

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : chimie inorganique appliquée

Par :

LAICHE Hassina et DJAID Nour el-houda

THEME

***Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par une
molécule organique***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. SAIDAT Boubaker	Pr	Président
Mr. FERHAT Mahmoud	M.C.A	Rapporteur
Mr. BOUREZG Mohamed Tahar	M.A.A	Examineur
Mme. LAGGOUN Rim	Doctorante	Invitée

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

(وَإِذْ تَأَذَّنَ رَبُّكُمْ لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ وَلَئِنْ كَفَرْتُمْ إِنَّ عَذَابِي لَشَدِيدٌ)

سورة إبراهيم: الآية (7)

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche de mécanique à l'université de Ammar Telidji de Laghouat.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre directeur de mémoire Mr : **FERHAT Mahmoud**, professeur à l'université de Laghouat, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous remercions également les membres du jury. Monsieur : **SAIDAT Boubakeur** et Mr : **BOUREZG Mohammed Tahar**, d'avoir rapporté ce travail, et de l'avoir examiné.

Nous remercions le Mr. **SEHMI Abd el-ghani** docteur à l'université de Saida pour ses efforts dans la synthèse la molécule organique
Un grand merci également à **LAGGOUN Rim** et **Mellak Nadjat** et **FERHAT Nesrine Souad** et **TIMMAOUI Abdallah** pour avoir eu la patience de répondre à nos innombrables questions.

A tous les enseignants qui nous ont accompagné tout au long de nos cursus scolaires et universitaires jusqu'au jour d'aujourd'hui.
Nous tenons à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce bon travail.

Merci à toutes et à tous

Dédicaces

A ma très chère maman

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices de ton vivant que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon très cher papa

Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mes chers frères et mes chères sœurs

Pour leur présence à tous les instants, pour le soutien qu'ils m'ont apporté

A mes meilleurs amis(es)

Qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Je le dédie à mon amie et amante Nour el-houda, qui était la compagne de mon parcours universitaire.

Avec toute mon affection et ma reconnaissance

A tous ceux qui me sont chers.

Laiche Hassina

Dédicace

*Je dédie ce succès de ma vie à mes parents bien-aimés
car ils sont les propriétaires du grand crédit.*

*Comme je le dédie à mes chères sœurs, kater Nada,
chames Douha, et aux deux fleurs de nos vies, choudour
Dahabe et Jana el-Albabe, et à mes frères Bilal et
Moaad.*

*Je le dédie à mes chères amies Khatiri Mahdjouba et
Kamed Asma.*

*Je le dédie à mon amie et amante Hassina, qui était la
compagne de mon parcours universitaire.*

Je le dédie à tous mes amis, ma famille.

Je le dédie à mon université, à un algérien, à ma nation.

Djaid Nour Elhouda

Liste des figures

Numéro de figure	Titre de figure	page
1	La corrosion un problème industriel majeur	05
2	Moyens Prévention de la Corrosion	07
3	Représentation du processus d'inhibition cathodique(a) sans molécule, (b) avec molécule	11
4	Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans molécule, (b) avec molécule	12
5	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes ; ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode	19
6	Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant	21
7	Courbes Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	22
8	Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement	24
9	Le circuit équivalent	25
10	Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle	26
11	A) Photo de Tronçonneuse, B) photo de l'échantillons d'aciers	29
12	Photo C) et photo D) et E) différentes étapes d'enrobage de l'échantillon	29
13	Photo de Polisseuse	30
14	photo A : électrode de référence / photo B : Contre électrode/photo C : électrode de travail	31
15	Photo de spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimique des matériaux LPCM– Laghouat)	32
16	Poudre de molécule	32
17	Potentiostat SP-150 et Cellule électrochimique	34
18	Photo de potentiostat VOLTALAB 201 et Cellule électrochimique	35
19	Photo des échantillons de l'acier XC38	35

20-1	Photo de Perceuse	36
20-2	Photo de échantillons après le trou	36
21	Photo des flacons d'échantillon à différente concentration de 4-TDA	36
22	Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge)	38
23	Circuit équivalent compatible avec les données	38
24	Variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du 4-TDA.	41
25	Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du 4-TDA.	42
26	Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'acier XC-38 dans un milieu HCl 1M	43
27	Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ d'acier XC38 dans HCl 1M	44
28	Diagramme de Nyquist d'acier XC38 dans HCl 1M	46
29	Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures	48
30	Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures	49
31	Droite d'Arrhenius de l'acier XC38 pour HCl 1M	51
32	Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'acier XC38 dans HCl 1M	52
33	Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-TD	53
34	Variation de l'efficacité inhibitrice du 4-TDA en fonction de sa concentration sur l'acier XC38 dans un milieu de HCl 1M	55
35	Variation de vitesse de corrosion du 4-TDA en fonction de sa concentration sur l'acier XC38 dans un milieu de HCl 1M	55
36	Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 dans HCl 1M a différentes Concentrations de la molécule 4-TDA	56
37	Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier XC38 dans HCl 1M	59
38	Diagramme de Nyquist de l'acier XC38 obtenu à différentes températures dans HCl 1(M) à concentration optimum de 4-TDA	60
39	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans la concentration optimum de la molécule 4-TDA	62
40	Variation de $\log (I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans la concentration optimum de la molécules 4-TDA	63

41	Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode perte de masse	65
42	Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode de polarisation	65
43	Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode d'impédance électrochimique	66
44	Spectres FTIR de produits de corrosion, produit de corrosion gratté sur l'acier XC38 et de la molécule 4-TDA.	69
45	le module de liaison proposée [entre le Fer et la molécule 4-TDA].	69
46	Les différents agrandissements X200 (A), X2000(B), X5000(C) du Micrographie (MEB) de la surface d'acier XC 38 après 24h d'immersion dans HCl.	72
47	Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de molécule 4-TDA à différentes températures à la concentration optimum.	73

Liste des Tableaux

N°	Tableaux	page
I	Représenté isothermes d'adsorption	14
II	Compositions chimique de l'acier XC38 étudié	28
III	Représente les surfaces des échantillons	40
IV	Variations de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du 4-TDA.	41
V	Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation	45
VI	Paramètre électrochimique déduits de diagramme d'impédance.	46
VII	Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier XC38 a différentes températures	47
VIII	Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 a différentes températures	50
IX	Paramètres thermodynamiques de l'acier XC 38 dans HCl 1M	52
X	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-TDA.	54
XI	Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 en présence de la molécule 4-TDA à différentes concentrations	57
XII	Paramètres caractéristique relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier XC38 à la concentration optimum 4- TDA à différentes températures	59
XIII	Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures à concentration optimum DE 4-TDA	61
XIV	Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38	63
XV	Paramètres thermodynamique d'adsorption de molécule 4-TDA sur l'acier XC38 dans HCl 1M	67
XVI	Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour la molécule 4-TDA	70
XVII	Efficacité de molécule 4-TDA sur l'acier XC38 dans les défèrent méthodes	74

Liste des Equations

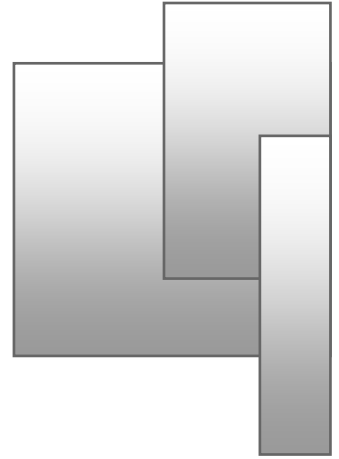
N°	Équations	page
1	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} + C_{inh} \dots\dots\dots (\dot{E}q.1)$	14
2	$\theta = K \times C^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (\dot{E}q.2)$	14
3	$\theta = \frac{1}{f} \ln(ac) \dots\dots\dots (\dot{E}q.3)$	14
4	$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2a\theta} = K \times C_{inh} \dots\dots\dots (\dot{E}q.4)$	14
5	$\ln\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right) = \ln K + 2a\theta \dots\dots\dots (\dot{E}q.5)$	14
6	$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_{ads}) \dots\dots\dots (\dot{E}q.7)$	15
7	$Q_{ads} = 2.303R \left[\log\left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2}\right) - \log\left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1}\right) \right] \times \frac{(T_1 \times T_2)}{(T_2 - T_1)} \dots\dots\dots (\dot{E}q.8)$	15
8	$W_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\dot{E}q.9)$	16
9	$\ln W_{Corr} = \ln A - \frac{E_a}{T} \dots\dots\dots (\dot{E}q.10)$	16
10	$\ln \frac{W_{Corr}}{T} = B - \left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\dot{E}q.11)$	16
11	$V = \frac{\Delta m}{St} \dots\dots\dots (\dot{E}q.12)$	17
12	$P(\%) = \frac{V - V_{Inh}}{V} \times 100 \dots\dots\dots (\dot{E}q.13)$	18
13	$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c} \eta\right) \right\} \dots\dots\dots (\dot{E}q.14)$	20
14	$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha nF}$ et $b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha) nF} \dots\dots\dots (\dot{E}q.15)$	20
15	$\log i = a + \frac{\eta_i}{b_i} \dots\dots\dots (\dot{E}q.16)$	21
16	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_{E_{CORR}} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \dots\dots\dots (\dot{E}q.17)$	22

17	$C_{dc} = \frac{1}{\omega_o R t} \dots\dots\dots (\text{\`Eq.18})$	26
18	$m = C \times V \times M \dots\dots\dots (\text{\`Eq.19})$	33
19	$\eta(\%) = \left[\frac{w - w_i}{w} \right] \times 100 \dots\dots\dots (\text{\`Eq.20})$	40
20	$I_{corr} = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{\`Eq.21})$	50
21	$\ln I_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (\text{\`Eq.22})$	50
22	$E(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100 \dots\dots\dots (\text{\`Eq.23})$	53
23	$EI(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_s^0}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \dots\dots\dots (\text{\`Eq.24})$	57
24	$\theta = 1 - \frac{i_{avec}}{i_{sans}} \dots\dots\dots (\text{\`Eq.25})$	64
25	$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh} \dots\dots\dots (\text{\`Eq.26})$	66
26	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots\dots\dots (\text{\`Eq.27})$	66
27	$K' = \frac{1}{55.5} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{\`Eq.28})$	67

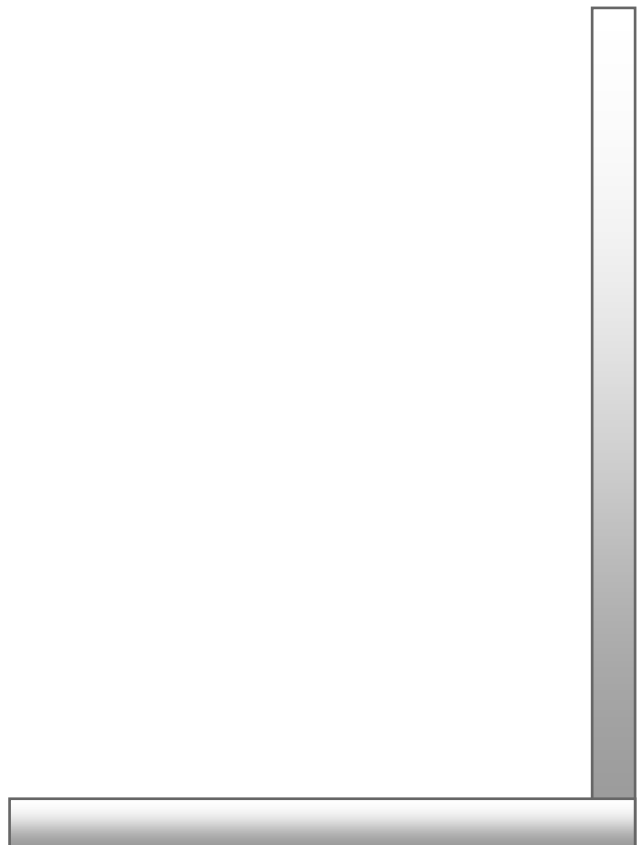
d'abréviation

4 – TDA	5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole
GEIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique en mode galvanostatique.
Im_z	Partie imaginaire de l'impédance.
Re_z	Partie réelle de l'impédance.
CEE	Circuit électrique équivalent.
CPE	Élément à phase constante
R_s	Résistance de l'électrolyte.
R_{tc}	Résistance de transfert de charge.
Q_{dl}	Capacité de la double couche.
n	Coefficient d'aplatissement .
$I - E$	Courant en fonction du potentiel
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ECS	Electrode au calomel saturé
E_{corr}	Potentiel de corrosion
β_a	Pente anodique de Tafel
β_c	Pente cathodique de Tafel
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue
F	Constant de faraday

n	Nombre de mole
E_a	Energie d'activation
A	facteur pré-exponentiel
ΔH_{ads}°	Enthalpie d'activation standard
ΔS_{ads}°	Entropie d'activation standard
N	Nombre d'Avogadro
h	Constante de Planck
EI	Efficacité inhibitrice
θ	Taux de recouvrement
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur
K_{ads}	Constante d'adsorption
ΔG_{ads}°	Energie libre d'adsorption
<i>FTIR</i>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<i>MEB</i>	Microscope Electronique à Balayage
<i>ISO 8044</i>	Organisation internationale de normalisation
<i>BS</i>	base de Schiff
<i>NACE</i>	National Association of Corrosion Engineers
<i>SLIT</i>	Système Linéaire Invariant dans le Temps



Intro



Introduction générale

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination) mais également d'affecter les appareils et structures en service en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage.

Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1].

La protection contre ce fléau, souci majeur pour les pays industrialisés ou les coûts de la corrosion représentent trois à quatre-pourcent du produit brut constitue l'une des plus importantes recherches scientifiques et techniques actuelles. Les constructions mécaniques y sont particulièrement sensibles. Plusieurs solutions ont été utilisées pour résoudre ce problème, nous pouvons citer :

- L'application de revêtement
- La protection électrochimique
- L'utilisation des inhibiteurs

Dans ce travail, nous intéressons à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures Préventives utilisées avec succès dans un environnement donné peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire d'électrochimie, sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, le XC38, par un composé organique nouvellement synthétisé, le 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole ($C_9H_{11}N_5$) dans l'acide chlorhydrique molaire.

Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation Potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et les analyse de surfaces (Microscope Electronique à Balayage et Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

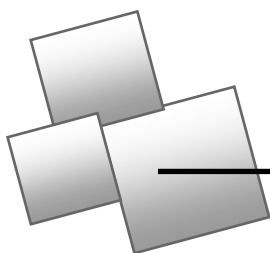
- Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes méthodes d'évaluation de la corrosion que nous avons utilisées dans le présent travail.
- La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices du 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole, s'est ensuite articulée autour de deux axes de recherche qui ont fait l'objet du troisième et quatrième chapitre.

Le premier axe, consacré à l'étude de l'inhibition classique de ce composé vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M, a pour objectifs d'étudier : l'influence de la molécule sur les réactions électrochimiques

partielles de la corrosion; l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur (gravimétriques et électrochimiques et les conditions expérimentales adoptées).

- Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1 M de molécule 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole, ce travail se veut donc une première contribution à la compréhension de l'inhibition de la corrosion par des méthodes gravimétriques, électrochimiques et analyses de surfaces (MEB et FTIR).

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives qu'elle apporte concernant l'étude des inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide.



CHAPITRE :

1

Recherche bibliographique

I. Introduction

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

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est à démontrer. En effet, Ce phénomène touché pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grande au plus petites : production de l'énergie. Construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

II. Généralité sur la corrosion des métaux

II.1. Définition

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimique, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature.

II.2. Impact social et environnementale de la corrosion

Aujourd'hui, la corrosion n'est donc ni une surprise ni un mystère, ni un bien ni un mal, mais simplement une donnée à prendre en compte. On estime que chaque année le quart de la production mondiale de l'acier est détruite par la corrosion. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine, mais les pertes par corrosion représentent sans aucun doute des montants très élevés. De plus, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergie.

L'impact de la corrosion sur la vie quotidienne est un problème majeur, étant donné que la corrosion et la fiabilité des matériaux affectent l'infrastructure publique, les complexes industriels et les principaux secteurs d'activité et de responsabilité gouvernementale Figure (1).



Figure 1 : La corrosion un problème industriel majeur

Les effets délétères de la corrosion et de son impact sociétal sont mis en évidence par les préoccupations croissantes concernant la sécurité publique, la mise en danger du personnel, la sécurité nationale, la sécurité énergétique, la déforestation nationale. L'examen technique d'accident mortels tel que l'effondrement des ponts, l'éclatement des gazoducs, la défaillance des tuyaux de vapeur dans les centrales nucléaires, montre que la corrosion est à la principale cause.

La corrosion peut également avoir un impact sur l'environnement. Les défaillances liées à la corrosion des pipelines de pétrole ou de gaz ou des réservoirs d'hydrocarbures peuvent avoir de graves effets néfastes sur l'environnement sous forme de pollution de l'eau et de l'atmosphère. Les accidents liés à la corrosion peuvent, en principe, détruire une flore ou une faune irremplaçable [2,3].

II.3 Protection contre la corrosion

Actuellement, les recherches s'orientent vers la compréhension des mécanismes de la corrosion, car seule la connaissance détaillée de ces mécanismes pourra apporter des idées sur les mesures préventives prise au bon moment afin d'éviter de nombreux problèmes.

Pour garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour les industries tels que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique ou les risques d'accidents peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement, il faut faire un recours aux diverses méthodes de prévention de la corrosion.

A. Catégories d'alliages et domaines d'emploi

L'une des méthodes les plus utilisées, pour éviter la corrosion d'un matériau dans un environnement donné, est de choisir l'alliage qui s'adapte le mieux à

cet environnement, nous citons par exemple : les aciers inoxydables, les alliages de nickel, et le titane.

B. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisations, et ainsi d'influencer notablement sur leur durée de vie par exemple dans le cas de la corrosion-érosion et corrosion-cavitation, le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminuer par conception appropriée, des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou des changements brusques de direction.

C. Protection par revêtements

C'est l'isolation de la surface métallique du milieu corrosive par l'application d'un revêtement protecteur métallique ou organique (peinture, matière plastique) qui est couramment employé pour l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi appliquer ce revêtement sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton par une modification de la surface du matériau (la phosphatation, la chromatine, l'anodisation).

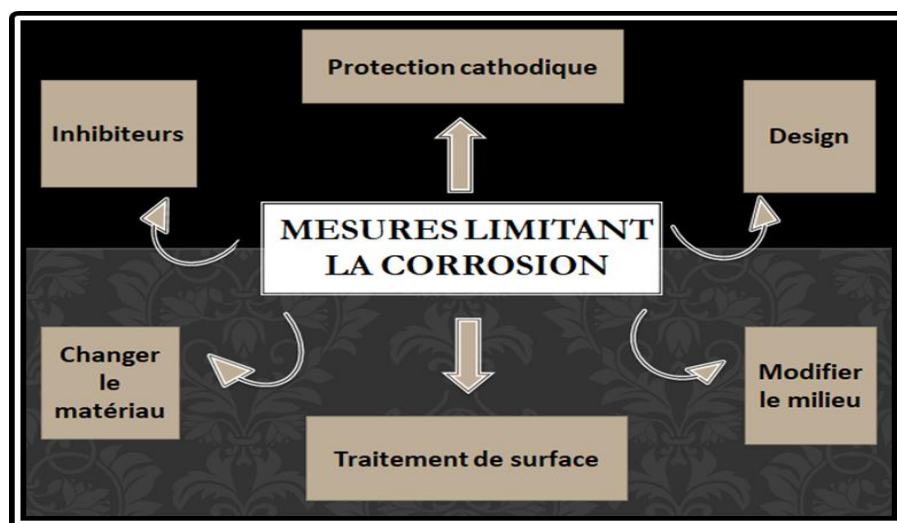


Figure (2) : Moyens Prévention de la Corrosion

III. Les inhibiteurs de la corrosion

L'utilisation d'inhibiteurs chimiques pour diminuer le taux de processus de corrosion est très variée. Dans les industries d'extraction et de transformation du pétrole, les inhibiteurs ont toujours été considérés comme la première ligne de défense contre la corrosion. Un grand nombre d'études scientifiques ont été consacrées au sujet des inhibiteurs de corrosion. Cependant, la plus grande partie de ce qui est connu s'est développée à partir d'expériences d'essai et d'erreur, à la fois dans les laboratoires et sur le terrain. Les règles, les équations et les théories pour guider le développement ou l'utilisation des inhibiteurs sont très limités [4].

III-1-Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ».

En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante

dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés.

III-2-Définition

D'après "National Association of Corrosion Engainées (NACE) : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [4-5]. Suivant la norme ISO 8044, l'inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [2] I s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [2]. Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes

III.3 Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [6].

III.4 classification des inhibiteurs

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibition sont très variés. Cela nous mène à les classer de plusieurs façons :

III.4.1 SELON LEUR NATURE DES MOLECULES DES MOLECULES

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique).

A. Les inhibiteurs Organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- Le radical amine (-NH₂).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

B. Les inhibiteurs Inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité. Voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et Ce sont leurs produits de dissociation

(anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions et Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé.

III.4.2 SELON LA REACTION ELECTROCHIMIQUE A INHIBER, ON EN DISCERNE TROIS CAS

- Cathodiques, qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces Figure (3).

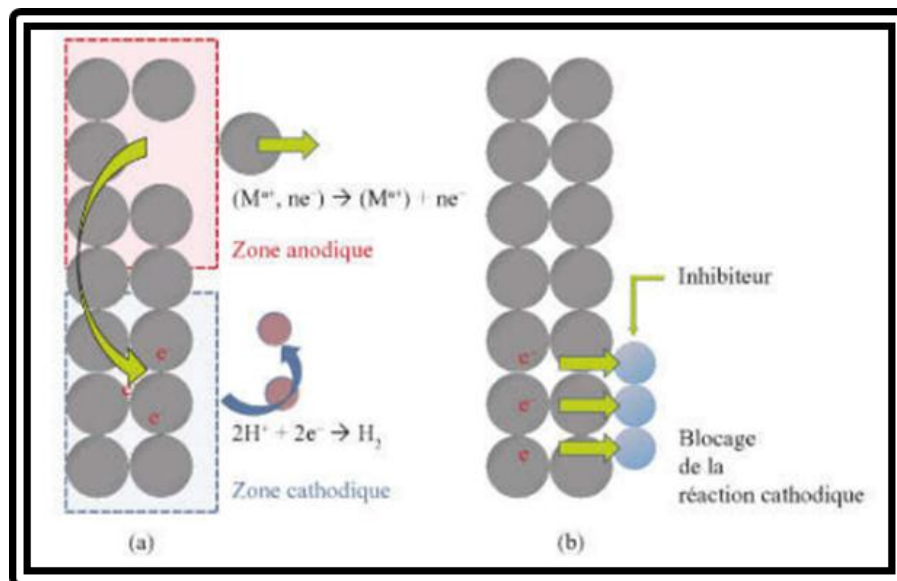


Figure 3 : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a) sans molécule, (b) avec molécule

- Anodiques, les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles Figure (4).
- Mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique [7,8].

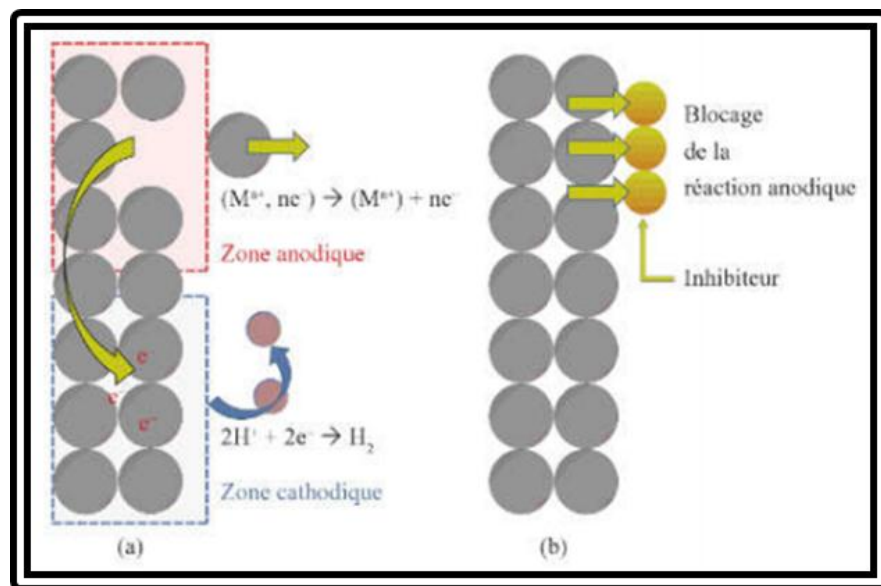


Figure -4-: Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans molécule, (b) avec molécule

III.4.3 MECANISMES D'ACTION INTERRACIALE (D'INHIBITION)

Le mécanisme d'action d'une molécule peut être considéré sous plusieurs aspects. On distingue l'inhibition par :

- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.
- Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.
- Elimination d'agent corrosif.

A. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer : les forces de dispersion (Van der Waals) ; les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ; Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.

B. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption est spécifique pour certains métaux et n'est pas réversible. C'est aussi le cas le plus favorable pour l'inhibition. Ce type d'adsorption consiste sur la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P).

IV. Isothermes d'adsorption

L'interprétation du comportement des inhibiteurs adsorbants peut être améliorée en ajustant les données expérimentales à un isotherme d'adsorption. Les quatre premières isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin) ont pris en compte l'interaction moléculaire dans la couche d'adsorption et les facteurs d'hétérogénéité [4].

Tableau I : représenté isothermes d'adsorption

Isotherme de Langmuir	Isotherme Freundlich
Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante	L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur une hypothèse différente de l'isotherme de Langmuir, les sites ne sont pas équivalents et l'adsorption se produit au point le plus énergétique favorables. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change de façon logarithmique avec la concentration d'inhibiteur.
$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} + C_{inh} \dots \dots \dots (\text{Èq.1})$	$\theta = K \times C^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (\text{Èq.2})$

Isotherme Temkin	Isotherme Frumkin
L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose également que l'adsorption se produit sur les sites les plus favorables sur le plan énergétique. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change linéairement avec la concentration d'inhibiteur.	Un tracé rectiligne de $\ln [\theta / c (1 - \theta)]$ en fonction de θ est un test invariable pour l'isotherme de Frumkin. Le paramètre 'a' est la constante d'interaction de Frumkin, décrivant l'interaction intramoléculaire dans la couche d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface.
$\theta = \frac{1}{f} \ln(ac) \dots \dots \dots (\text{Èq.3})$	$\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{-2a\theta} = K \times C_{inh} \dots \dots \dots (\text{Èq.4})$ $\ln \left(\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right) = \ln K + 2a\theta \dots \dots \dots (\text{Èq.5})$

V. Paramètres Thermodynamiques

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par plusieurs paramètres thermodynamique

V-1- Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}

Cette Constante (K_{ads}) est déterminée par extrapolation des droites des isothermes d'adsorption appropriées. Elle nous informe sur le caractère des forces entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier.

V-2- Enthalpie libre ΔG_{ads}

L'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption K_{ads} , déterminée à partir des isothermes d'adsorption, sont reliées par l'équation (Èq.7) [9].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_{ads}) \dots\dots\dots (\text{Èq.7})$$

Où T est la température en Kelvin (K), R est la constante de gaz parfait.

V-3- Chaleur d'adsorption Q_{ads}

Pour plus de confirmation du processus d'adsorption, une estimation de la chaleur d'adsorption (Q_{ads}) se voit nécessaire. Cette dernière peut être obtenue à partir de la

Variation du taux de recouvrement de surface (θ) avec la température, en utilisant l'équation (Èq.8) [10,11] :

$$Q_{ads} = 2.303R \left[\log\left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2}\right) - \log\left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1}\right) \right] \times \frac{(T_1 \times T_2)}{(T_2 - T_1)} \dots\dots\dots (\text{Èq.8})$$

Où θ_2 et θ_1 sont les degrés de couverture de surface aux températures T_2 (333 K) et T_1 (303 K), respectivement, et R est la constante de gaz.

VI.Paramètres cinétiques d'activation

La relation entre la vitesse de corrosion et la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius (Èq.9). Une information importante sur le mécanisme de l'action inhibitrice peut être obtenue en comparant l'énergie d'activation apparente (E_a), obtenue en présence et en son absence de molécule.

$$W_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{Èq.9})$$

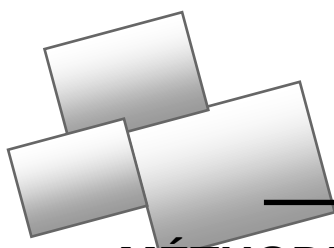
Où W_{corr} vitesse de corrosion de l'acier au carbone, A constante pré-exponentiel, E_a énergie d'activation, R constante des gaz parfait et T est la température.

La forme logarithmique de cette équation (Èq.9), nous permettra de déterminer graphiquement les valeurs de l'énergie d'activation E_a et l'enthalpie ΔH_a respectivement, par les équations suivantes (Èq.10) et (Èq.11) [12] :

$$\ln W_{Corr} = \ln A - \frac{E_a}{T} \dots\dots\dots (\text{Èq.10})$$

$$\ln \frac{W_{Corr}}{T} = B - \left(\frac{\Delta H_a}{RT} \right) \dots\dots\dots (\text{Èq.11})$$

On porte $\ln(W_{corr})$ et $\ln(W_{corr}/T)$ par rapport à $1/T$ dans la gamme des températures (303-333K) en présence de diverses concentrations partir des pentes des droites obtenues, les valeurs de E_a et ΔH_a seront calculées.



CHAPITRE :

2

**MÉTHODES D'ÉTUDE DES INHIBITEURS DE
CORROSION**

I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes d'étude des molécules de corrosion sont celles de la corrosion d'une Manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de molécule et dans la mesure où elles sont correctement interprétées sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. Ces méthodes, largement décrites peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires dites transitoires. Seules les méthodes utilisées dans la présente étude sont développées et de façon succincte dans ce qui suit. [13]

Comparées aux méthodes non stationnaires et méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution [1].

II. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [14]. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \dots\dots\dots (Eq.12)$$

V peut être exprimé en $(mg/cm.h)$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \dots \dots \dots (Eq.13)$$

Où V et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution différente concentration.

Avant toutes mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200 suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, les pièces subissent un deuxième polissage au papier abrasif (grain 1200) suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation finale de la surface terminée, l'échantillon est pesé. Une température a été maintenue les échantillons sont attachés avec du fil de nylon et plongés dans les petits flacons contiennent du HCl 1M, sans et avec l'ajout de différentes concentrations Après 24 heures d'immersion, chaque échantillon horaire est prélevé et l'échantillon est lavé ensuite, il est séché et pesé.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à une température de 30°C à l'air atmosphérique.

III. Méthodes stationnaires

III.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [1-15-16].

III.2. Tracé des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes figure (5), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. [17]

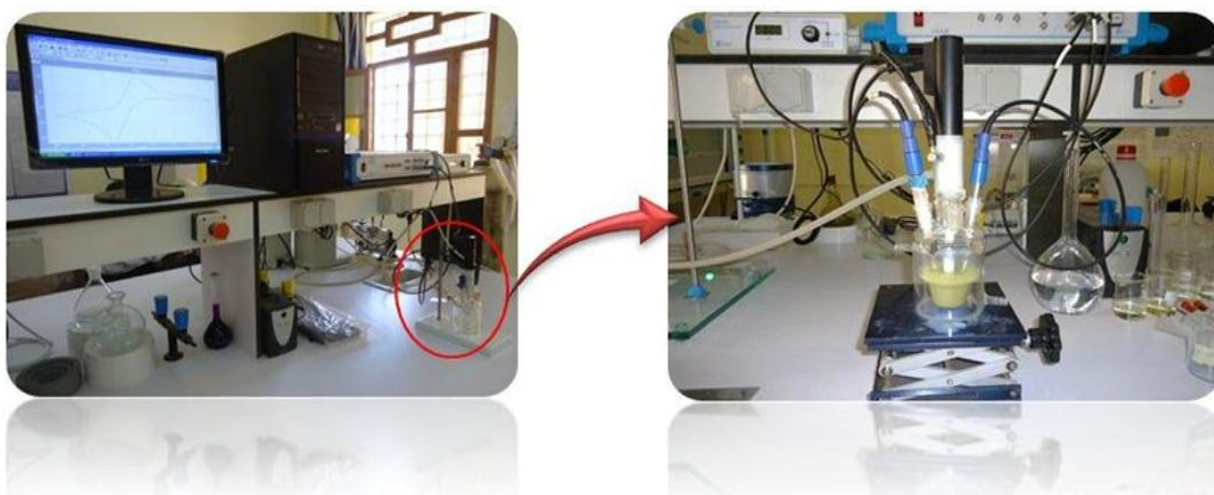


Figure 5 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes ; ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

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

A. Cinétique d'activation ou transfert de charge

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électro actives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* : [18]

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c} \eta\right) \right\} \dots\dots\dots (Eq.14)$$

où i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log(i) = f(E)$ avec :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \text{ et } b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1 - \alpha) n F} \dots\dots\dots (Eq.15)$$

Où

F : est la constante de Faraday,

R : la constante universelle des gaz parfaits

T : la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

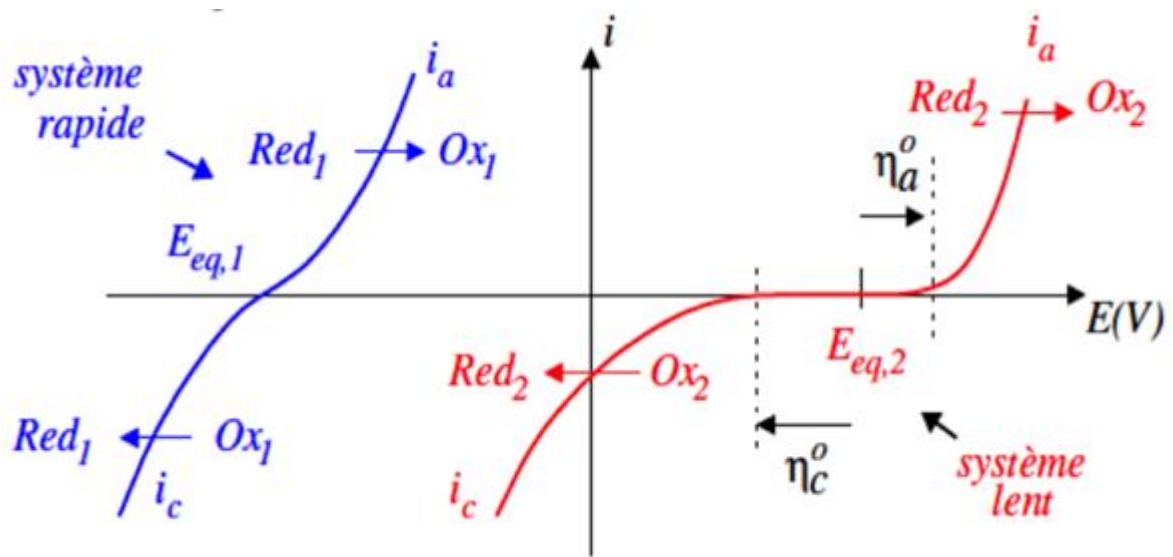


Figure 6 : Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la (figure -6-) qui représente la courbe de polarisation globale résultante des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta_i}{b_i} \dots \dots \dots (\text{Eq.16})$$

η (Pour les branches anodique ($i=a$) et cathodique ($i=c$)) où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique ou mixte fournit le courant de corrosion Figure (7).

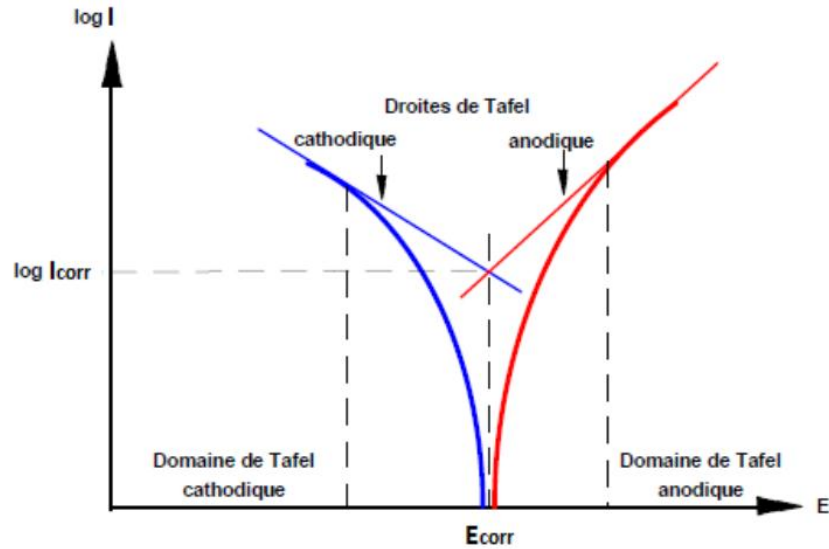


Figure 7 : Courbes Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

III.3. Mesure de la résistance de polarisation

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10$ mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary [19], qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer précédemment citée, selon la relation :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{CORR}} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \dots \dots \dots (Eq.17)$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion b_a et b_c les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est Pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin

dans le cas particulier de chaque système étudié. Cette technique peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Toutefois, son interprétation est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients b_a et b_c , et d'autre part, Son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

IV. Méthodes transitoires

IV.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, Les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Tempe (SLIT) figure (8). [1-15]

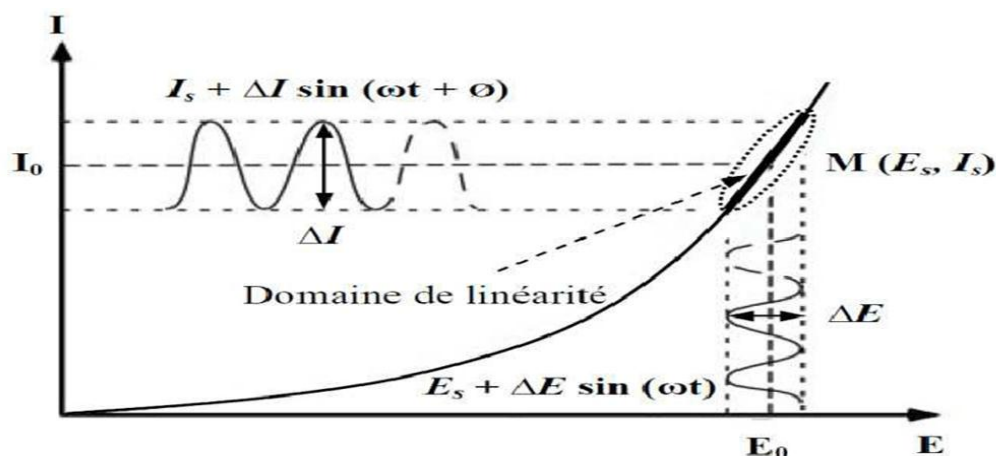


Figure 8 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement

L'impédance de système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal électrolyte peut être modélisé par un composant électrique. [16]

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.

Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure (9), appelé circuit de Randles généralisé.

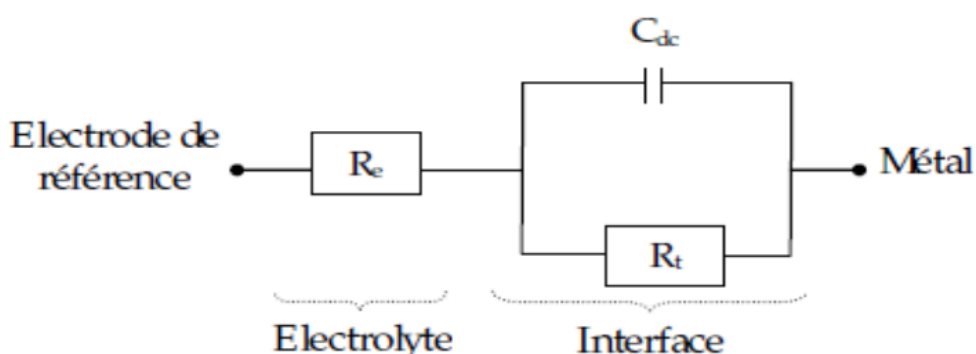


Figure 9 : Le circuit équivalent

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; Ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface. Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure (10).

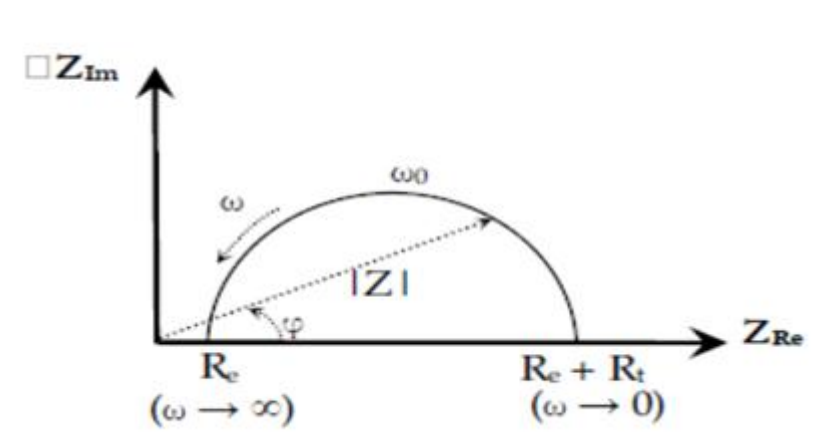


Figure 10 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle

La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t} \dots\dots\dots (Eq.18)$$

Avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit. [20-23]

V. Méthode d'analyse chimique

V.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'identification de composés organiques par spectroscopie dans l'infrarouge moyen, et par conséquent l'analyse qualitative, est une technique qui voit son application dans la corrosion de plus en plus. Son utilisation réside dans sa simplicité et d'un autre côté, dans les informations obtenues sur les liaisons entre les molécules organiques de la molécule et la surface du métal, la procédure d'identification des composants nécessite deux étapes.

Détermination de la nature des groupements fonctionnels d'après l'examen du domaine de fréquence des groupements fonctionnels.

Ensuite, l'examen du domaine des empreintes digitales par comparaison avec le spectre de composés purs qui contiennent les groupements fonctionnels identifiés dans la première étape. [24]

A. Principe

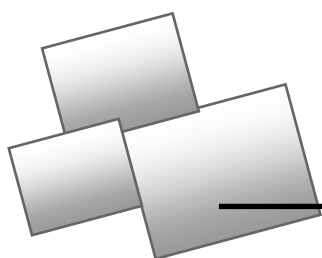
Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infra -rouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [24]

V.2. Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopie (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

A. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.



CHAPITRE :

3

Procédures expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes expérimentales électrochimiques et d'analyse utilisé dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. [25]

II. Matériaux ; milieux d'étude

II.1. Matériaux

Le matériau étudié est un acier XC38 présentant une teneur en carbone faible, leurs applications s'étendent des bâtiments, boîtes de conserves alimentaires, Leur composition en pourcentage massique est indiquée dans les Tableau (II).

Tableau II : Compositions chimique de l'acier XC38 étudié. [26]

Compositions	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>
Massique(%)	0.32- 0.39	0.035≥	0.5-0.8	0.035≥	0.4(max)	Balance

II.1.1. Préparation des électrodes

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif au carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, et séchés à l'aide d'un sèche-cheveux avant utilisation.

• Électrode de travail

Les échantillons utilisés comme électrodes de travail *Figure (11)* doivent être soigneusement préparés avec une surface active connue. La procédure de préparation des électrodes est décrite ci-dessous :

➤ Découpez et soudage des échantillons

Leur pourcentage de carbone détermine également leur degré de soudabilité. Ainsi, au-delà de 0,40% de carbone, les environs de la soudure ont tendance à tremper : cela fragilise la soudure qui peut ne pas tenir sous certaines sollicitations. Plus la teneur en carbone est élevée, plus l'acier est difficile à souder



Figure 11 : A) Photo de Tronçonneuse, B) photo de l'échantillons d'aciers

➤ Enrobage de l'échantillon :



Figure 12 : Photo C) et photo D) et E) différentes étapes d'enrobage de l'échantillon

➤ Polissage de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (180.400.800.1200) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, et enfin un séchage avec un séchoir électrique *Figure (13)*.



Figure 13 : Photo de Polisseuse

A. Électrode de référence

L'électrode de référence *Figure (14-A)* utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), dans cette électrode, le mercure est au contact du chlorure mercurieux, Hg_2Cl_2 (calomel) en présence de chlorure de potassium (KCl). Le potentiel de cette électrode en milieu KCl saturé à 25°C.

B. Contre électrode

L'électrode auxiliaire est en platine *Figure (14-B)*, permettant le passage et la mesure du courant ; elle est aussi reliée au potentiostat.

C. Électrode de travail

L'électrode de travail sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique *Figure (14-C)*.

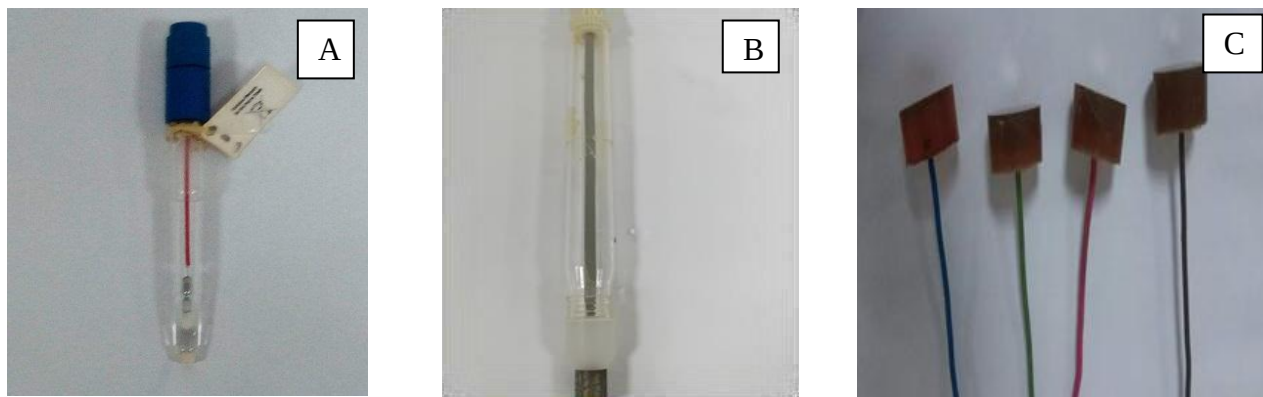


Figure 14 : photo A : électrode de référence / photo B : Contre électrode/photo C : électrode de travail

III. Analyse de surface

Pour l'analyse MEB, nous avons soigneusement préparé deux échantillons en acier XC38 après polissage mécanique avec du papier abrasif, Puis les deux échantillons sont immergés dans le milieu étudié. Que ça soit dans HCl 1M ou la concentration optimum de molécule pendant 24 heures.

III.1. Molécule organique testée

Les dérivés hétérocycliques du tétrazole sont mieux connus, des propriétés, cette famille de composés organiques a des hétéroatomes d'azote et de soufre dans leur structure moléculaire ainsi qu'un cycle tétrazole avec des groupements benzéniques qui peuvent créer des propriétés d'inhibition en milieu acide et peuvent être fortement adsorbés sur la surface. Ces composés sont considérés comme des inhibiteurs de corrosion verts car ils ont une toxicité plus faible avec une solubilité élevée dans des environnements acides par rapport aux autres familles de composés organiques. Les objectifs du présent travail sont de synthétiser et d'examiner les propriétés inhibitrices d'un

nouveau composé hétérocyclique tétrazole contenant un groupe aryle comme substituant dans leur structure.

La molécule testée est le 4-TDA 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole ($C_9H_{11}N_5$) sous forme de poudre cristalline de masse molaire $M=189$ g/mol.



Figure 15 : Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux LPCM– Laghouat)

5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole

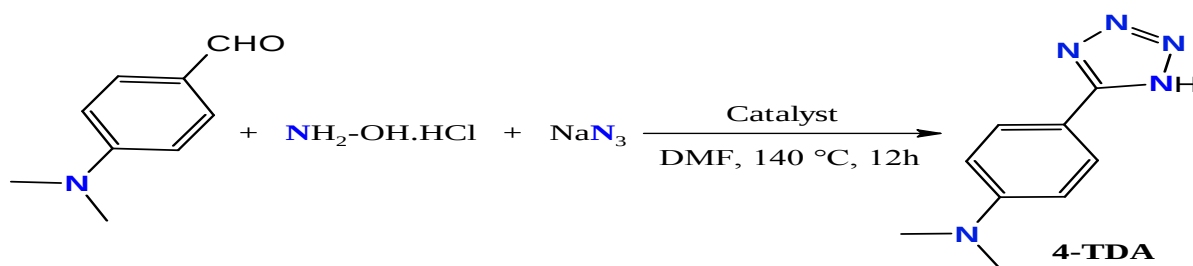


Figure 16 : Poudre de 4-TDA

La molécule est fournie par laboratoire de l'université Moulay Tahar, Saïda ; elles sont synthétisées pour la première fois. Nous les avons testés comme inhibiteur de corrosion sur l'acier XC38 ; afin de déterminer leur mécanisme d'adsorption sur la surface métallique, nous avons effectué l'analyse FTIR à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle 4200 Figure (16). Il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 0.85 cm^{-1} c'est-à-dire l'identification des fonctions chimique qui intervient directement dans le processus de l'inhibition.

A. Calcul les masses des produits utilisés

$$m = C \times V \times M \dots\dots\dots (Eq.19)$$

$$V=1\text{L}$$

$$C=10^{-3}\text{mol/l}$$

$$M(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5) = 189\text{ (g/mol)}$$

Masse de molécule :

$$m = 10^{-3} * 1 * 189$$

$$m = 0.189\text{ g}$$

B. Milieu d'étude

La solution corrosive est l'acide chlorhydrique HCl-1M préparée au laboratoire par un prélèvement de 83,5 ml de la solution commerciales d'acide chlorhydrique ($M = 36,46\text{ g/mol}$, Pureté 37% et $d=1,19$). Le volume ainsi prélevé est mis dans une fiole jaugée de contenance de 1 L, puis on l'a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, ainsi une solution 1 M d'acide chlorhydrique est obtenue.

La préparation de solutions stock molécule (4-TDA) a été obtenue en dissolvant (0,189 g de 4-TDA) à la concentration 10^{-3} dans 1000 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1 M.

L'homogénéisation de ce dernier est réalisée par agitation magnétique.

IV. Montage et appareillage électrochimique

L'appareil que nous utilisons est un potentiostat de type SP-150 de la marque **Bio-logic**, pour tracer les courbes, ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail (XC38), donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et le contre électrode, associé avec un micro-ordinateur et piloter par le logiciel (EC-LAB).



Figure 17 : Potentiostat SP-150 et Cellule électrochimique

Au laboratoire, un appareil qui trace des courbes tension-intensité a été utilisé qui est un ensemble avec trois électrodes, à savoir : ER, CE et ET.

Entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une tension U est appliquée par un potentiomètre de type VOLTALAB 201 Figure (18), dispositif qui permet de maintenir la valeur de la tension entre les électrodes indépendamment du phénomène d'électrolyse.



Figure 18 : Photo de potentiostat VOLTALAB 201 et Cellule électrochimique

V. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en milieu corrosif HCl 1M et les propriétés de molécule (4-TDA), deux types de méthodes ont été retenus :

V.1. La méthode gravimétrique

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des molécules étudiées.

Nous avons préparé des échantillons pour une expérience de perte de masse comme suit :

Découpez des échantillons

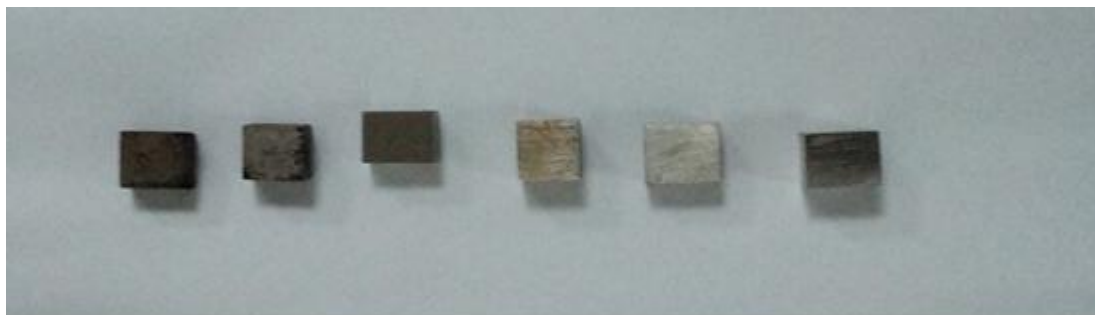


Figure 19 : Photo des échantillons de l'acier XC38

Presse à pastiller



Figure -20-1- : Photo de Perceuse **Figure -20-2-** : Photo d'échantillons après le trou

Les échantillons ont été placés dans des flacons contenant différentes concentrations de 4-TDA dissous dans une solution de 1 mole de HCl.

Les concentrations de composés 4-TDA : $10^{-5}(M)$; $5 \cdot 10^{-5}(M)$; $10^{-4}(M)$; $5 \cdot 10^{-4}(M)$; $10^{-3}(M)$.

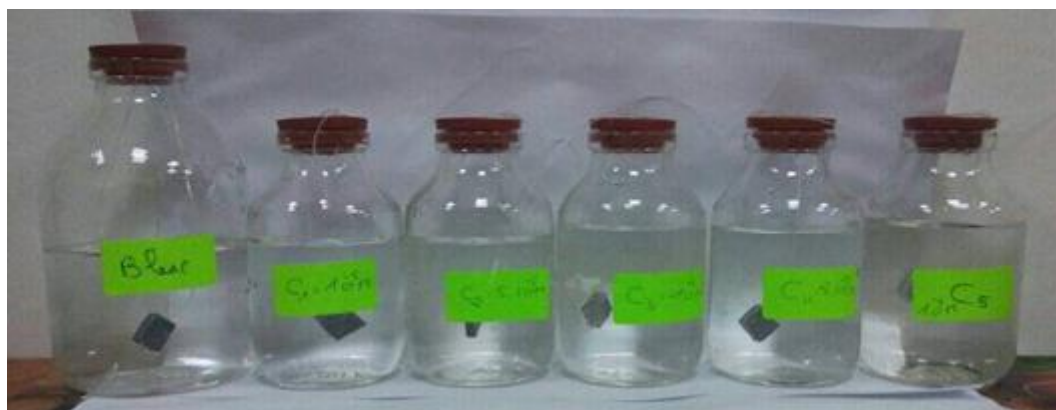


Figure 21 : Photo des flacons d'échantillon à différente concentration de 4-TDA

V.2. Techniques électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex thermostatée et à double paroi, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Une électrode de platine comme électrode auxiliaire
- Une électrode au calomel saturé comme électrode de référence.
- L'acier XC38 comme électrode de travail.

Cette dernière se présente sous la forme d'un carré de section plane (surface active étudiée égale à 1 cm^2) et est disposée face à l'électrode auxiliaire.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type Voltalab PGP 201, piloté par le logiciel VoltaMaster 4.

Les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal/solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -800 à -200 mV /ECS avec une vitesse de balayage égale à 60 mV/ min . Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 20 minutes.

Notons enfin qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.

V.3. Impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 min d'immersion en milieu acide chlorhydrique HCl 1M à la température d'étude désirée.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 5 mV , à des fréquences comprises entre 100 KHz à 100 mHz , avec 10 points par décade.

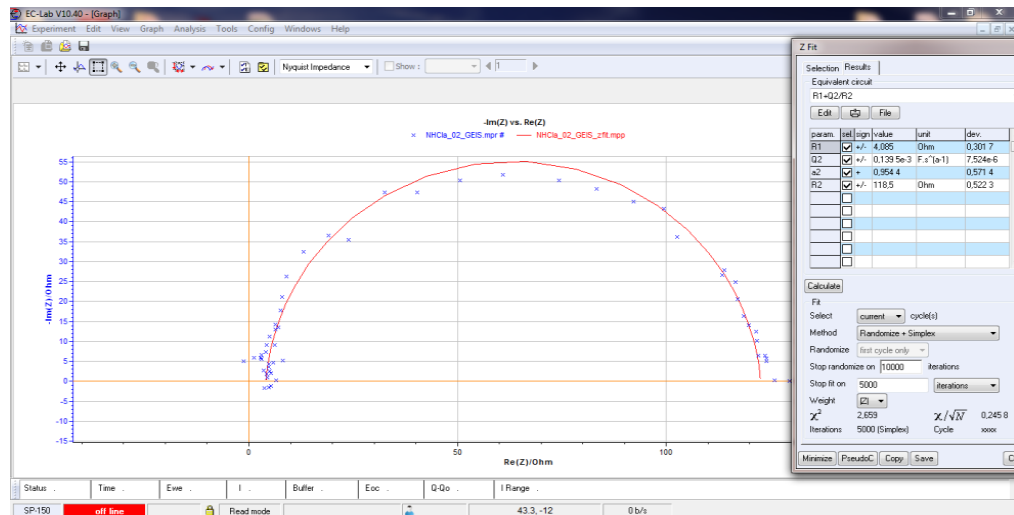


Figure 22 : Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge)

Le circuit électrique équivalent (CEE) Figure (23) permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances. Il est utilisé pour modéliser l'interface électrode/électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_s , la résistance de transfert de charge R_t , la capacité Qdl de l'élément à phase constante (CPE) et n le coefficient d'aplatissement sont déterminés par ajustement, à l'aide du logiciel Ec-lab, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le (CEE).

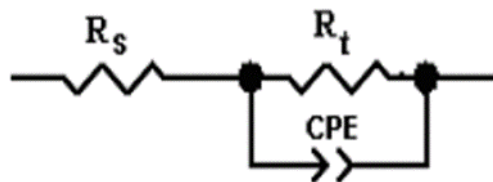
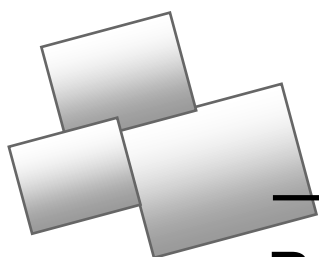


Figure 23 : Circuit équivalent compatible avec les données

Les résultats de cette modélisation montrent que le (CEE) proposé modélise parfaitement l'interface acier XC38 /milieu acide HCl 1M puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées sur les spectres observés.



CHAPITRE :

4

Résultats et discussions

I. Introduction

De nombreux travaux ont été réalisés dans notre laboratoire d'électrochimie sur la résistance à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu ambiant acides avec des composés organiques [27-28]. La plupart des composés étudiés ont montré une excellente efficacité inhibitrice contre corrosion de l'acier.

C'est dans cette optique, que nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du tétrazole (4-TDA), on peut dire que c'est notre première expérience au laboratoire, sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans HCl 1M.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé différentes techniques (gravimétrique et électrochimiques et analyses des surfaces). Dans ce chapitre plusieurs points ont été traités :

- Étude gravimétrique.
- Comportement électrochimique pour l'acier XC38 en milieu HCl 1M.
- Effet de l'effet de la concentration de la molécule 4-TDA sur l'acier XC38.
- Effet de température sur l'acier XC38.
- Isothermes d'adsorption.
- Analyses de surface par la FTIR et MEB.

II. Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de masse sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [1]. Les surfaces des échantillons d'acier utilisés sont :

Tableau III : représente les surfaces des échantillons

Surfaces(cm ²)	3.00	3,26	3.46	3.56	3.52	3.63
----------------------------	------	------	------	------	------	------

Ces échantillons sont immergés dans HCl 1 M, sans et avec addition de différentes concentrations en molécule 4-TDA. Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée différents temps d'immersion à la température ambiante.

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation (Èq.20) ci-dessous est la moyenne des essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$\eta(\%) = \left[\frac{w - w_i}{w} \right] \times 100 \dots \dots \dots (\text{Èq.20})$$

Où w et w_i sont les valeurs de la perte de poids de l'acier XC38 après immersion à différente concentration.

II.1. Effet de la concentration de molécule

Le tableau suivant donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage d'efficacité inhibitrice, calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du 4-TDA en milieu chlorhydrique molaire, pendant une durée d'immersion de 24 heures.

Nous remarquons, d'après ce tableau, que le 4-TDA possède des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans ce milieu, ainsi une efficacité inhibitrice maximal de presque 85%.est atteinte à la concentration de 1 mM .

Tableau IV : Variations de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations du 4-TDA.

C(μM)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	EI(%)
0	0.25	0
10	0.12	52.49
50	0.10	60.25
100	0.09	67.56
500	0.05	84.47
1000	0.04	84.93

Les figures (24 ; 25) suivantes représentent respectivement les variations de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du 4-TDA.

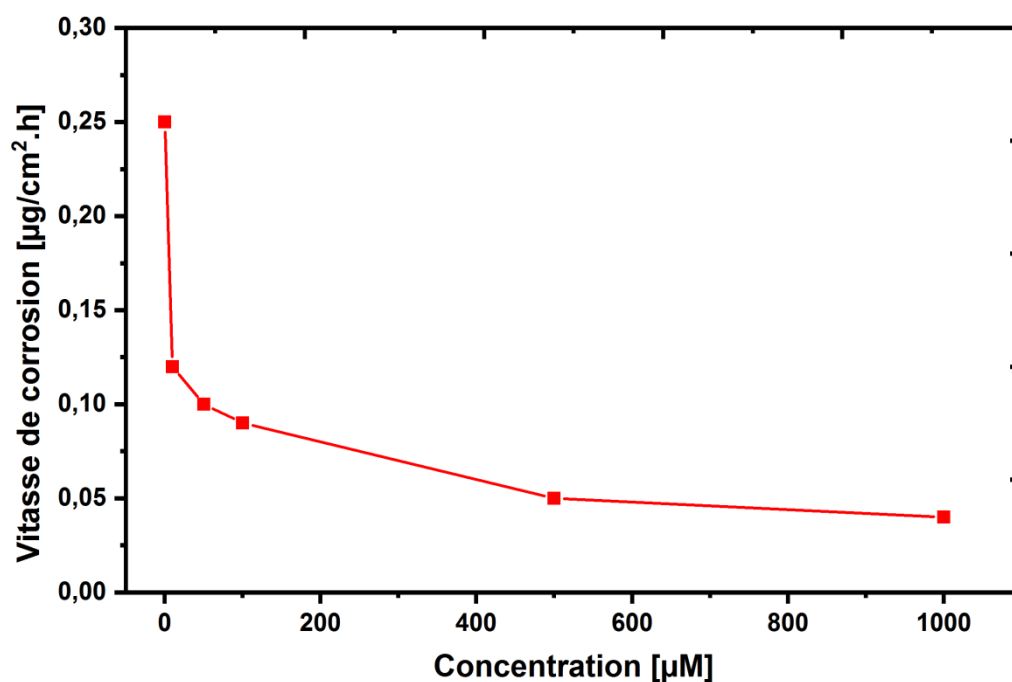


Figure 24 : Variations de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration du 4-TDA.

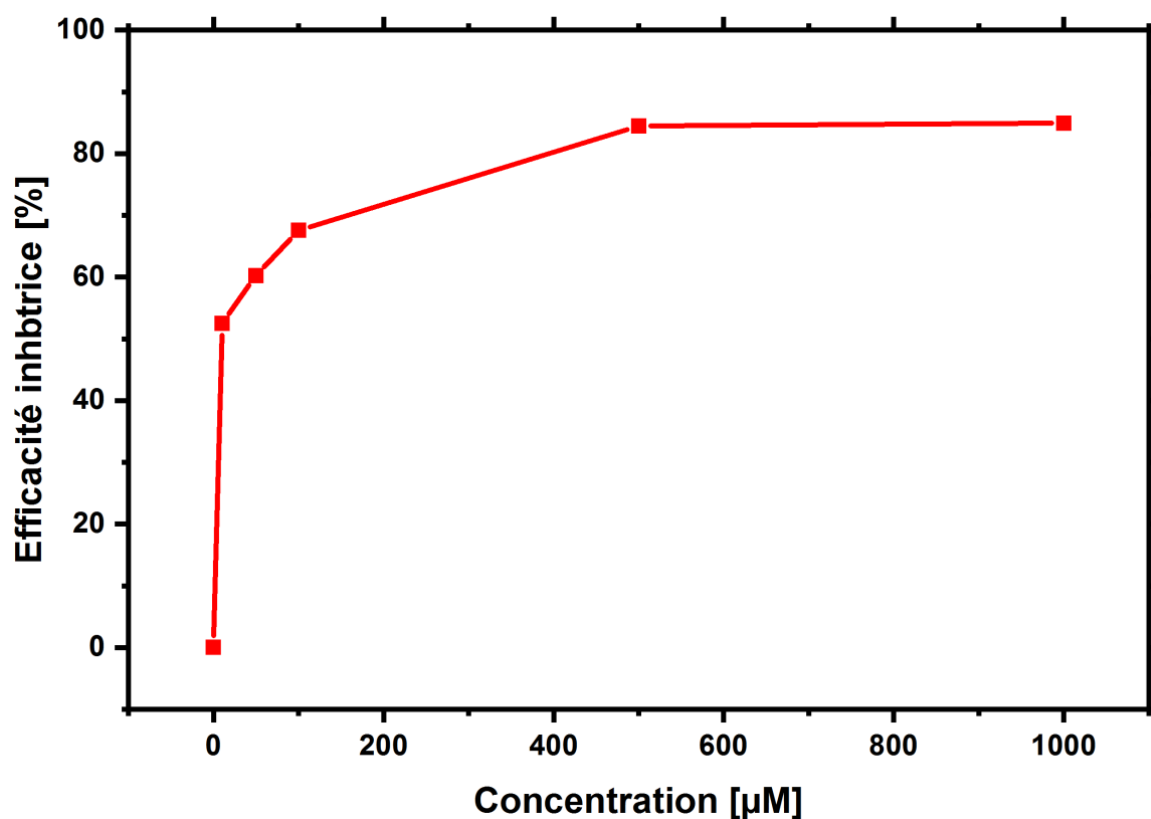


Figure 25 : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du 4-TDA.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en 4-TDA, et atteint une valeur maximale de 85% à 10^{-3} M figure (24) et (25).

III. Etude du comportement électrochimique pour l'acier XC38 en milieu HCl 1M

III.1. Potentiel à circuit ouvert

La Figure (26) représente l'évolution du potentiel libre de l'acier XC38. Il est clair que les aciers étudiés, le potentiel libre tend vers des valeurs électropositives et se stabilise après 3 min à la valeur de $-434 \text{ mV} / \text{ECS}$ pour l'acier XC38.

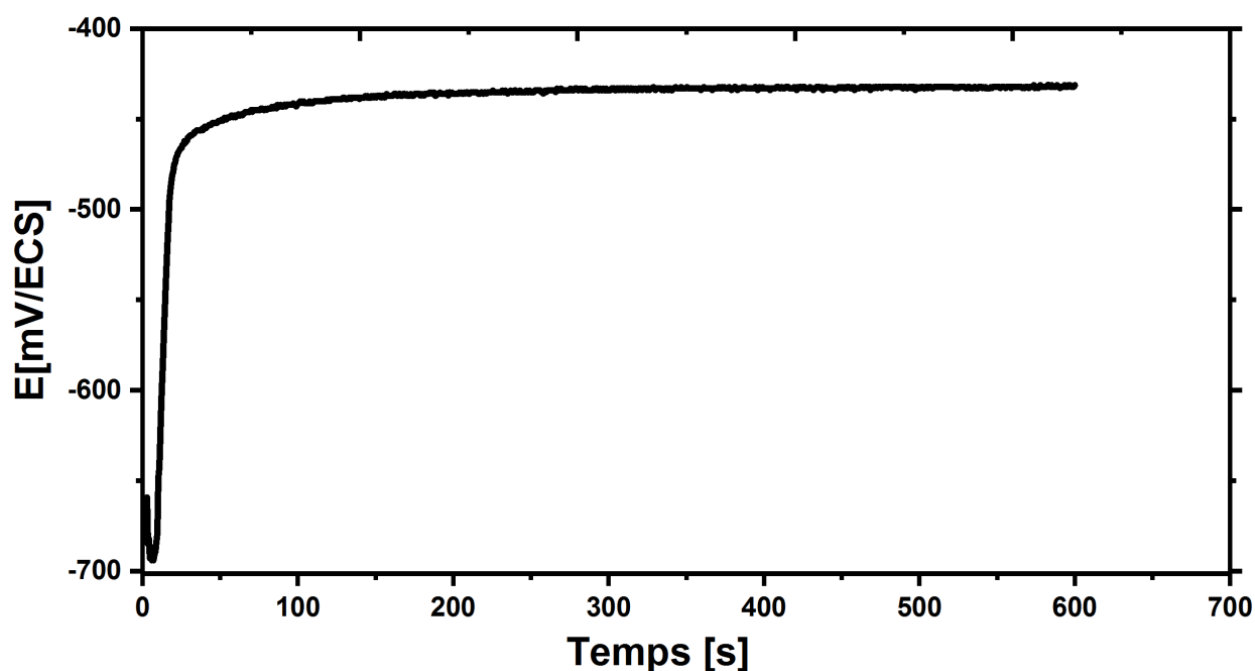


Figure 26 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'acier XC-38 dans un milieu HCl 1M

Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à une passivation du métal par une couche protectrice en contact de l'électrolyte.

III.2. Tracé de courbe de Tafel

Les courbes de polarisation cathodique et anodique des aciers XC38 en milieu HCl 1M à 30°C est présentée dans la Figure (27).

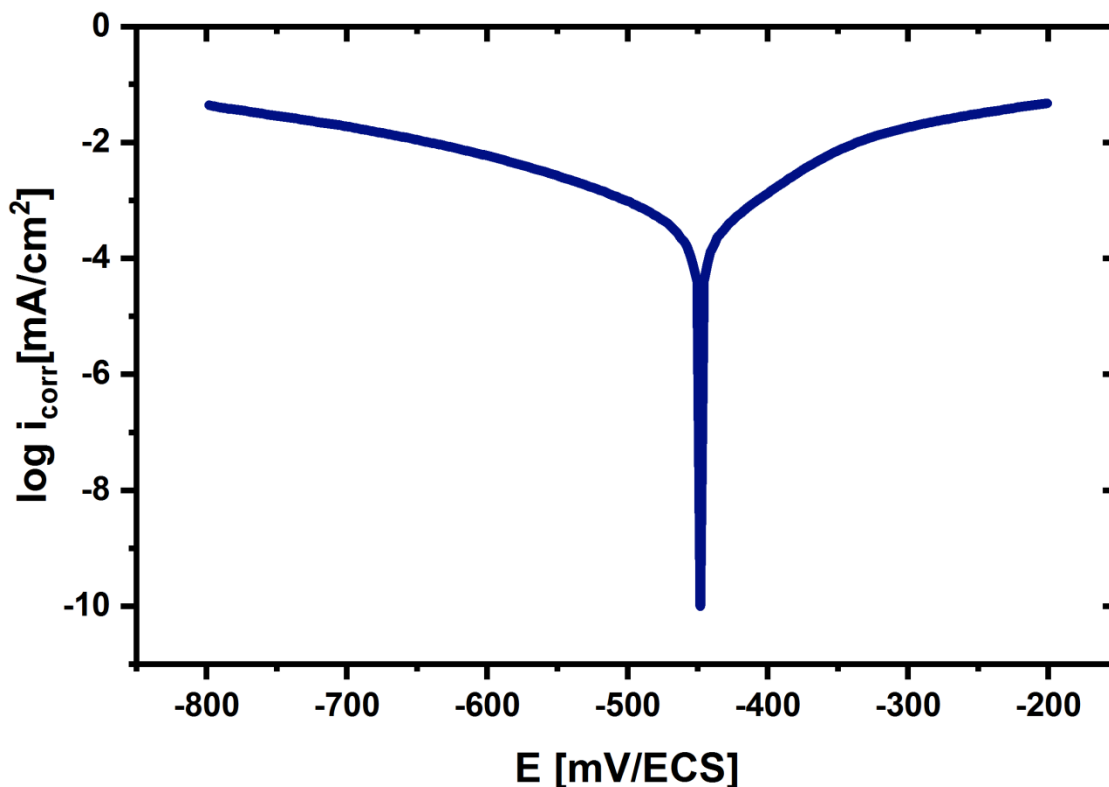
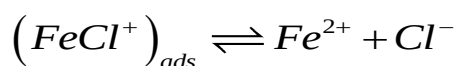
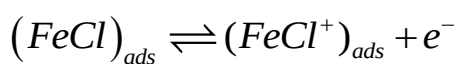
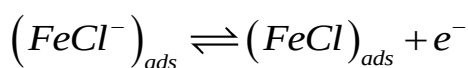
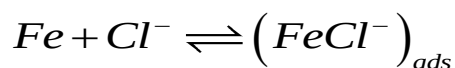
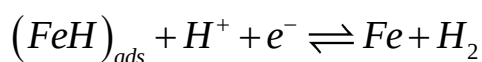
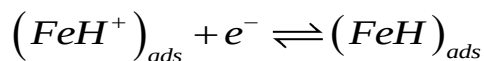
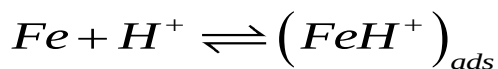


Figure 27 : Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ d'acier XC38 dans HCl 1M

L'allure générale des courbes obtenues permet de distinguer deux domaines :
 Domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel de [-450 à -200] mV/ECS montre un accroissement continu du courant en fonction du potentiel correspondant à une oxydation progressive du fer, élément de base d'aciers XC38 selon schéma réactionnel suivant : [29]



Le domaine cathodique s'étend dans un intervalle de [-800 à -450] mV/ECS, qui est observable vers les potentiels les plus électronégatifs, représente la réduction d'un oxydant de la solution. [29]



Le Tableau (V) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), et la densité de courant de corrosion qui a été déterminée par extrapolation des droites anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log i - E$) au potentiel (E_{corr}).

Tableau V : Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation

	$E_{corr}(\text{mV/ECS})$	$i_{corr}(\mu\text{A/cm}^2)$	$\beta_a(\text{mV/dec})$	$\beta_c(\text{mV/dec})$	$R_p(\Omega/\text{cm}^2)$
Acier XC38	-456	958	123	-192	52.7

III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance obtenus sont tracés après 30 min d'immersion au potentiel d'abandon.

Les diagrammes de Nyquist, mesurés, sont représentés dans la Figure (28).

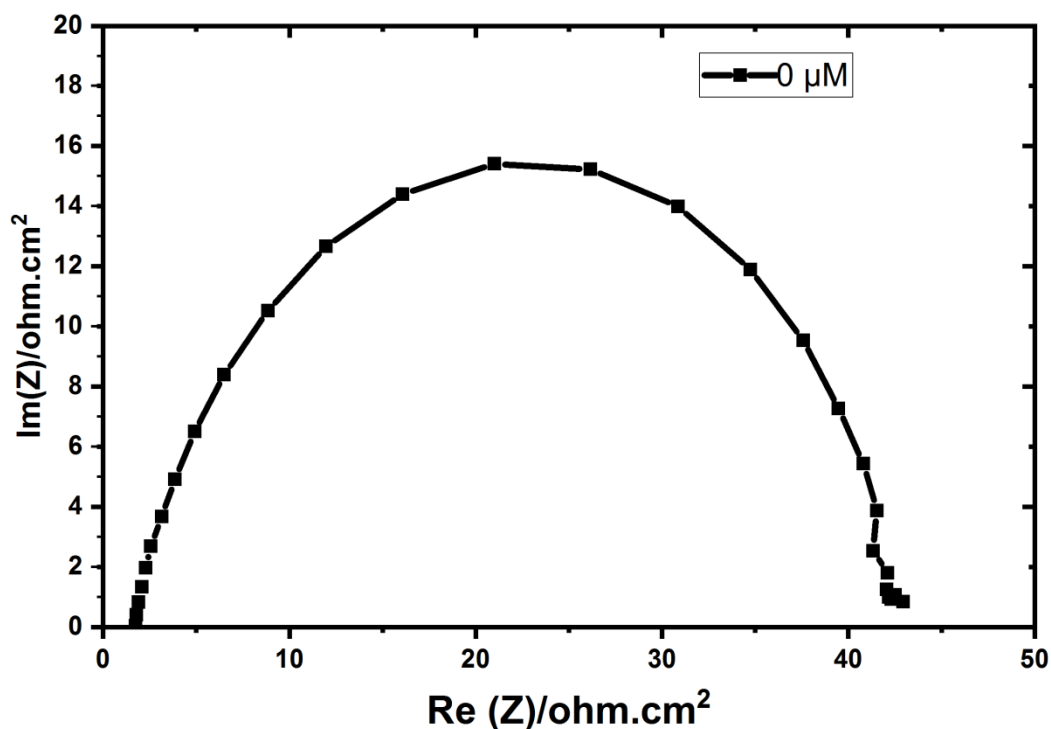


Figure 28 : Diagramme de Nyquist d'acier XC38 dans HCl 1M

Le diagramme de Nyquist se compose d'une seule boucle capacitive située dans le domaine des hautes et moyennes fréquences, cette dernière est attribuée au phénomène de transfert de charge pur. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau (VI).

Tableau VI : Paramètre électrochimique déduits de diagramme d'impédance.

	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$Q_{dl}(\mu F/cm^2)$	n
Acier XC38	1.7	40.8	365	0.84

IV. Effet de température sur l'acier XC38

La température est un facteur capable de changer les propriétés vis-à-vis de la corrosion d'un matériau dans un milieu agressif donné. Elle a une influence sur l'interaction métal-inhibiteur.

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques, a été étudiée par plusieurs chercheurs [30], la liste des articles cités n'est pas exhaustive. Lors du décapage et détartrage à température élevée et pour se débarrasser des produits de corrosion sur les équipements métalliques, les inhibiteurs sont employés pour contrecarrer les attaques acides.

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques étudiés (4-TDA), nous avons effectué une étude à différentes températures (30°C, 40°C, 50°C et 60°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

IV.1. Tracé des courbes de Tafel

Les courbes de polarisation obtenues avec augmentation régulière de la température dans un milieu HCl 1M sont illustrées par la *Figure (29)*. Les valeurs des paramètres électrochimiques calculés à partir de ces courbes sont données dans le Tableau (VII).

Tableau VII : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier XC38 a différentes températures

T(°C)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω/cm ²)
30	-461	0.63	125	-209	81.8
40	-487	1.07	148	-194	55.2
50	-496	2.54	200	-255	31.2
60	-490	3.52	213	-263	23.8

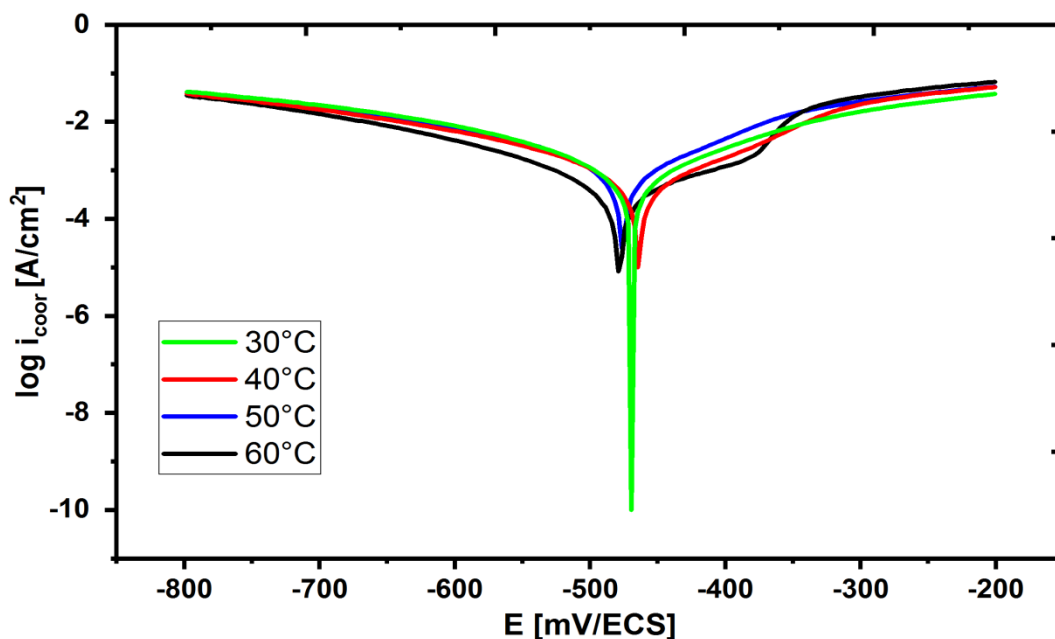


Figure 29 : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures

Une première analyse de ces courbes Figure (29) et l'analyse des valeurs paramètres caractéristiques relevés ces courbes Tableau (VII) montre que :

- L'augmentation de potentiel de corrosion de la température jusqu'à 60°C, et un déplacement vers les potentiels cathodiques est constaté.
- L'évolution des densités de corrosion dans la solution corrosive HCl 1M présente une croissance régulièrement et rapide de 630 à 3520 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ lorsque la température augmente de 30 à 60 °C, cela confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans cette étude nous avons tracé les diagrammes d'impédance de l'acier XC38 dans représentation de Nyquist en absence des inhibiteurs dans l'intervalle de température de 30°C à 60°C sont présentés dans la Figure (30).

Les paramètres calculés à partir du circuit électrique équivalent modélisant les spectres obtenus sont présentés dans le Tableau (VIII).

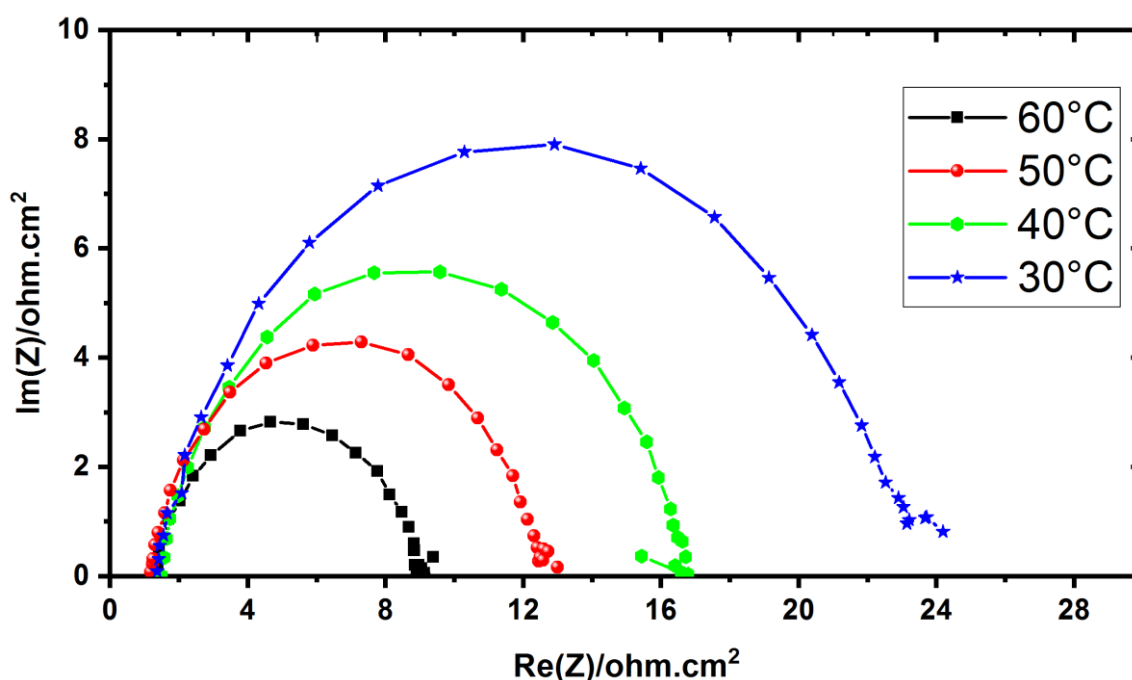


Figure 30 : Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures

Cette figure (30) représente l'étude de l'influence de la température sur le comportement de l'acier XC38, cette augmentation régulière de la température provoque une diminution de la taille des boucles capacitive qui sont des demi-cercles aplatis, ainsi une diminution de la résistance de transfert de charge qui s'accompagne d'une augmentation de la capacité. Ceci confirme que la température a un effet remarquable sur la cinétique générale du processus de corrosion. Les valeurs de n obtenues sont voisines de l'unité Tableau (VIII) ce qui indique que la surface du métal présente une bonne rugosité.

Tableau VIII : Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 a différentes températures

$T (^{\circ}C)$	$R_s (\Omega. cm^2)$	$R_{ct} (\Omega. cm^2)$	$Q (\mu F/cm^2)$	n
30	1,3	21,1	441	0,84
40	1,1	14.9	536	0,85
50	1.0	11.09	591	0,85
60	1,3	07,6	477	0,88

V. Grandeur thermodynamique

V.1. Détermination de l'énergie d'activation

Dans cette étude nous permet de déterminer les énergies d'activation du processus de dissolution du métal.

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de droite d'Arrhenius qui relie la densité de courant de corrosion à la température ; Selon la loi d'Arrhenius la relation [31] s'écrit comme suit :

$$I_{corr} = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (Eq.21)$$

Donc :

$$\ln I_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (Eq.22)$$

Le tracé de la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en fonction de l'inverse de la température absolue *Figure (31)* afin de calculer E_a .

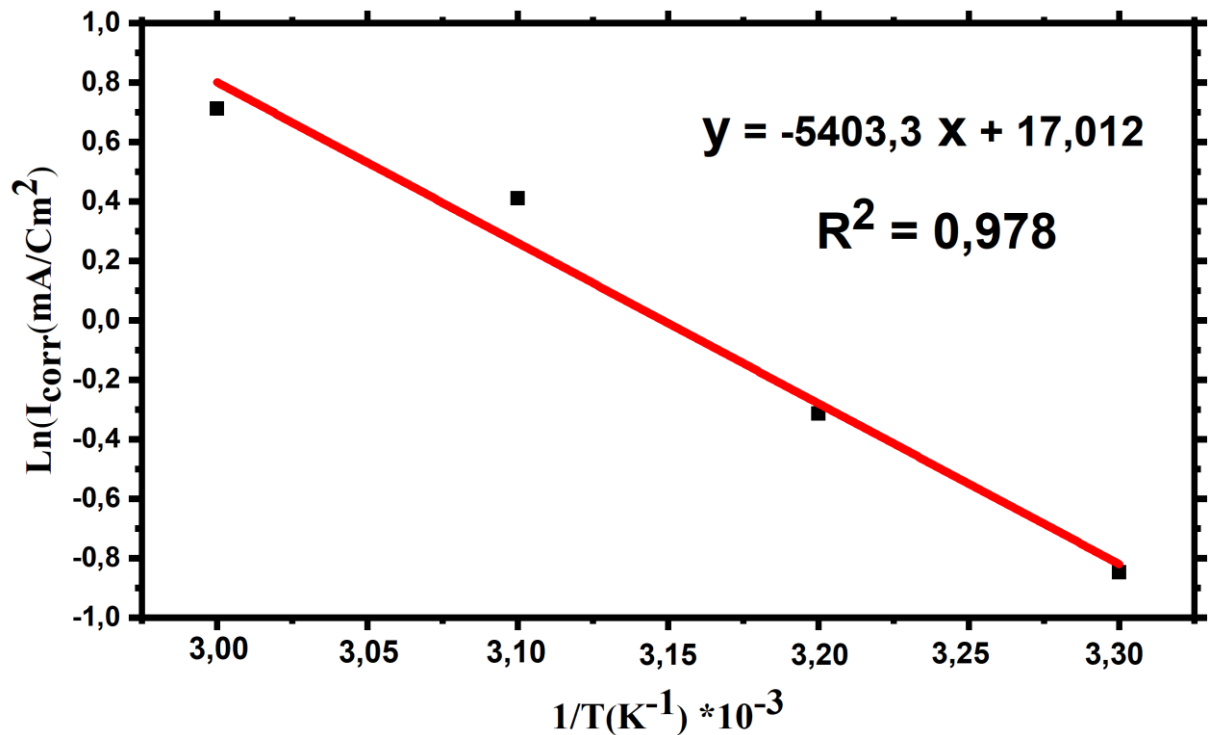


Figure 31 : Droite d'Arrhenius de l'acier XC38 pour HCl 1M

Cette courbe montre que la variation $\ln(i_{corr}) = f(1/T)$ est linéaire et suit la loi d'Arrhenius, le facteur de corrélation avoisine l'unité. La valeur de l'énergie d'activation E_a .

V.2. Enthalpie et entropie d'activation

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être également obtenues en se servant de la formule alternative de l'équation de transition d'Arrhenius. [31]

La Figure (32) illustre la variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC 38 en milieu acide HCl 1M. La droite obtenue a une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à

$\ln(R/Nh) + (\Delta S_a^\circ/R)$ Grâce à cette droite, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a°

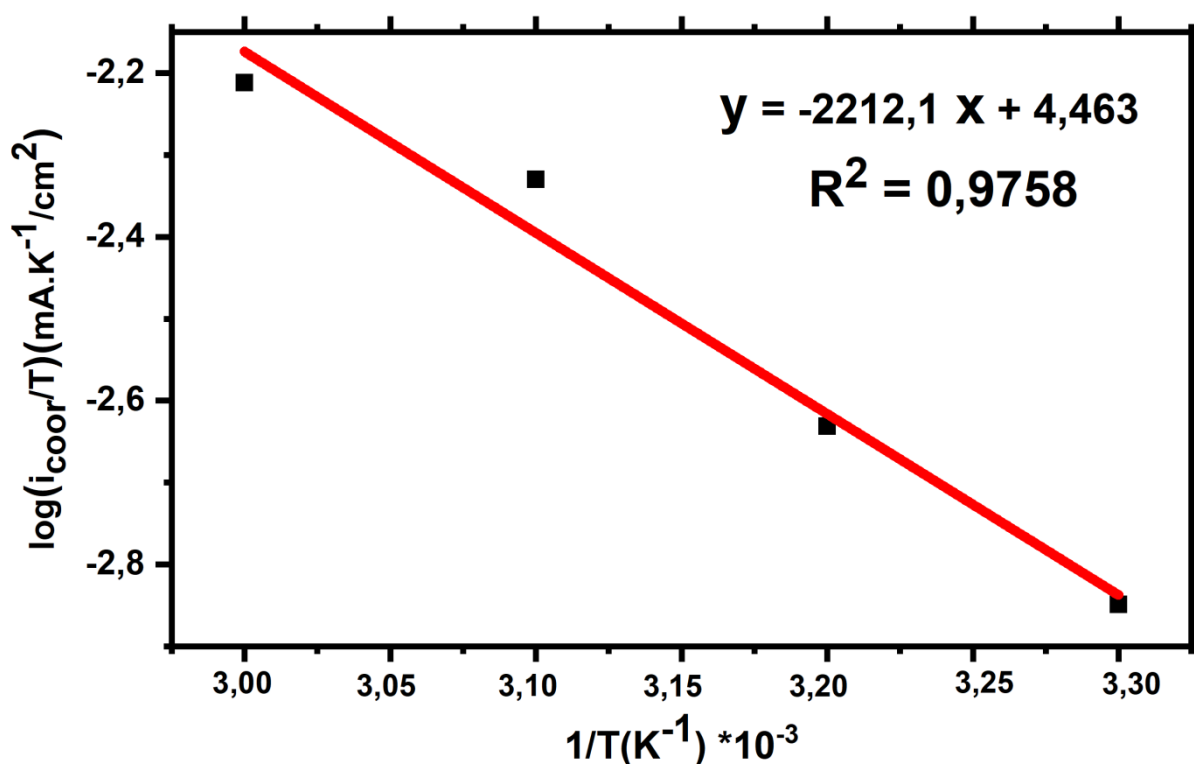


Figure 32 : Variation de $\log(i_{corr}/T)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'acier XC38 dans HCl 1M

Tableau IX : Paramètres thermodynamiques de l'acier XC 38 dans HCl 1M

	$E_a^{\circ}(KJ/mol)$	$\Delta H_a^{\circ}(KJ/mol)$	$\Delta S_a^{\circ}(J/mol.K)$
HCl	44.9	18.38	-160.38

VI. Effet de la concentration de la molécule 4-TDA sur l'acier XC38

VI.1. Tracé de courbe de Tafel

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique.

Les courbes intensité-potentiel de l'acier XC38 dans des solutions de HCl 1M à différentes concentrations en 4-TDA sont présentées dans la figure (33).

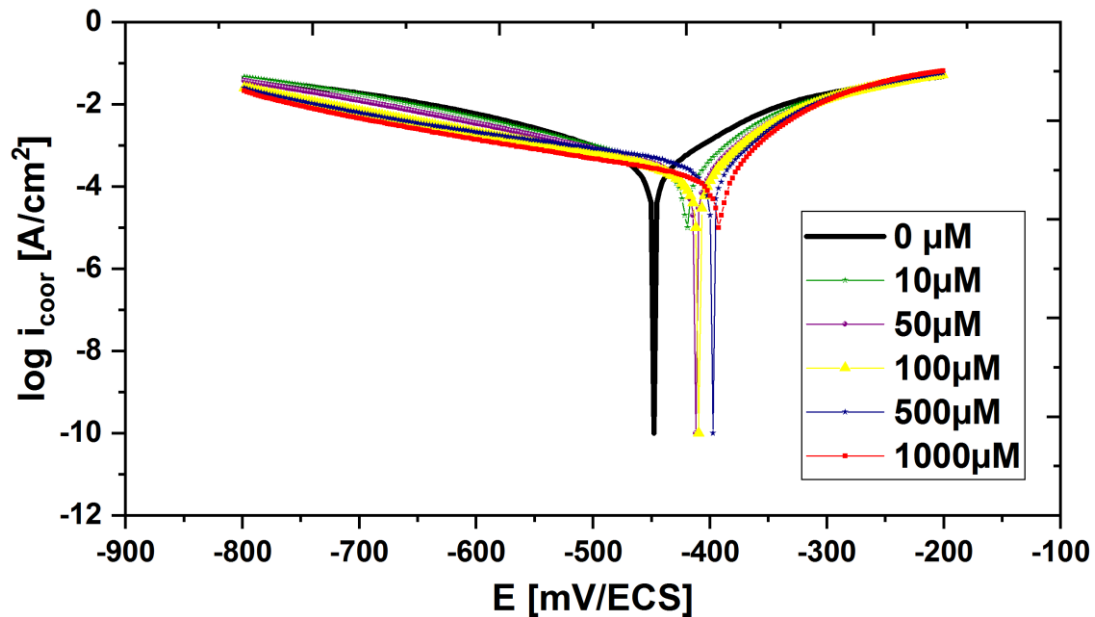


Figure 33 : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-TDA

Le tableau suivant regroupe les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , R_p , β_a et β_c) obtenus à partir de droites de Tafel et des mesures de la résistance de polarisation pour l'électrode en acier XC38 dans une solution de HCl 1M à différentes concentrations en 4-TDA, on utilise l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inhb}}{i_{corr}^0} \times 100 \dots \dots \dots (Eq.23)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr}^{inhb} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de la molécule 4-TDA à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau X : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes concentrations en 4-TDA.

$C (\mu M)$	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/déc)	β_c (mV/déc)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$EI(\%)$
10	-428	71	-144	290	69,72
50	-421	69	-163	250	73,90
100	-419	67	-193	210	78.07
500	-411	61	-192	180	81,21
1000	-403	60	-218	160	83,29

Nous remarquons d'après la figure (33) et le tableau (X) qu'en présence de l'inhibiteur :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont légèrement déplacées vers les valeurs anodiques. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur 4-TDA.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques (β_c) varient dans l'intervalle -144 mV/décade à -218 mV/décade, ce qui nous permet de supposer que ces valeurs restent relativement constantes en présence de l'inhibiteur.
- La densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue lorsque la concentration de la molécule 4-TDA augmente. C'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion.
- La pente de droite de Tafel anodique est modifiée, d'où, la molécule 4-TDA peut être classée comme un inhibiteur anodique mixte en milieu acide. [32] Ainsi que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeur plus noble
- L'efficacité inhibitrice atteint approximativement 83% à 1000 μM .

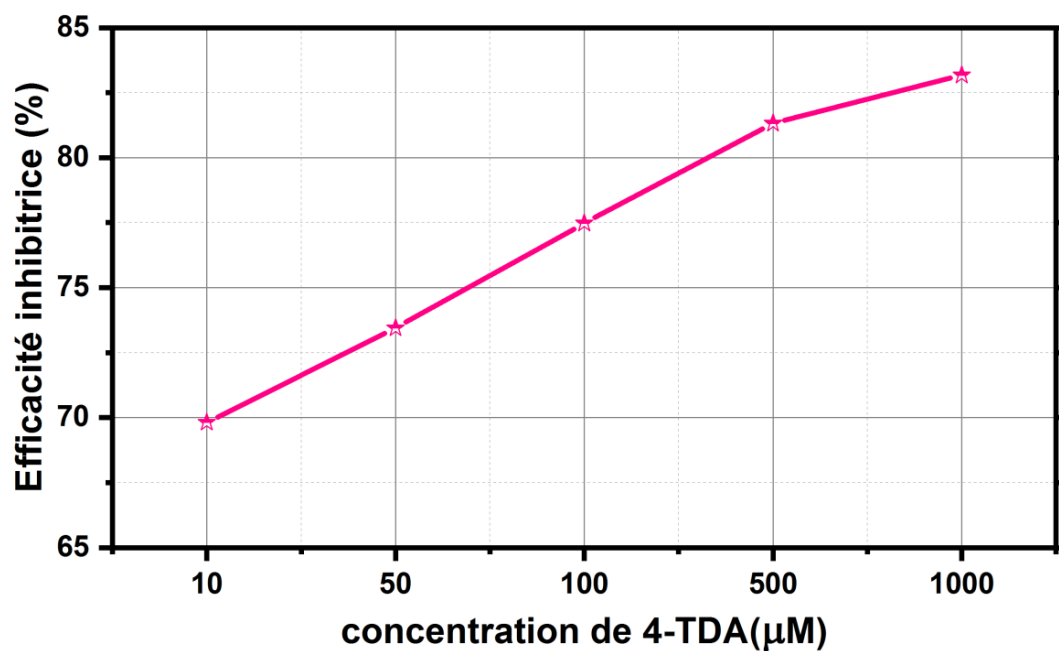


Figure 34 : Variation de l'efficacité inhibitrice du 4-TDA en fonction de sa concentration sur l'acier XC38 dans un milieu de HCl 1M

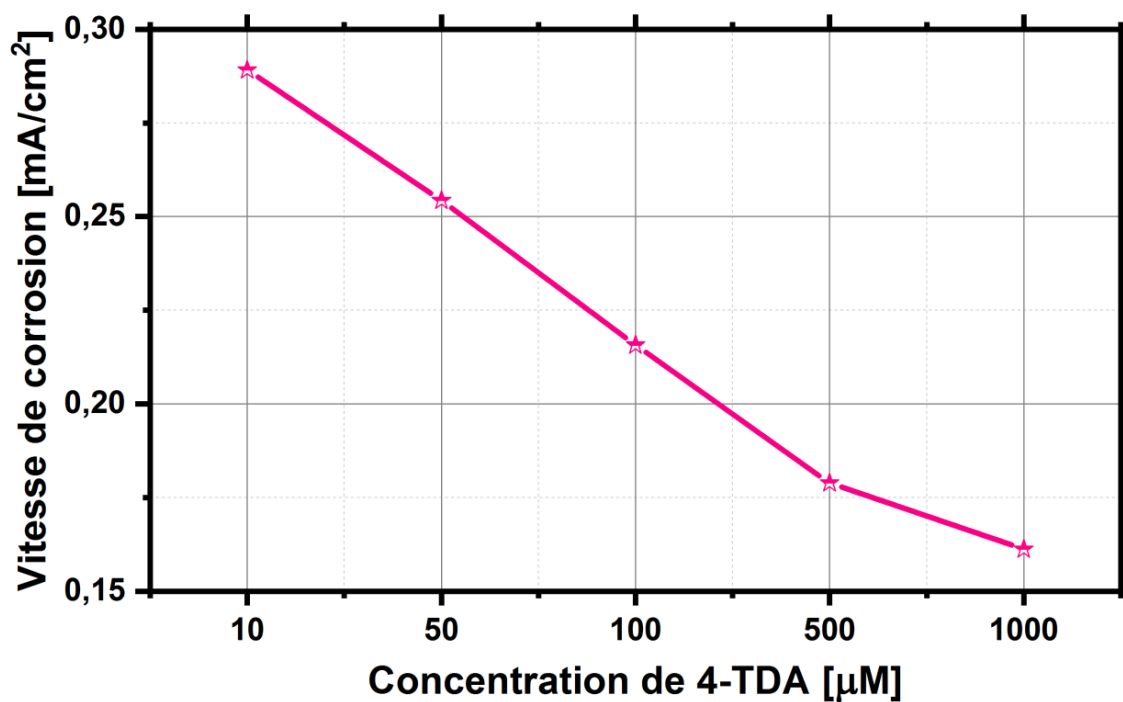


Figure 35 : Variation de vitesse de corrosion du 4-TDA en fonction de sa concentration sur l'acier XC38 dans un milieu de HCl 1M

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en 4-TDA, et atteint une valeur maximale de 83% à 10^{-3} M figure (34 ; 35).

VI.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure (36) présente le diagramme de Nyquist de l'acier XC38 obtenu en absence et en présence de la molécule 4-TDA à différentes concentrations après l'immersion de 30 min à 300 K. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le Tableau (XI).

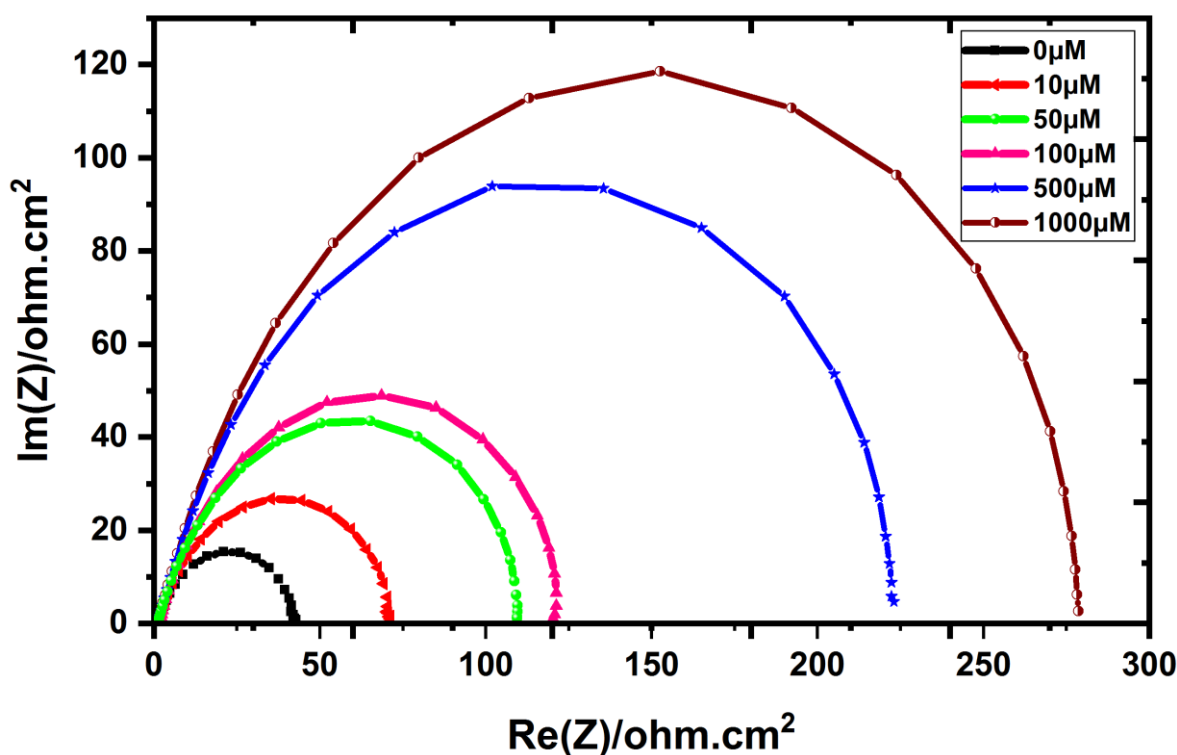


Figure 36 : Courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 dans HCl 1M a différentes Concentrations de la molécule 4-TDA

Nous remarquons de la *Figure (36)* que lorsque la molécule 4-TDA est ajoutée à la solution de HCl 1M, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de sa concentration. Ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges. A partir de ces

diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance R_{ct} et de la capacité Q_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice de la molécule 4-TDA.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier XC38 est déterminée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \dots \dots \dots (Eq.24)$$

Où R_{ct}^{inh} et R_s^0 sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier XC38 à différente concentration de la molécule 4-TDA.

Tableau XI : Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de l'acier XC38 en présence de la molécule 4-TDA à différentes concentrations

$C (\mu M)$	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	$Q (\mu F/cm^2)$	n	$EI (\%)$
0	1,7	40,8	365	0,84	/
10	1,6	71,4	350	0,80	42,85
50	1,3	112,6	326	0,81	63,76
100	1,7	126,5	299	0,82	67,74
500	1,4	239,9	214	0,82	83,00
1000	1,4	291,6	192	0,82	86,01

D'après la Figure (36) et le Tableau (XI), nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Nous constatons une augmentation de la taille de la boucle capacitive avec la concentration de la molécule 4-TDA. [33]
- La résistance de transfert de charges augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît. [34] Ce résultat traduit l'influence des molécules adsorbées sur le processus à l'interface acier/milieu acide.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité diminue et l'efficacité inhibitrice atteint la valeur de 86%.
- La diminution de Q_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode, conduisant à une protection contre la corrosion, apportée par les molécules absorbées sur la surface de l'électrode par les interactions entre les paires électroniques de l'hétéroatomes d'azote avec la surface de l'acier. [35]

VII. Effet de température sur la concentration optimum de molécule 4-TDA

VII.1. Tracé de courbe de Tafel

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC38 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M, obtenus en présence de molécule 4-TDA à leur concentration optimum a différentes températures citée ci-dessus sont illustrées par la Figure (37).

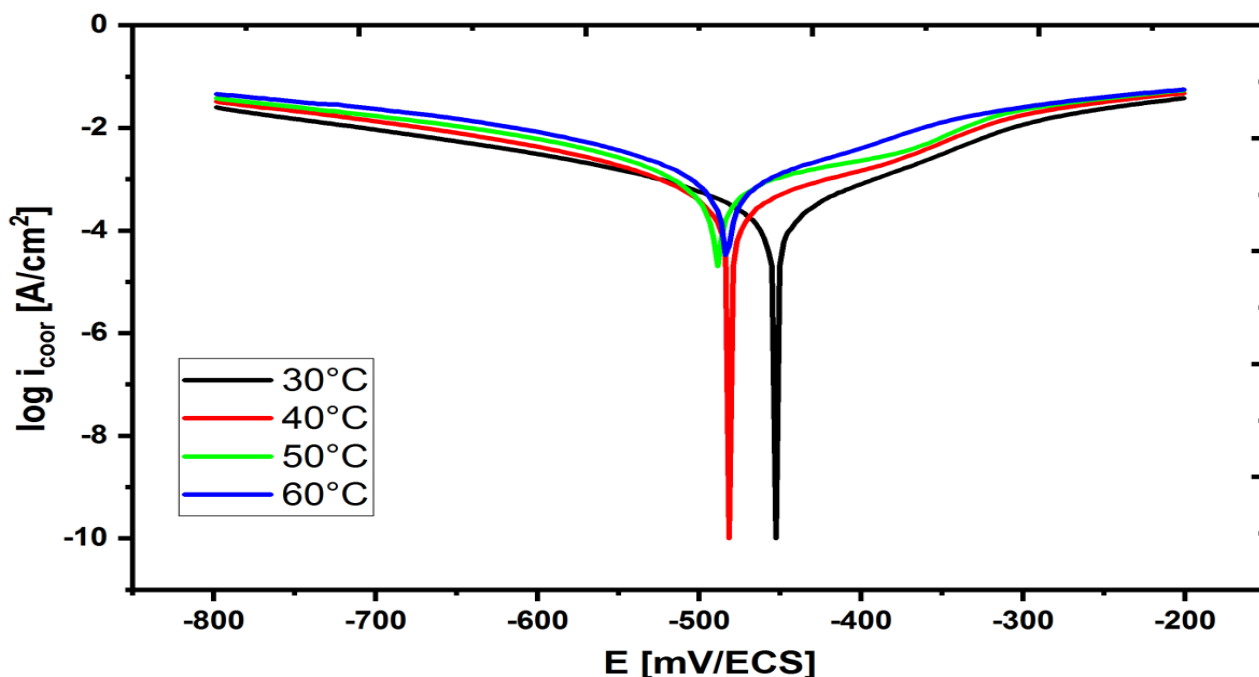


Figure 37 : Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures à la concentration optimum de la molécule(4-TDA)

Tableau XII : Paramètres caractéristique relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier XC38 à la concentration optimum 4- TDA à différentes températures

$T(^{\circ}\text{C})$	$E_{\text{corr}} (\text{mV/ECS})$	$i_{\text{corr}} (\text{mA/cm}^2)$	$\beta_a (\text{mV/dec})$	$\beta_c (\text{mV/dec})$	$EI (\%)$
30	-460.5	0.12	122	-210	80.95
40	-487.2	0.26	148	-196	75.70
50	-495.6	0.89	170	-109	64.96
60	-489.6	1.88	97	-80	46.59

A partir du Tableau XII et la Figure (37) on constate que :

L'évolution des densités de corrosion dans la concentration optimum de la molécule 4-TDA présente une croissance régulièrement et rapide de 118.6 jusque à $\mu\text{A/cm}^2$ lorsque la température augmente de 30 $^{\circ}\text{C}$ à 60 $^{\circ}\text{C}$, cela confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

VII.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist sont présentés les différentes températures en présence la molécule 4-TDA à concentration optimum dans la Figure (38).

Les paramètres calculés à partir du circuit électrique équivalent modélisant les spectres obtenus sont présentés dans le Tableau (XIII).

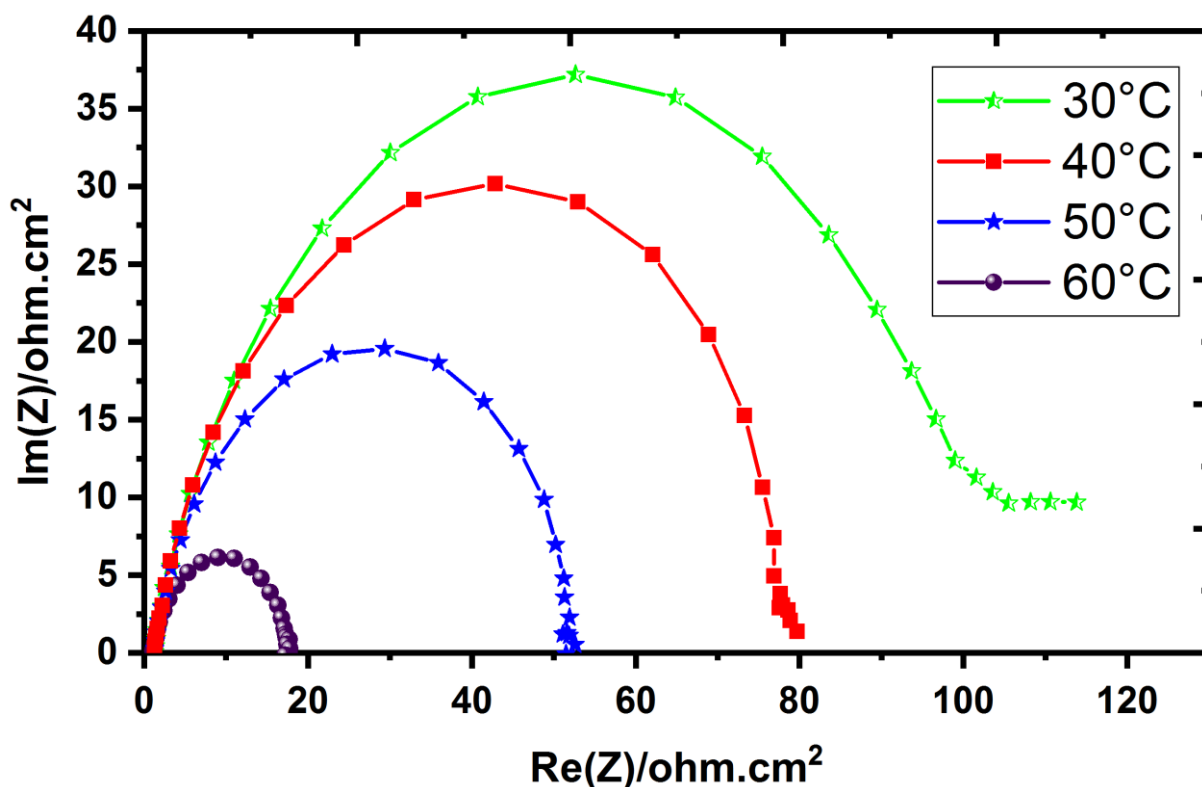


Figure 38 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC38 obtenu à différentes températures dans HCl 1(M) à concentration optimum de 4-TDA

- En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de la température induit des changements sur l'action des molécules. [36]

Tableau XIII : Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 dans HCl 1M à différentes températures à concentration optimum

$T (^{\circ}C)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$Q(\mu F/cm^2)$	n	$EI(\%)$
30	1,2	121.6	190	0,83	82.64
40	1,2	77,0	210	0,85	80.64
50	1,3	54.0	183	0,88	72.40
60	1,1	16,2	299	0,86	53.08

L'étude de l'influence de la température sur le comportement de l'acier doux a montré que l'augmentation de cette dernière provoque une augmentation régulière de la valeur de Q_{dl} s'accompagne à une diminution de R_{ct} . Ainsi une nette diminution est relevée lorsque la température augmente ; presque dix fois lorsque la température augmente de 30 à 60 °C. Ceci implique que la température a un effet remarquable sur la cinétique générale du processus de corrosion.

- Cette molécule 4-TDA reste efficace même à des températures plus élevées.

VIII. Grandeur thermodynamique

VIII.1. Energie d'activation (E_a)

Dans cette étude, l'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de droite d'Arrhenius qui relie la densité de courant de corrosion à la température ($E_{q.21}$) et ($E_{q.22}$)

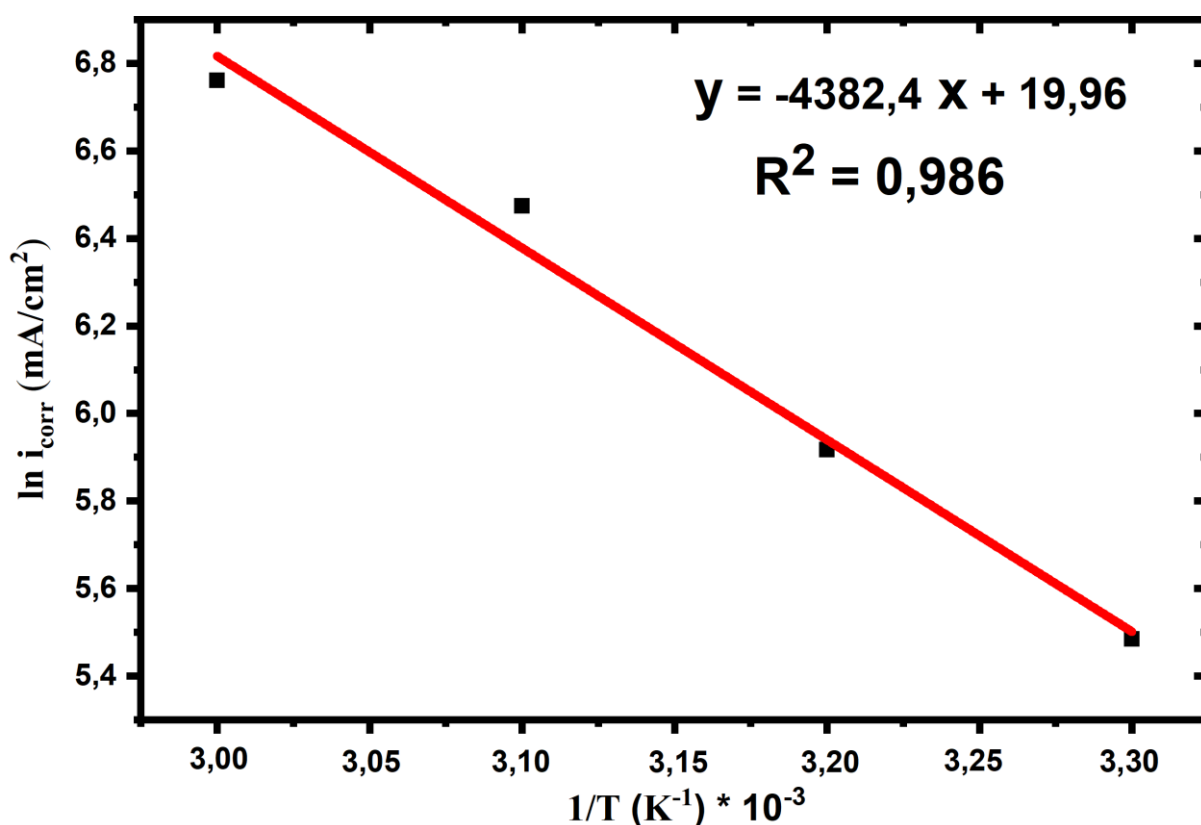


Figure 39 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier XC38 dans la concentration optimum de la molécule 4-TDA

Cette courbe montre que la variation $\ln(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$ est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhenius, le facteur de corrélation avoisine l'unité. Ce résultat nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a à partir de la pente ($-E_a/R$) Tableau (XIV).

VIII.2. Enthalpie et l'entropie d'activation ΔH°_a et ΔS°_a

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être également obtenues en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius

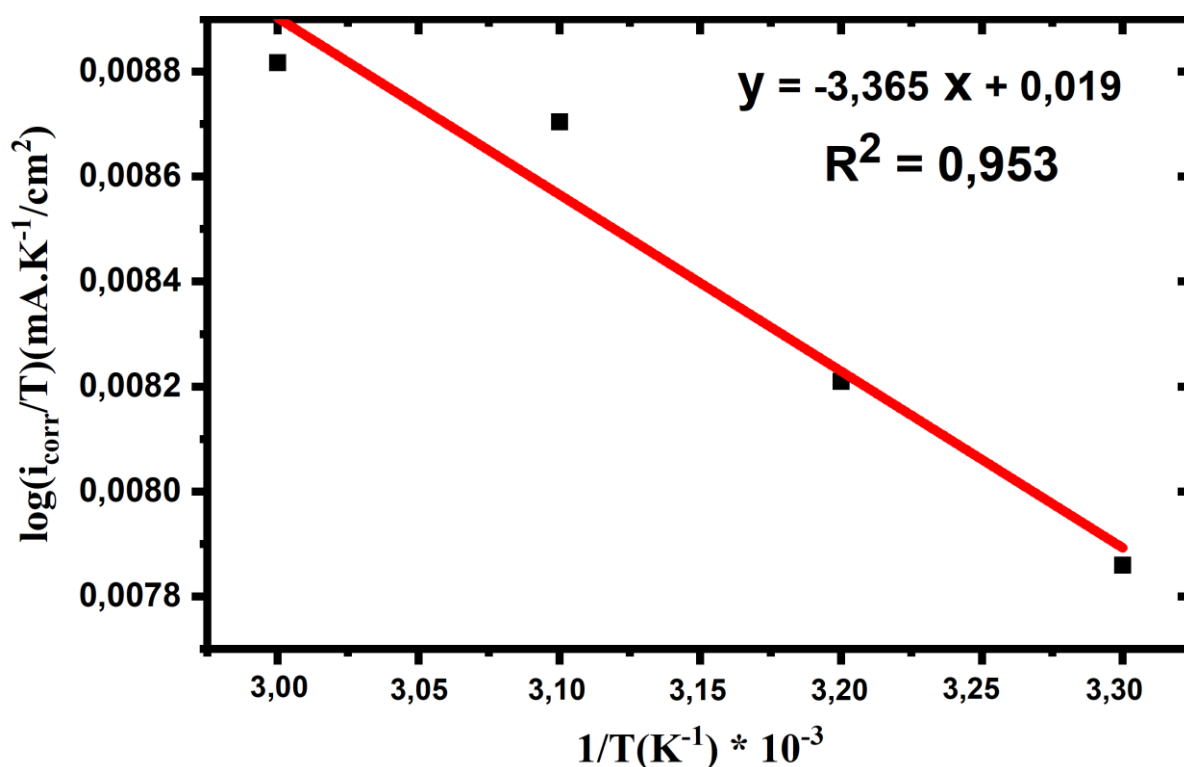


Figure 40 : Variation de $\log (I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans la concentration optimum de la molécule 4-TDA

La Figure (40) représenté la variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier XC38 dans la concentration optimum de molécule 4-TDA. La droite obtenue a une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln(R/Nh) + (\Delta S_a^\circ/R)$. Grâce à cette droite, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° Tableau (XIV).

Tableau XIV : Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38

	$E_a^\circ (KJ/mol)$	$\Delta H_a^\circ (KJ/mol)$	$\Delta S_a^\circ (J/mol.K)$
Concentration optimum	36.42	27.96	-197.29

IX. Isotherme d'adsorption

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ , est définie par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{avec}}{i_{sans}} \dots\dots\dots (Eq.25)$$

Où : i_{sans} et i_{avec} sont les densités de courant de l'acier, en absence et en présence d'inhibiteur respectivement. Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de la molécule 4-TDA, obtenue à partir des mesures de polarisation et d'impédance, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de ce composé. Ainsi, différentes isothermes telle que Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

IX.1. Isotherme d'adsorption de l'acier XC38

Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire dans tout le domaine de température étudié, car les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour les trois mesures de perte de masse Figure (41) et Tafel Figure (42) et d'impédance Figure (43), cela montre que l'adsorption de la molécule 4-TDA sur la surface de l'acier XC38 en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. [37]

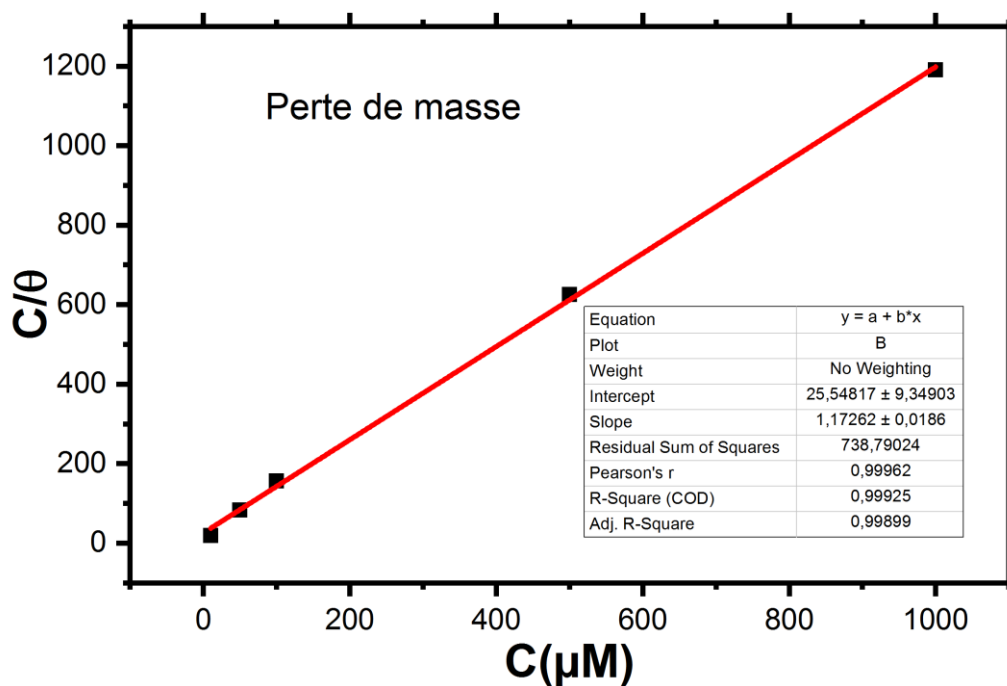


Figure 41 : Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode perte de masse

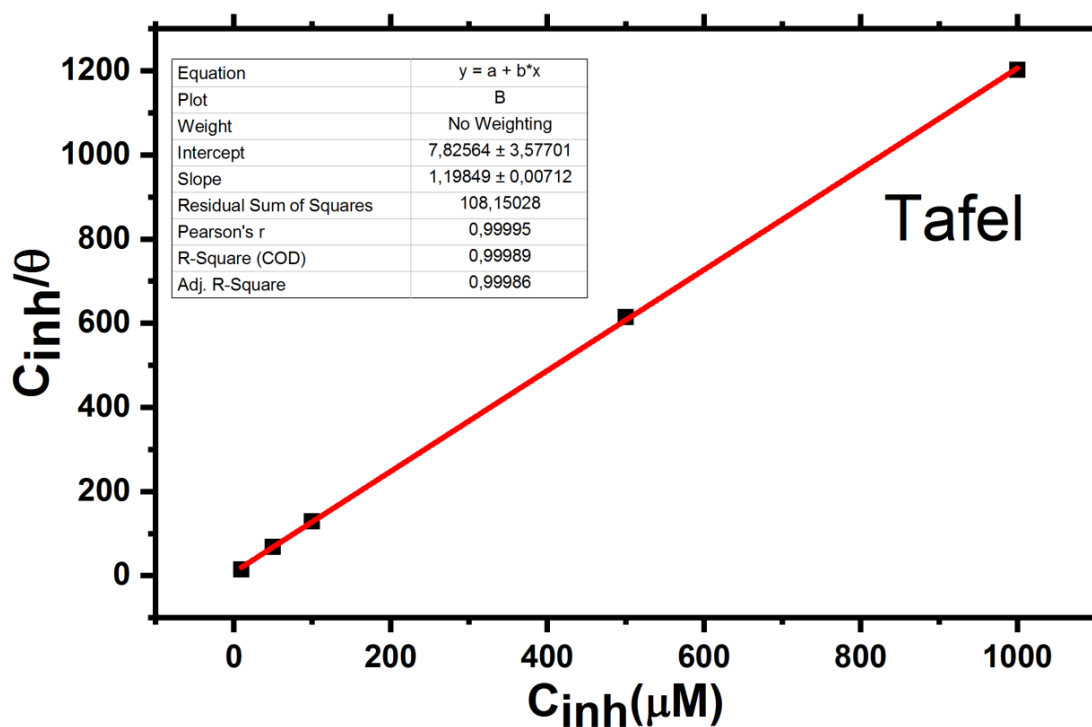


Figure 42 : Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode de polarisation

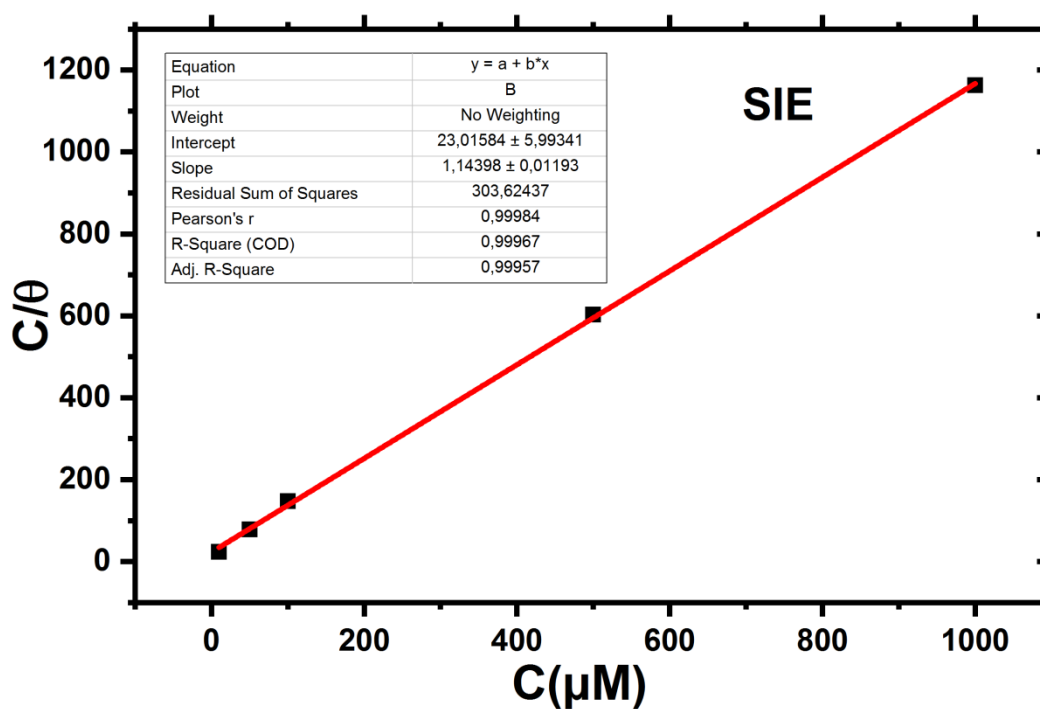


Figure 43 : Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule 4-TDA sur l'acier XC38 avec la méthode d'impédance électrochimique

IX.2. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit : [38]

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \dots \dots \dots (\text{Eq.26})$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots \dots \dots (\text{Eq.27})$$

Tableau XV : Paramètres thermodynamique d'adsorption de molécule 4-TDA sur l'acier XC38 dans HCl 1M

	Types d'isotherme	$K_{ds} (l/mol)$	$\Delta G_{ads}^{\circ} (KJ/mol)$
Perte de masse	Langmuir	$0.525 \cdot 10^5$	-31.367
polarisation	Langmuir	$0.494 \cdot 10^5$	-31.217
EIS	Langmuir	$0.615 \cdot 10^5$	-31.763

Ces modes d'adsorption sont souvent rencontrés dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide. [39] Les grandeurs thermodynamiques K et ΔG_{ads}° , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans le Tableau (XV). Les valeurs de ΔG_{ads}° ont été calculées à différente température par la relation suivante :

$$K' = \frac{1}{55.5} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \dots\dots\dots (Eq.28)$$

Où : la valeur de 55.5 correspond au nombre de moles d'eau par litre.

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads}° et les valeurs élevées de K' indiquent la spontanéité. La littérature propose que pour les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de $-20 (KJ/mol)$, ou inférieurs cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que si ces valeurs sont proches de $-40 (KJ/mol)$ ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). [40] Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées dans le Tableau (XIII) sont voisines de $-40 (KJ/mol)$ donc :

- La molécule 4-TDA est chimisorbées sur les surfaces métalliques.
- La molécule 4-TDA est adsorbée par des interactions électrostatiques entre leur molécule chargée et le métal chargé et (adsorption physique).

X. Identification de la molécule 4-TDA par l'analyse FTIR

Dans le but de confirmer le mode d'action de cette molécule, une analyse par FTIR (la plage 4000 – 400 cm^{-1}) a été réalisée sur les produits déposés sur la surface.

Ces produits déposés sont prélevés sur les échantillons : l'acier XC38 est immergé dans une solution de HCl contenant 1000 μM de 4-TDA, Les produits de corrosion formées à la surface de chaque électrode, sont soigneusement récupérés à l'aide d'une lamelle, obtenus sous forme d'une poudre puis pressée en pastilles en présence de KBr et rapidement analysées par FTIR.

Les spectres obtenus sont représentés Figure (44), conjointement aux spectres de molécule pure.

La comparaison entre les spectres des produits de corrosion et la molécule de 4-TDA nous a permis de savoir que la molécule est présente (Nous avons remarqué qu'il y a la plupart des liaisons et des fonctions dans les deux spectres soit la molécule pure ou le produit de corrosion ($\text{C}=\text{C}$; $\text{C}-\text{N}$; $\text{N}=\text{N}$), avec la déformation angulaire entre le cycle tétrazole et le phényle.

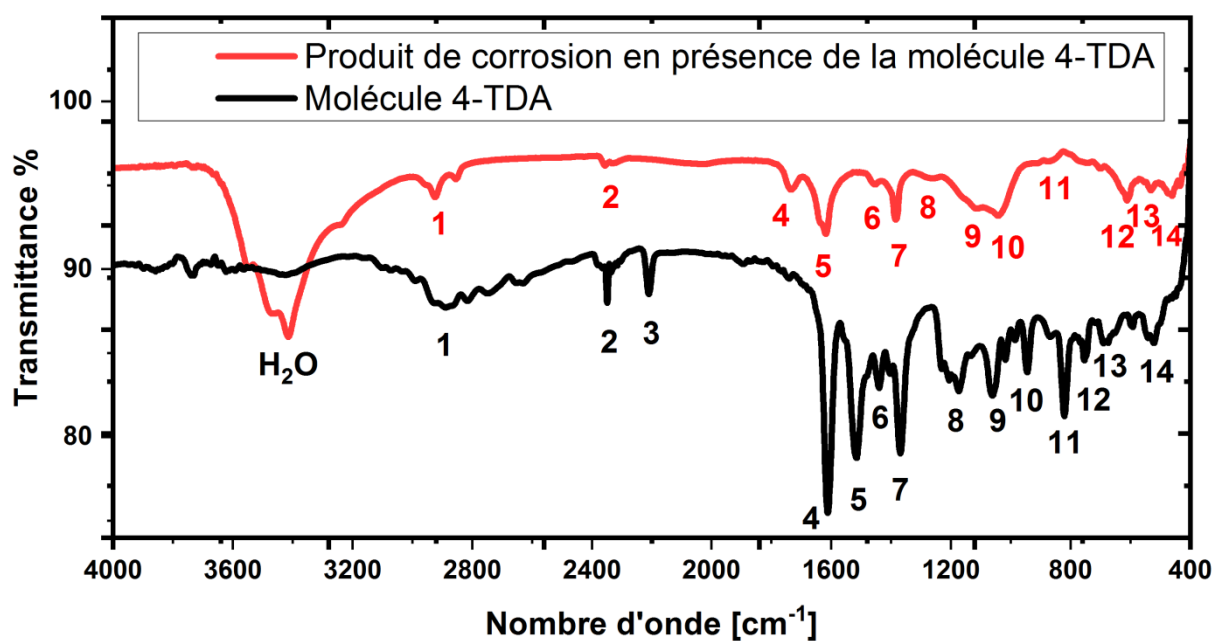


Figure 44 : Spectres FTIR de produits de corrosion, produit de corrosion gratté sur l'acier XC38 et de la molécule 4-TDA.

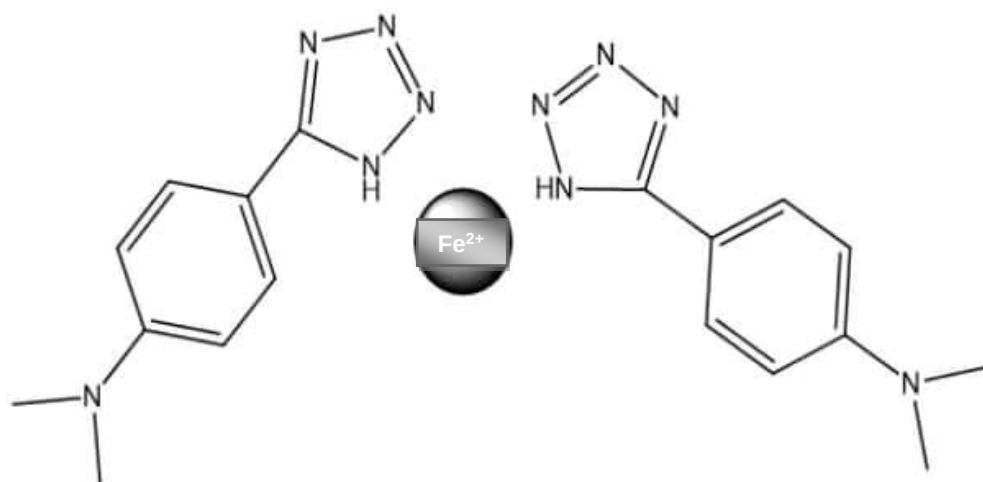


Figure 45 : Le module de liaison proposée Fe [entre le Fer et la molécule 4-TDA].

Tableau XVI : Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour la molécule 4-TDA

N° de pic	Position de la bande (cm^{-1})	Tentative d'attribution
1	[3000-2600]	C-H (Benzène)
2	[2355.38]	CO ₂
4	[1616]	C=C (Benzène)
6	[1442.29]	N-H
7	[1374.71]	N=N
8	[1171]	Cycle tétrazole
9	[1064.6]	N-H
10	[945]	
13	[680.94]	Cycle tétrazole

La plage entre 2500 et 1000 cm^{-1} est particulièrement intéressante pour nous.

Les bandes à 1171, 681, cm^{-1} sont dues à des combinaisons de vibrations d'étirement de liaison typiques pour les anneaux de tétrazole coordonnés.

La bande à 1616 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement de la liaison C=C des cycles phényle. L'absorption à 819 cm^{-1} est typique de la déformation de l'angle de liaison des cycles tétrazole de substitution dans le cycle phényle.

Après complexation, un décalage vers le haut de (3-4) cm^{-1} peut être observé dans le spectre de la tentative de complexation avec le fer (pic 4). La forte absorption à 1611 cm^{-1} est déplacée vers 1616 cm^{-1} .

La coordination de l'atome N du tétrazole avec le fer peut être observée grâce à de fortes constantes de force des liaisons voisines des cycles phényle.

XI. Analyse par MEB

Afin de pouvoir analyser l'état de surface par MEB, de l'acier en présence et en absence de la molécule 4-TDA à leur concentration optimum, des échantillons ont été immergés pendant 24h dans le milieu d'étude.

La Figure (46) présente les micrographies de la surface de l'acier XC38 immergé au milieu HCl 1M, on observe l'existence de deux zones, la première claire est dû à la présence de fer « ferrite » et la deuxième sombre est perlite. D'autre part, les micrographies (B) et (C) présentent clairement une morphologie spécifique, ce qui montre le phénomène de corrosion de type généralisée de la surface de notre échantillon de l'acier XC38.

Les micrographies (D), (E) et (F) de la Figure (47) présentent l'état de surface en présence de l'inhibiteur 4-TDA ; ces micrographies indiquent clairement, une amélioration de l'aspect de la surface ; comparativement aux micrographies A, B, et C. Ce qui confirme la présence d'un film protecteur à la surface métallique de l'acier XC38.

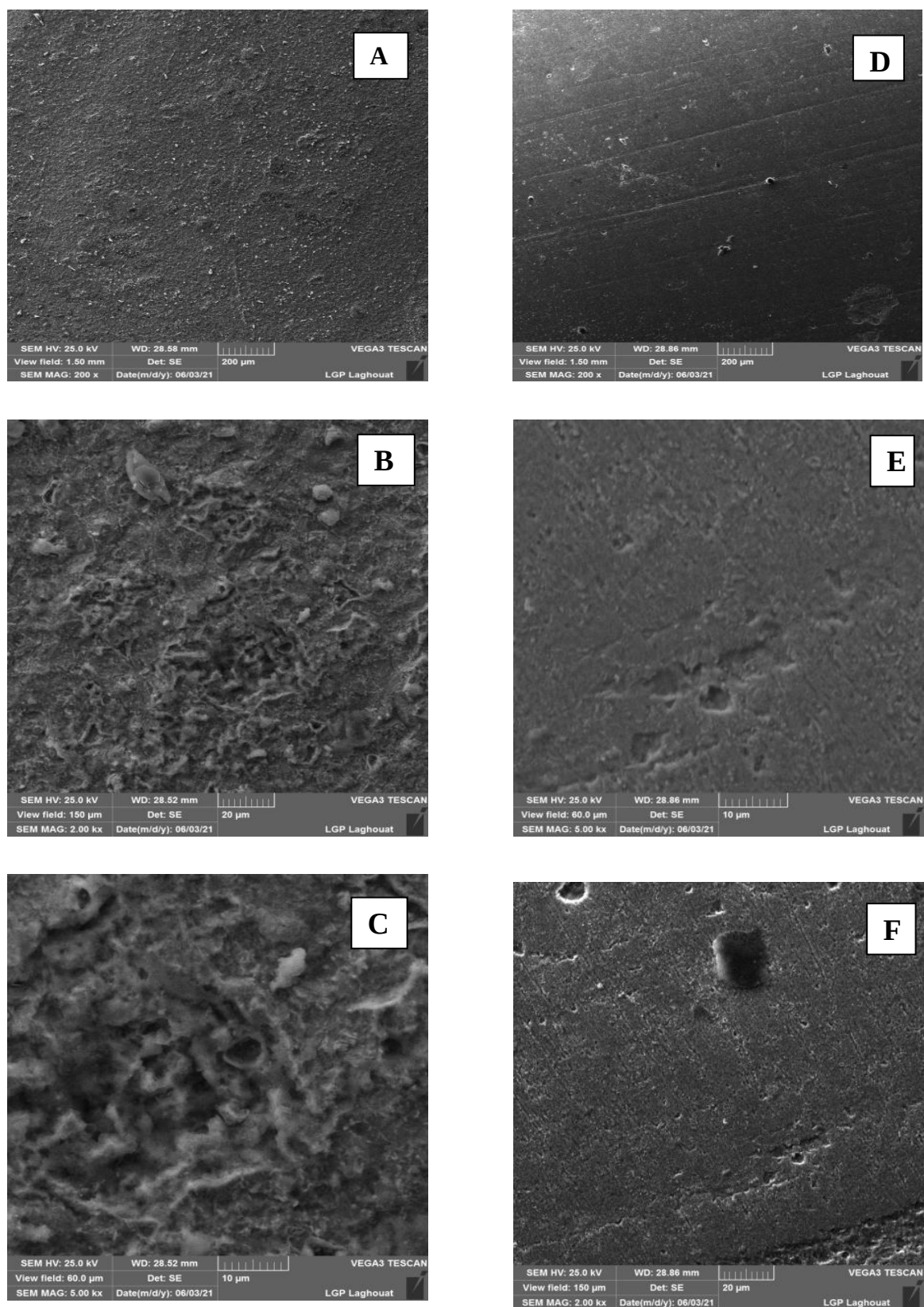


Figure 46 : différents agrandissements X200 (A-D) ; X2000 (B-E); X5000 (C-F) du Micrographie (MEB) en absence et présence 4-TDA

XII. Etude comparative

XII-1- Effet de la température

La Figure -48- regroupent l'effet de molécule à concentration optimum ($10^{-3} \mu\text{M}$ 4-TDA) sur l'acier XC38 à chaque température d'étude.

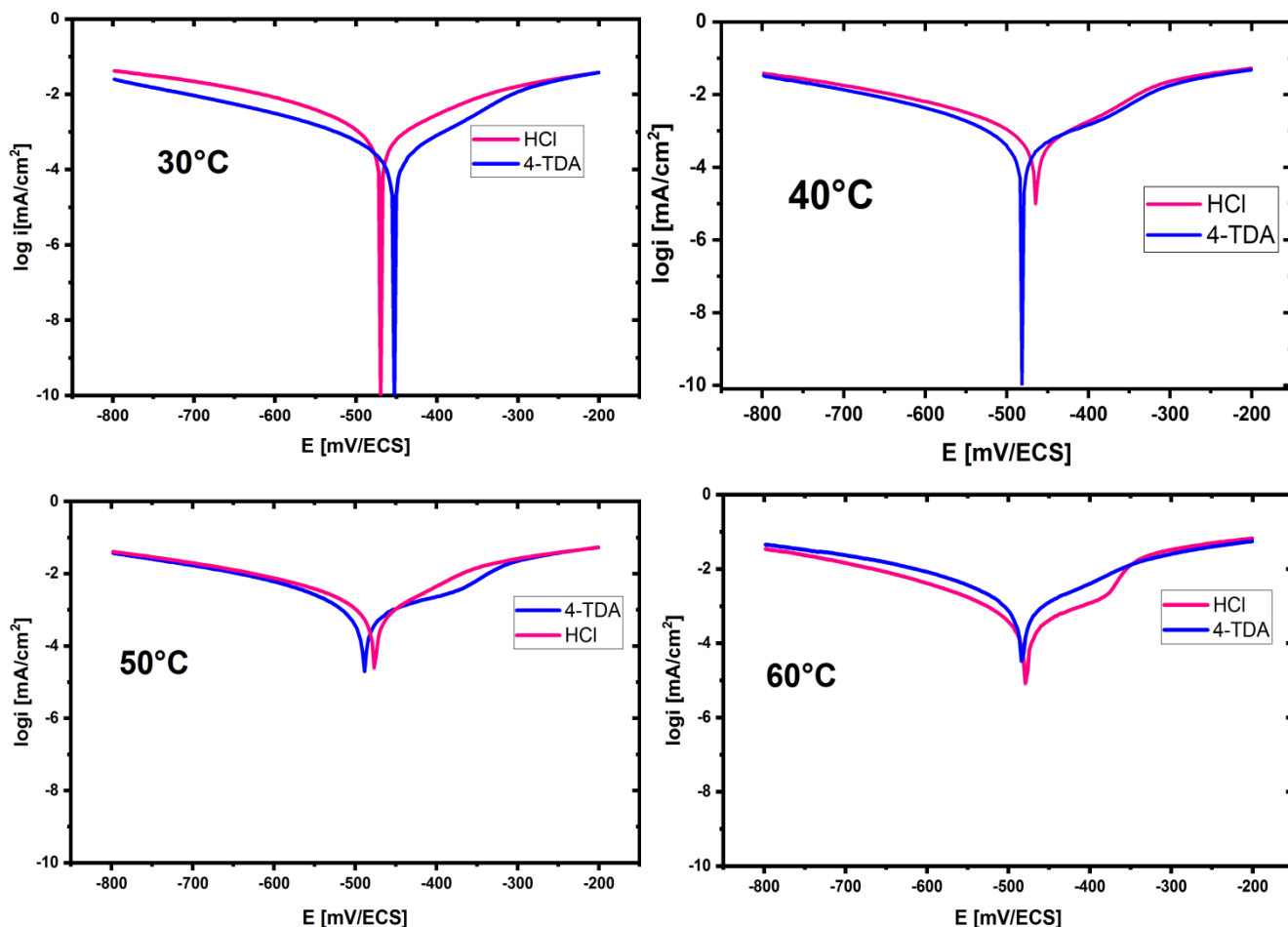


Figure 47 : Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de molécule 4-TDA à différentes températures à la concentration optimum

Globalement, la molécule agit de la même manière sur l'acier XC38 quel que soit la température ; Néanmoins il est évident qu'avec augmentation de la température l'inhibition est favorisée de 30°C jusque 50°C et à 60°C montre que la molécule diminue, l'ajout de molécule fait augmenté les courant anodique et cathodique avant de les abaissés a des potentiels très électronégatifs.

XII-2- Comparaison entre les trois techniques d'étude

Dans cette partie, une étude comparative entre les différent technique utilisé lors de ce projet (tableau XVII).

Tableau XVII : Efficacité de molécule 4-TDA sur l'acier XC38 dans les différent méthodes

Efficacité %			
C (µM)	gravimètre	Tafel	SIE
10	52.49	69,72	42,85
50	60.25	73,90	63,76
100	67.56	78.08	67,74
500	84.47	81,21	83,00
1000	84.93	83,29	86,01

D'après le tableau XVII, les techniques utilisées lors de ce projet, sont en très bonne concordance. Effectivement quelque-soit la technique utilisée, les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont très proches, et l'écart semble très acceptable, si on tient compte des erreurs de mesure. Cependant il semble que plus la concentration augmente plus les techniques convergent, contrairement aux faibles concentrations, où les mesures sont plus sensibles. En conclusion nous avons utilisée trois techniques différentes et toutes confirment les propriétés inhibitrices de corrosion de la molécule 4TDA de l'acier XC38 en milieu HCl.

Donc nous avons remarqué qu'à de faibles concentrations, la molécule 4-TDA à une bonne efficacité.

XII-3- Grandeur thermodynamiques

➤ Energie d'activation (E_a)

Après l'étude de grandeur thermique nous avons trouvé que :

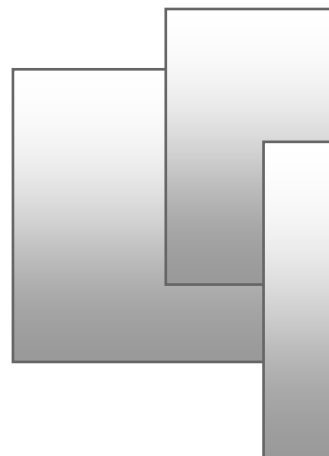
- La valeur de l'énergie d'activation obtenue en présence de la molécule 4-TDA est inférieure à celle obtenue dans le cas de l'acide seul.
- La diminution de l'énergie d'activation en présence de la molécule 4-TDA est due à la chimisorption de cette molécule à la surface de l'acier ; Ce phénomène est observé lorsque les molécules utilisées sont de grande taille et recouvrent à la fois les centres actifs et les moins actifs de la surface métallique.

➤ Isotherme d'adsorption

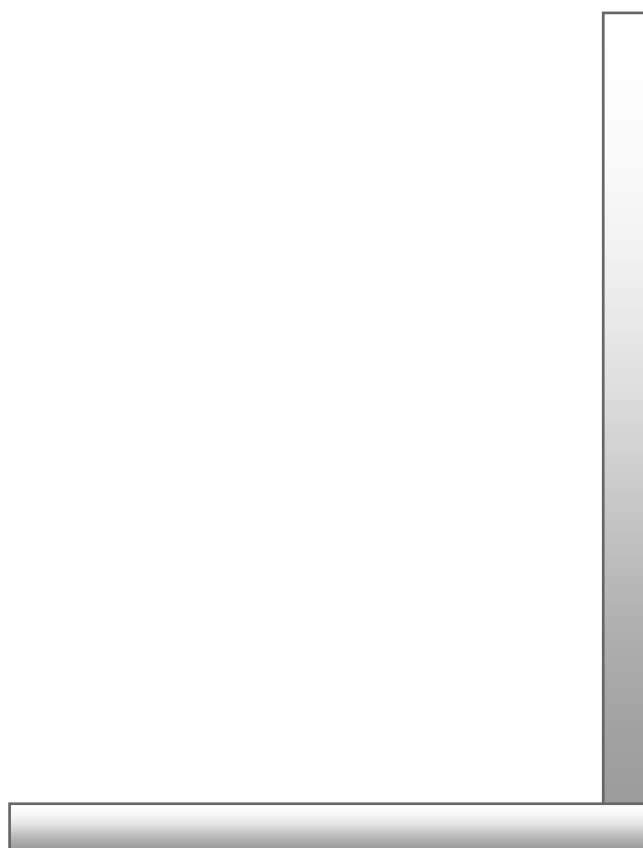
Le tableau (XVII) suivant montre que les valeurs de l'énergie libre ΔG_{ads}° d'adsorption calculées à partir des trois méthodes presque le même résultat.

Tableau XVIII : Paramètre thermodynamique d'adsorption de molécule 4-TDA sur l'acier XC38 dans HCl 1M

La méthode	$\Delta G_{ads}^{\circ} (KJ/mol)$
Perte de masse	-31.367
Tafel	-31.217
SIE	-31.763



Conclusion générale



Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'une molécule organique nouvellement synthétisées. L'acier XC38 est utilisé, acier largement rencontré dans l'industrie. La molécule utilisée est le 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H-tétrazole (4-TDA), molécule nouvellement synthétisée. Tous les essais ont été réalisés dans l'acide chlorhydrique molaire.

Nous avons réalisé une étude sur l'évaluation du pouvoir inhibiteur en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique), la caractérisation des produits de corrosion et de la surface a été réalisée par FTIR et MEB.

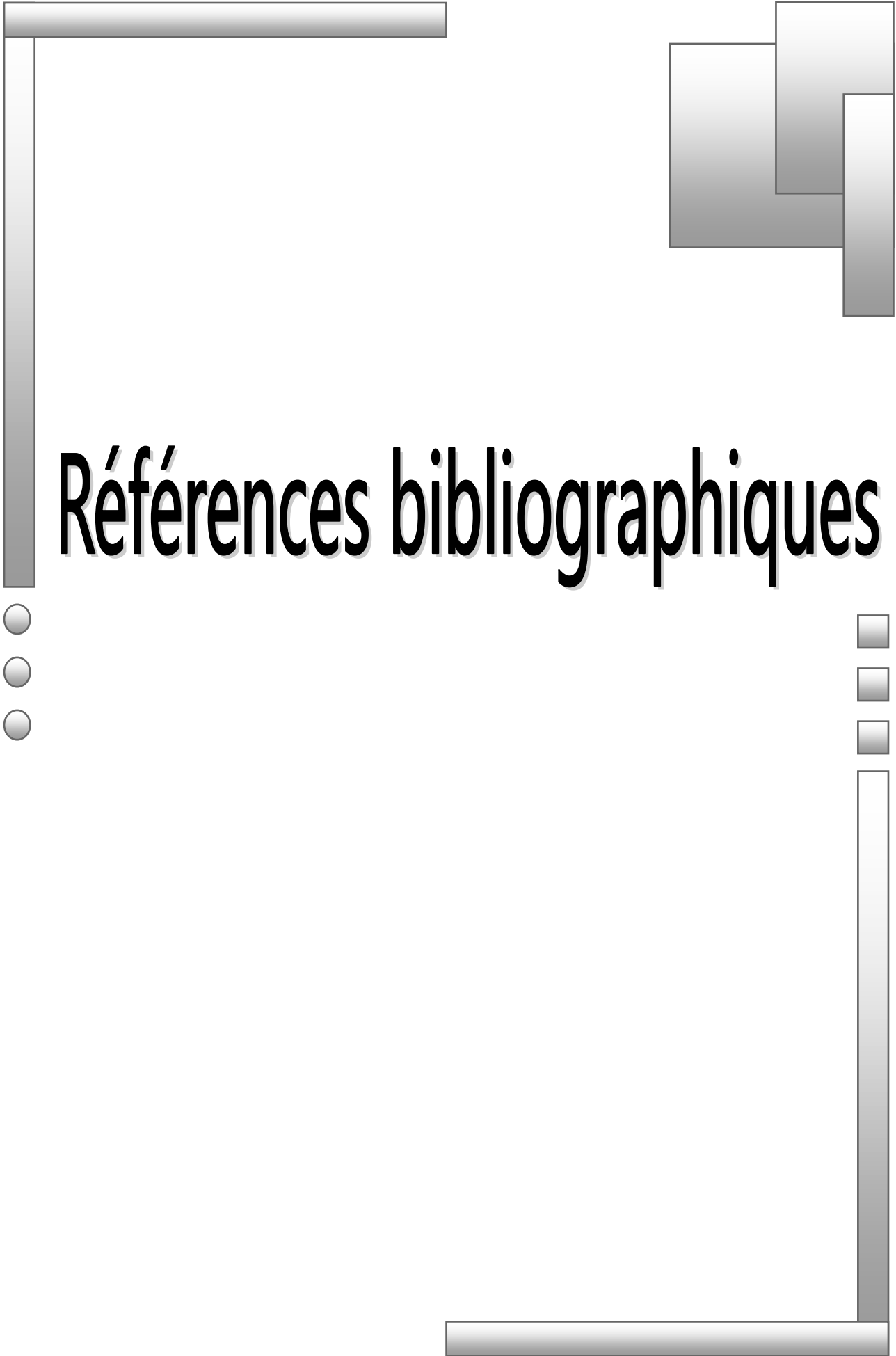
- Dans l'étude gravimétrique travail mené sur le 4-TDA a révélé que cette molécule présente de bonnes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Cette efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 85% à 1000 μ M. Le temps d'immersion est un autre paramètre qui peut notamment influencer sur son activité inhibitrice.
- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en 4-TDA
- La densité du courant de corrosion diminue lorsque la concentration de la molécule 4-TDA augmente, et par conséquent diminution de la vitesse de corrosion.
- Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés montrent que plus la concentration en inhibiteur croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge **R_{ct}** augmentent et plus la capacité de la double couche diminuent. Ces résultats plaident pour un mécanisme d'adsorption de ces derniers sur la surface métallique.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue et l'efficacité inhibitrice atteint la valeur de 86%.
- Aussi nous avons testé les propriétés inhibitrices de cette molécule à des températures plus élevées jusqu'à 60 °C à leur concentration optimum sur

l'acier XC38. Les résultats révèlent que ces molécules restent aussi efficaces. L'augmentation de la température induit un accroissement des densités de courants anodiques et cathodiques, et une diminution de la résistance de transfert de charge, ceci est la conséquence des faibles interactions entre le métal et la molécule testée.

- L'ajout de cette molécule au milieu agressif entraîne une diminution des densités des courants aussi bien qu'anodiques que cathodiques et un déplacement sensible du potentiel de corrosion vers les valeurs nobles. Il a été constaté aussi que les composés organiques testés peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes avec toutefois une tendance anodique.
- Le calcul des grandeurs thermodynamiques d'adsorption, a permis de mettre en évidence le caractère physico-chimisorbé des molécules inhibitrices sur la surface.
- Des grandeurs d'activations sont aussi calculées ; ainsi l'énergie d'activation du processus de dissolution de l'acier augmente en présence de la molécule 4-TDA, confirme que la molécule a ralenti le processus de corrosion par formation d'une couche de passivation à l'interface métal/solution, cela est attribuée à une chimisorption de cette molécule à la surface de l'acier. Les signes positifs du changement d'enthalpies (ΔH_{ads}°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier et signifient que la dissolution de l'acier est difficile en présence de ces molécules organiques.

Quel que soit les méthodes utilisées (gravimétriques, électrochimiques) ; La molécule 4-TDA s'adsorbe à la surface de l'acier en obéissant au modèle de Langmuir.

- L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}° calculée est négative, indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption, les valeurs avoisinent le -31 (KJ/mol) ; ce qui plaide pour une adsorption de type mixte.
- L'analyse des produits de corrosion par infra-rouge montre que les spectres des produits de corrosion et la molécule de 4-TDA, sont très similaires.
- L'analyse FTIR a montré la formation d'un complexe ; ce dernier serait formé à travers une liaison chimique entre le métal (le Fer) et la molécule 4-TDA.
- L'analyse de MEB montre une surface bien recouverte en présence de la molécule 4-TDA, constituant une couche de protection de l'acier XC38 contre l'acide chlorhydrique.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. D.Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces de Métaux, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Alden Press. Oxford (1993).
2. B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
3. C. Hansson, "The impact of corrosion on society," Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 42, no. 10, pp. 2952-2962, 2011.
4. Z. C. Petrović, "CATASTROPHES CAUSED BY CORROSION," Military Technical Courier/Vojnotehnicki Glasnik, vol. 64, no. 4, 2016.
5. L. Garverick, Corrosion in the Petrochemical Industrie : ASM International, 1994
6. H. Harek-Roubhi, "Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides," Thèse de Doctorat, Université abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2009
7. N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms," Mat. Pro, vol. 4, no. 1, pp. 79, 1965.
8. D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
9. "S. Audisio, and G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.
10. D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
11. A. Ait aghzzaf, "Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux," thèse de Doctorat, université de Lorraine, Nancy, France, 2014.
12. N. Hackerman, H.R. Schmidts, Corrosion, 5 (1949) 1161.
13. Ouici, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2013), Algérie

Références bibliographiques

15. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris
16. C. Gabrieli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur 95, traité Analyse et caractérisation, PE2210 (2002) 1. D. Chen, J. Li, Surf. Sci. Reports, 61 (2006) 445.
17. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Matériaux & Techniques, 95 (2007) 385. I. Felhosi, E. Kalman, Corros. Sci., 47 (2005) 695.
18. F. Mansfeld, W. J. Lorenz, Electrochemical impedance spectroscopy : application in corrosion science and technologie, Ravi Varma and J. R. Selman (ed) (1991).
19. M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 56.
20. J.-B. Jorcin, M.E Orazem et al, Electrochim. Acta, 51 (2006) 1473.
21. C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochem. Acta, 46 (2001) 3619.
22. F. Mansfeld, W. Kendug, J.W. Lorentz, J. Electrochem. Soc., 132, 2 (1985) 290.
23. K. Juttner, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1501.
24. Aissam B, Faiza M : Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre. Science des matériaux (Laboratoire LARHYSS) 2016, 7(01).
25. C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
26. ICHCHOU I : Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. 2011.
27. FERHAT, BENSENOUCI, Propriétés inhibitrices de corrosion de quelques nouvelles molécules organiques, mémoire de master, université de Laghouat-Algérie
28. BENKATTAS. S, Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les Iodates mémoire de master, université de Laghouat-Algérie
29. Jafari H, Akbarzade K, Danaee I : Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives. Arabian Journal of Chemistry 2014.
30. NAIMA B : Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques. Thèse de magister. Université de Boumerdes; 2008.

Références bibliographiques

31. Fouda A, Elmorsi M, Shaban SM, Fayed T, Azazy O : Evaluation of N-(3-(dimethyl hexadecyl ammonio) propyl) palmitamide bromide as cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment. Egyptian journal of petroleum 2017.
32. H. Ouicia MT, O. Benalic, C. Sellesd, C. Jamae, A. Zarroukf, F. Bentissb, e : Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium : Thermodynamique, surface and electrochemical studies. Journal of Electroanalytical Chemistry 2017.
33. Benchikh A, Aitout R, Makhloufi L, Benhaddad L, Saidani B : Soluble conducting poly (aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel en 3% NaCl solution. Desalination 2009, 249(2) :466-474.
34. Behpour M, Ghoreishi S, Soltani N, Salavati-Niasari M : The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science 2009, 51(5) :1073-1082.
35. Muralidharan S, Phani K, Pitchumani S, Ravichandran S, Iyer S : Polyamino-benzoquinone polymers: à new class of corrosion inhibitors for mild steel. Journal of the Electrochemical Society 1995, 142(5) :1478-1483.
36. Popova A, Sokolova E, Raicheva S, Christov M : AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corrosion science 2003, 45(1) :33-58.
37. Cheng S, Chen S, Liu T, Chang X, Yin Y : Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel en 1 M HCl. Materials Letters 2007, 61(14-15) :3276-3280.
38. Harvey T, Walsh F, Nahlé A : A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. Journal of Molecular Liquids 2018.
39. Martinez S, Stern I : Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. Applied Surface Science 2002, 199(1-4) :83-89.
40. MARMI H, SIAD C, MARMI S, CHALA A : L'INHIBITION DE CORROSION DE L'ACIER DOUX EN MILIEU Na_2SO_4 0, 01M PAR DICHROMATE DE SODIUM.
41. : Synthesis and spectroscopic properties of new bis-tetrazoles ;22 july 2012

ملخص الدراسة

في عملنا، قمنا بالتحقيق في تأثير 4-5 (4-ديميثيل امينو فينيل) H1 من عائلة التيترازول (TDA-4) في تثبيط تآكل الصلب الكربوني XC38 في محلول من حمض الهيدروكلوريك 1 مول / لتر، حيث استخدمت التقنيات الكهروكيميائية المرتبطة بتحليلات السطح. وتؤكد النتائج التي تم الحصول عليها أن هذا الجزيء يمكن اعتباره مثبطاً للتآكل شديد الفعالية ويمكن استخدامه حتى في درجات حرارة مرتفعة (حوالي 50 درجة مئوية). كما يعمل هذا الجزيء بشكل جيد على التفاعلات الأنودية والكاثودية. كشفت الدراسة الترموديناميكية عن الطابع الكيميائي للامتزاز، وبالتالي أكدت نتائج FTIR، حيث أظهرنا تشكيل معقد بين المعدن (الحديد) والجزيء TDA-4 وأن نموذج لانجمير يعتبر أكثر النماذج ملاءمة لامتزازه.

الكلمات المفتاحية: تآكل، تثبيط، صلب كربوني، TDA-4، دراسة كهروكيميائية

RÉSUMÉ

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du 5-(4-diméthylaminophenyl) 1H de la famille du tétrazole (TDA-4) dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M, où des techniques électrochimiques ont été utilisées associées aux analyses de surface. Les résultats obtenus confirment que cette molécule peut être considérée comme inhibiteur de corrosion très efficace et peut être utilisée jusqu'à des températures avoisinant les 50°C. Cette molécule agit aussi bien sur les réactions anodiques et cathodiques. L'étude thermodynamique a permis de révéler le caractère chimique de l'adsorption, confirmant ainsi les résultats du FTIR, où nous avons mis en évidence la formation d'un complexe entre le métal (Fer) et la molécule 4-TDA. Cette adsorption obéit à une isotherme de type Langmuir.

Mots clés : Corrosion, inhibition, 4-TDA, acier au carbone XC38, étude électrochimique.

ABSTRACT

In our work, we investigated the effect of 5-(4-dimethylaminophenyl) 1H of the tetrazole family (TDA-4) in inhibiting the corrosion of XC38 carbon steel in a solution of 1 M HCl, using electrochemical techniques associated with surface analyses. The obtained results confirm that this molecule can be considered as a highly effective corrosion inhibitor and can be used even at elevated temperatures (about 50°C). This molecule also works well on anodic and cathodic reactions. The thermodynamic study revealed the chemical character of adsorption, and thus confirmed the results of FTIR, where we showed complex formation between the metal (Fe) and 4-TDA molecule and that the Langmuir model is the most suitable model for its adsorption.

Keywords: Corrosion, inhibition, 4-TDA, XC38 carbon steel, electrochemical study.