exclusivement cathodique. Les variations observées au niveau des pentes de Tafel anodique β_a et cathodique β_c montrent que les deux demi-réactions électrochimiques sont affectées. La pente anodique atteint 263 mV/déc à 20 ppm, tandis que la pente cathodique atteint −305,8 mV/déc à 60 ppm. Ces modifications indiquent que l'hydroxylamine influence à la fois la dissolution anodique du fer et la réaction cathodique de réduction. Elle peut donc être classée comme un inhibiteur mixte à forte prédominance cathodique.

La performance élevée de l'hydroxylamine peut être expliquée par sa structure moléculaire simple et compacte. La molécule NH_2OH contient deux hétéroatomes, l'azote et l'oxygène, porteurs de doublets libres capables d'interagir avec la surface métallique. Ces sites donneurs d'électrons peuvent favoriser une adsorption forte, probablement de nature chimique, par formation de liaisons de coordination ou de complexes avec les atomes de fer présents à la surface de l'acier **[6].** Grâce à son faible encombrement stérique, l'hydroxylamine peut assurer une couverture plus dense de la surface métallique, ce qui conduit à la formation d'un film protecteur efficace limitant les réactions de corrosion.

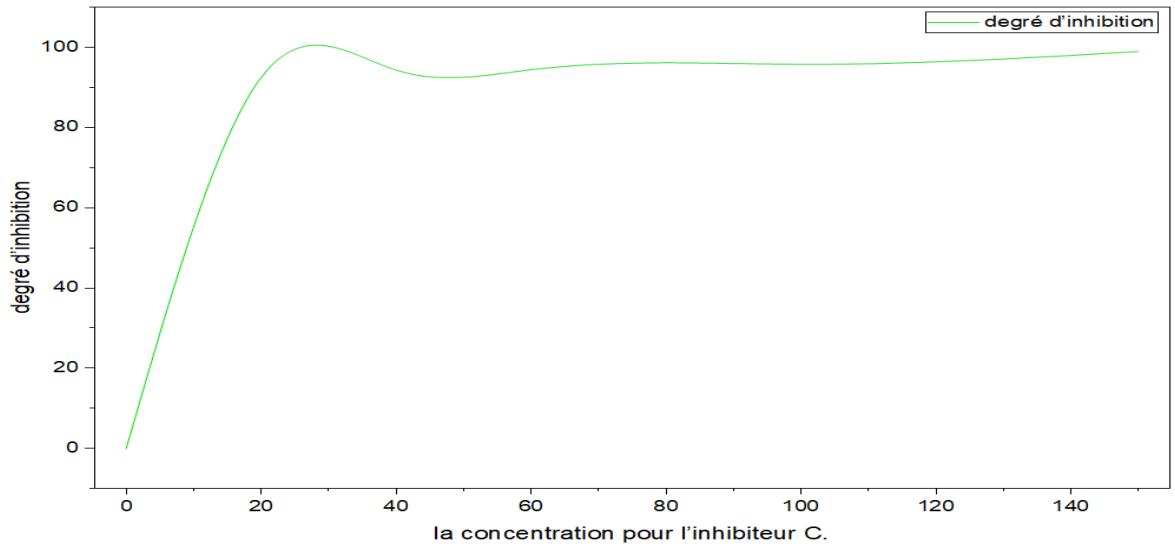


Figure IV.22 : Variation du degré d'inhibition en fonction de la concentration pour l'inhibiteur C.

IV.5 Comparaison des trois inhibiteurs

Le tableau IV.5 compare les performances des trois inhibiteurs à différentes concentrations.

Tableau IV.5 : Comparaison de l'efficacité inhibitrice (R %) des trois inhibiteurs.

Concentration (ppm)	Inhibiteur A (Sulfanilamide)	Inhibiteur B (Pyrrolidinone)	Inhibiteur C (Hydroxylamine)
10	68,08	—	—
20	68,84	82,36	92,44
40	71,89	82,76	94,29
60	80,69	84,63	94,38
80	81,22	—	—
100	82,78	90,38	95,77
150	95,92	92,72	98,92
200	—	97,28	—

Classement des inhibiteurs par efficacité :

À concentrations égales (20-150 ppm), le classement est le suivant :

Hydroxylamine (C) > Pyrrolidinone (B) > Sulfanilamide (A)

1. Hydroxylamine (meilleur inhibiteur) :

- Efficacité maximale : **98,92 % à 150 ppm**
- i_corr minimal : **0,0005555 mA/cm²**
- Déplacement cathodique maximal : **-291 mV**
- Avantages : Efficacité exceptionnelle dès les faibles concentrations, molécule simple et peu coûteuse
- Mécanisme : Inhibiteur mixte à forte prédominance cathodique

2. Pyrrolidinone :

- Efficacité maximale : **97,28 % à 200 ppm**
- i_corr minimal : **0,001409 mA/cm²**
- Bonne efficacité dès 20 ppm (82,36 %)
- Mécanisme : Inhibiteur mixte à prédominance cathodique

3. Sulfanilamide :

- Efficacité maximale : **95,92 % à 150 ppm**
- i_corr minimal : **0,0021050 mA/cm²**
- Nécessite des concentrations plus élevées pour atteindre une bonne efficacité
- Mécanisme : Inhibiteur mixte

IV.5.3 Influence de la structure moléculaire

Les différences d'efficacité observées entre les trois inhibiteurs peuvent être corrélées à leur structure moléculaire :

Hydroxylamine (NH_2OH) :

- Structure très simple et compacte
- Deux hétéroatomes (N et O) porteurs de doublets libres
- Forte électronégativité favorisant l'adsorption chimique
- Faible encombrement stérique permettant une couverture dense

Pyrrolidinone (C_4H_7NO) :

- Cycle lactame à cinq chaînons
- Groupement carbonyle (C=O) et azote donneurs d'électrons
- Adsorption par les doublets libres et les électrons π
- Encombrement stérique modéré

Sulfanilamide ($C_6H_8N_2O_2S$) :

- Structure aromatique volumineuse
- Plusieurs sites actifs (N, O, S) + cycle benzénique
- Forte encombrement stérique limitant la densité d'adsorption
- Interaction plus complexe avec la surface métallique

Conclusion structurale : La **simplicité structurale** et la **forte densité électronique** des hétéroatomes de l'hydroxylamine expliquent sa supériorité. À l'inverse, la structure volumineuse de la sulfanilamide limite sa capacité à former une couche protectrice dense **[4], [6].**

IV.6 Mécanisme d'inhibition et type d'inhibiteur

IV.6.1 Détermination du type d'inhibiteur

Selon la littérature **[4], [8],** un inhibiteur est classé selon le déplacement du potentiel de corrosion (ΔEcorr) par rapport au blanc :

- **Inhibiteur anodique** : ΔEcorr > +85 mV
- Inhibiteur cathodique: ΔEcorr < -85 mV
- **Inhibiteur mixte** : -85 mV < ΔEcorr < +85 mV

Selon un critère couramment utilisé, un déplacement de Ecorr supérieur à 85 mV en valeur absolue indique une prédominance anodique ou cathodique. Toutefois, ce critère ne suffit pas à lui seul pour classer définitivement un inhibiteur. L'analyse simultanée des branches anodique et cathodique ainsi que des pentes de Tafel reste nécessaire.

Tableau IV.6 : Déplacement maximal du potentiel de corrosion.

Inhibiteur	Ecorr (blanc)	Ecorr (max déplacé)	ΔEcorr	Type
Sulfanilamide	-377,6 mV	-566,4 mV (80 ppm)	-188,8 mV	Prédominance cathodique
Pyrrolidinone	-377,6 mV	-544,4 mV (40 ppm)	-166,8 mV	Prédominance cathodique
Hydroxylamine	-377,6 mV	-668,5 mV (150 ppm)	-290,9 mV	Forte prédominance cathodique

Malgré cette prédominance cathodique, la modification des deux branches de polarisation indique que les inhibiteurs agissent globalement selon un mécanisme mixte.

Conclusion Les valeurs de $\boldsymbol{\Delta E_{corr}}$ sont négatives et supérieures à 85 mV en valeur absolue pour les trois inhibiteurs. Selon le critère de déplacement du potentiel de corrosion, cela indique une prédominance cathodique. Toutefois, l'analyse des courbes de polarisation montre que les branches anodique et cathodique sont simultanément affectées. Par conséquent, les trois inhibiteurs peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique**.**

IV.6.2 Mécanisme d'adsorption

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration montre que les molécules organiques s'adsorbent progressivement sur la surface de l'acier X70. Cette adsorption réduit

le contact direct entre le métal et les espèces agressives du milieu, notamment les ions Cl^-, O_2 dissous et H_2O.

Le mécanisme d'adsorption peut être de nature physique ou chimique. La physisorption résulte d'interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique, tandis que la chimisorption implique la formation de liaisons de coordination entre les doublets libres des hétéroatomes N, O et S et les atomes de fer en surface **[4], [6].**

Les molécules adsorbées forment ainsi un film protecteur qui bloque les sites actifs et ralentit les réactions anodiques et cathodiques. La meilleure efficacité de l'hydroxylamine peut être liée à sa structure compacte et à la présence de deux hétéroatomes donneurs d'électrons, favorisant une adsorption plus dense sur la surface de l'acier.

IV.7 Effet de la concentration

Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice augmente généralement avec la concentration pour les trois inhibiteurs. Cette évolution traduit une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules adsorbées.

Les meilleures efficacités sont obtenues à 150 ppm pour l'hydroxylamine avec 98,92 %, à 200 ppm pour la pyrrolidinone avec 97,28 %, et à 150 ppm pour la sulfanilamide avec 95,92 %. Ces valeurs confirment que les trois composés assurent une protection efficace de l'acier X70 en milieu NaCl 0,5 %.

Cette augmentation du rendement avec la concentration suggère une adsorption progressive des molécules inhibitrices. Ce comportement pourrait être compatible avec une isotherme de Langmuir, mais sa confirmation nécessiterait le tracé de $C/\theta = f(C)$.

Conclusion

Les résultats électrochimiques montrent que les trois inhibiteurs étudiés réduisent efficacement la corrosion de l'acier X70 en milieu NaCl 0,5 %. L'ajout des inhibiteurs entraîne une diminution importante de i_{corr} et de V_{corr}, confirmant leur effet protecteur.

L'hydroxylamine présente la meilleure efficacité avec 98,92 % à 150 ppm, suivie de la pyrrolidinone avec 97,28 % à 200 ppm, puis de la sulfanilamide avec 95,92 % à 150 ppm. Le classement global est donc :

Hydroxylamine > Pyrrolidinone > Sulfanilamide

Les déplacements négatifs de E_{corr} et les variations des pentes de Tafel montrent que les trois inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique. Leur efficacité est liée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier grâce aux hétéroatomes N, O et S, formant un film protecteur qui limite les réactions de corrosion.

Ainsi, l'hydroxylamine apparaît comme l'inhibiteur le plus performant dans les conditions expérimentales étudiées.

Références

[1] W. Zhuang, X. Wang, W. Zhu, Y. Zhang, D. Sun, R. Zhang, and C. Wu, "Imidazoline Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel X70 in NaCl Solution," ACS Omega, vol. 6, no. 8, pp. 5653–5660, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06103.

[2] A. Espinoza-Vázquez, A. Sánchez-Eleuterio, G. E. Negrón-Silva, R. Galván-Martínez, and R. Orozco-Cruz, "Glucofuranose as corrosion inhibitor in API 5L X70 steel immersed in NaCl 3 % by different hydrodynamic conditions and theoretical study," Materials Today Communications, 2025.

[3] X. Liu, J. Zheng, and Y. Wang, "Effects of Sodium Phosphate and Sodium Nitrite on the Pitting Corrosion Process of X70 Carbon Steel in Sodium Chloride Solution," Materials, vol. 13, no. 23, art. 5392, 2020, doi: 10.3390/ma13235392.

[4] M. A. Abbas, M. A. Bedair, O. E. El-Azabawy, and E. S. Gad, "Anticorrosion Effect of Ethoxylate Sulfanilamide Compounds on Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and Theoretical Studies," ACS Omega, vol. 6, no. 23, pp. 15089–15102, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01274.

[5] M. A. Deyab, "Polyvinyl pyrrolidone as a Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Neutral Solutions Containing NaCl: Electrochemical and Thermodynamic Study," International Journal of Electrochemical Science, vol. 7, pp. 8837–8850, 2012.

[6] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, and A. K. Singh, "Experimental and computational studies on hydroxamic acids as environmental friendly chelating corrosion inhibitors for mild steel in aqueous acidic medium," Journal of Molecular Liquids, vol. 302, art. 112552, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112552.

[7] F. Malaret, J.-L. Hallett, and T. Welton, "Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method," Experimental Results, vol. 3, art. e23, 2022, doi: 10.1017/exp.2022.5.

[8] Y. Li, Z. Wang, Y. Zhang, H. Chen, and X. Guo, "Robust Fitting Polarization Curves of X70 Steel Under MIC and AC Interference," Metals, vol. 16, no. 3, art. 281, 2026, doi: 10.3390/met16030281.

[9] S. Abd El Maksoud, A. E. Fouda, and H. Badawy, "Furosemide drug as a corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid," Scientific Reports, vol. 14, no. 1, art. 9052, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-58713-4.

[37] OpenAI, “ChatGPT,” outil d’intelligence artificielle generative, utilise pour la creation de schemas illustratifs, 2026. [En ligne]. Disponible sur : https://chat.openai.com/

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de trois composés organiques, à savoir la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine, vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L X70 en solution NaCl. L'objectif principal était d'évaluer le comportement électrochimique de cet acier en milieu chloruré et de comparer le pouvoir protecteur des inhibiteurs étudiés.

L'étude théorique a permis de rappeler les mécanismes fondamentaux de la corrosion des aciers au carbone en milieu aqueux chloruré. La corrosion de l'acier X70 résulte principalement de la dissolution anodique du fer, couplée à une réaction cathodique de réduction, notamment celle de l'oxygène dissous. Les ions chlorure jouent un rôle important dans l'accélération du processus corrosif, car ils favorisent la rupture des films protecteurs et l'apparition d'attaques localisées.

Les mesures électrochimiques réalisées en absence d'inhibiteur ont montré que l'acier X70 présente une sensibilité notable à la corrosion dans la solution NaCl 0,5 %. La densité de courant de corrosion obtenue est de 0,051579 mA/cm², correspondant à une vitesse de corrosion de 0,6035 mm/an. Ces valeurs ont servi de référence pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs.

L'ajout des trois inhibiteurs organiques a entraîné une diminution importante de la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion. Les résultats montrent que l'hydroxylamine présente la meilleure efficacité inhibitrice, avec un rendement maximal de 98,92 % à 150 ppm. La pyrrolidinone atteint une efficacité de 97,28 % à 200 ppm, tandis que la sulfanilamide présente un rendement maximal de 95,92 % à 150 ppm.

L'analyse des paramètres électrochimiques, notamment E_{corr}, i_{corr}, β_a et β_c, montre que les trois inhibiteurs agissent globalement comme des inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique. Leur action inhibitrice est principalement attribuée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier, grâce à la présence d'hétéroatomes tels que N, O et S. Cette adsorption conduit à la formation d'un film protecteur qui limite le contact entre le métal et les espèces agressives du milieu.

La comparaison des trois composés permet d'établir le classement suivant :

$$\text{Hydroxylamine} > \text{Pyrrolidinone} > \text{Sulfanilamide}$$

Ainsi, cette étude montre que les inhibiteurs organiques étudiés peuvent réduire efficacement la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu chloruré. L'hydroxylamine apparaît comme le composé le plus performant dans les conditions expérimentales adoptées.

PERSPECTIVES

À la suite des résultats obtenus, plusieurs perspectives peuvent être proposées afin de compléter et d'approfondir cette étude :

- Étudier l'effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs afin de déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que l'énergie d'activation E_a, l'enthalpie ΔH^* et l'entropie d'activation ΔS^*.
- Réaliser des essais gravimétriques plus détaillés sur différentes durées d'immersion afin de confirmer les résultats électrochimiques obtenus.
- Tracer les isothermes d'adsorption, notamment les modèles de Langmuir et de Freundlich, afin de mieux comprendre le mode d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier.
- Compléter l'étude par des techniques de caractérisation de surface, telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage ou l'analyse EDS, afin d'observer l'état de surface de l'acier après immersion.
- Étudier l'effet combiné de ces inhibiteurs avec d'autres méthodes de protection, comme les revêtements ou la protection cathodique.
- Évaluer la stabilité, la toxicité et la compatibilité environnementale des inhibiteurs étudiés, notamment de l'hydroxylamine, avant toute application industrielle.
- Tester ces inhibiteurs dans des milieux plus proches des conditions réelles des pipelines, par exemple en présence de CO_2, de variations de pH, de température ou d'écoulement.

عنوان المذكرة : دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني X70 بواسطة ثلاثة مركبات كيميائية في وسط كلوريدي

اللقب: **قرميط** **الإسم: مبارك عبد الرؤوف**

اللقب : صوفراني **الإسم**:**عبد الباسط** **المؤطرة: بوتسونة نسيمة**

ملخص : تتناول هذه الدراسة تأثير ثلاثة مثبطات عضوية على تآكل الفولاذ API 5L X70 في محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5%. المثبطات المدروسة هي: السلفانيلاميد، والبيروليدينون، والهيدروكسيل أمين. تم تقييم فعالية هذه المركبات باستخدام طريقتين تجريبيتين هما: طريقة فقدان الوزن والاستقطاب الجهدي الديناميكي. أظهرت النتائج أن الهيدروكسيل أمين يُعد أكثر المثبطات فعالية، حيث حقق نسبة تثبيط بلغت 98.92% عند تركيز 150ppm ، يليه البيروليدينون بنسبة 97.28% عند 200ppm ، ثم السلفانيلاميد بنسبة 95.92% عند 150 .ppm كما بيّنت الدراسة أن المثبطات الثلاثة تتصرف كمثبطات مختلطة بغلبة كاثودية، وأن فعاليتها ترتبط بشكل مباشر ببنيتها الجزيئية وعدد الذرات المانحة للإلكترونات N) و .(O تُبرز هذه النتائج إمكانية استخدام هذه المركبات كمثبطات فعالة وصديقة للبيئة في حماية خطوط الأنابيب.

كلمات مفتاحية: التآكل، بيئة الكلوريد؛ مثبطات عضوية، كفاءة التثبيط، الفولاذ الكربوني.

Memory title : Study of the inhibition of corrosion of X70 carbon steel by three chemical compounds in a chloride medium

Name: GUERMIT **First name: Mebarek Abde Raoufe** **Directed by: : BOUTASSOUNA Nassima**

Name: SOFRANI **First name: Abedelbaset**

Abstract : This study investigates the corrosion inhibition performance of three organic compounds on API 5L X70 carbon steel in 0.5% NaCl solution. The inhibitors tested were sulfanilamide, pyrrolidinone, and hydroxylamine. Their inhibition efficiency was evaluated using weight loss measurements and potentiodynamic polarization techniques. The results revealed that hydroxylamine exhibited the highest inhibition efficiency, reaching 98.92% at 150 ppm, followed by pyrrolidinone (97.28% at 200 ppm) and sulfanilamide (95.92% at 150 ppm). All three inhibitors acted as mixed-type inhibitors with predominant cathodic effect. Their performance was found to be strongly dependent on molecular structure and the presence of heteroatoms (N and O), which facilitate adsorption on the steel surface. These findings suggest that these organic compounds, particularly hydroxylamine, are promising eco-friendly inhibitors for protecting pipelines in chloride-containing environments.

Key words: corrosion, chloride environment; organic inhibitors, inhibitory efficiency, carbon steel**.**

Titre du mémoire : Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X70 par trois composés chimiques dans un milieu chloruré

Nom : GUERMIT **Prénom : Mebarek Abde**

Nom : SOFRANI **Prénom :Maamar Abdelbaset** **Encadreur : BOUTASSOUNA Nassima**

Résumé : Cette étude porte sur l'évaluation de l'efficacité de trois inhibiteurs organiques sur la corrosion de l'acier API 5L X70 dans une solution de NaCl à 0,5 %. Les inhibiteurs étudiés sont la sulfanilamide, la pyrrolidinone et l'hydroxylamine. L'efficacité inhibitrice a été déterminée par deux méthodes complémentaires : la gravimétrie (perte de masse) et la polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'hydroxylamine est le composé le plus performant avec un rendement d'inhibition de 98,92 % à 150 ppm, suivi de la pyrrolidinone (97,28 % à 200 ppm) et de la sulfanilamide (95,92 % à 150 ppm). Les trois inhibiteurs se comportent comme des inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique. L'efficacité inhibitrice est fortement liée à la structure moléculaire et à la présence d'hétéroatomes (N, O) capables de s'adsorber sur la surface métallique. Ces résultats soulignent le potentiel de ces composés pour la protection des pipelines contre la corrosion en milieu chloruré.

Mots clés : corrosion, milieu chloruré; inhibiteurs organiques, efficacité inhibitrice, acier carbonique.