

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° : ...



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Chimie
OPTION : Chimie des matériaux

Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de :
MASTER

Par : Hamani Malika

Intitulé

**Etude de l'efficacité de l'inhibition de
corrosion d'un acier au carbon dans HCl 1 M**

Soutenu devant le jury composé de:

Pr. A.Merrouche	Université de M'sila	Président
Pr. L. Telli	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. A. Kheniche	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des matériaux inorganiques – Département de chimie- Faculté des sciences.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon mémoire et qui m'ont aidée lors de sa préparation.

D'abord, je remercie **Allah** pour la volonté et le courage qu'il m'a donné afin de pouvoir achevé ce travail.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de mémoire **Mr. Laid Telli**, professeur de Chimie à l'université de M'sila, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseil qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes reconnaissances et ma gratitude vont à membres du jury qui ont accepté de participer à ce jury. Tout d'abord, c'est un honneur pour moi que **Pr. Abedallah Marrouche** préside ce jury. Je tiens également à le remercier pour ses encouragements lors de son passage au laboratoire.

Je remercie également **Dr. Abedlhakim Kheniche** pour avoir accepté d'examiner ce travail avec bienveillance et pour ses encouragements et l'aide matériel qui m'a permis d'avancer, dans la partie expérimentale, dans de bonnes conditions.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Mr. Abedlkader Henna et **Mr. Abedalhamid Guellil** qui m'ont beaucoup appris sur les défis à relever dans le monde des recherches expérimentales. Ils sont partagés leurs connaissances et expériences dans ce milieu, tout en m'accordant leur confiance.

Je remercie énormément tous ceux qui m'ont apporté leur soutien durant ce semestre, je cite : Malika, Aissa, Abedlkader, Hamid et mes collègues en particulier Zineb, Insaf, Hakima... Je n'oublis pas tous les gens qui essaient toujours de faire une ambiance chaleureuse pendant les temps difficiles.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents... ma mère **Houria** qui ma toujours préparer pour ce jour là, mon père **Belkacem** qui m'a embrasé par son amour, confiance et fierté.

Mes jolies sœurs : **Khawla** et **Yasmine** , et mais frères : **Salim** et **Yazid**.

A l'âme de mon cher grand-père **Tayeb**.

Aux personnes qui ont partagés la plus part de ce parcours avec moi, mes meilleurs amis : **Aymen**, **Ossama** et **Rim** .

A tous qui sont chers je dédie ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur la corrosion.....	3
I.1. Notions générales.....	3
I.1.1. Définitions	3
I.1.2. Facteurs de la corrosion.....	3
I.1.3. Types de corrosion	4
I.1.4. Différentes formes de corrosion	5
I. 2. Inhibiteurs de corrosion	6
I.2.1. Propriétés des inhibiteurs	7
I.2.3. Nature des inhibiteurs.....	7
I.2.4. Mécanisme d'action électrochimique.....	8
I.2.5. Mécanisme d'action interfaciale	10
I.2.6. Classement selon le domaine d'application	14
I.2.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	14
I.2.8. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	16
Chapitre II : Protocole expérimentales.....	17
II.1. Matériels	17
II.1.1. Cellule électrochimique	17
II.1.2. Milieu électrolytique.....	17
II.2. Techniques et méthodes électrochimiques utilisées	18
II.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	18
II.2.2. Courbes de polarisations	19
II.2.2.1. Méthode d'Evans	20
II.2.2.2. Conditions d'enregistrement.....	22
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	23
II.2.3.1. Méthode de Stern	23
II.2.3.2. Représentations graphiques	25
II.2.3.3. Conditions d'enregistrement.....	26
II.2.3.4. Circuit électrique équivalent	26
Chapitre III : Résultats et discussion.....	29
III.1 Evolution du potentiel à l'abandon	29

Sommaire

III.2 Etude potentiodynamique.....	32
III.3 Etude par spectroscopie d'impédances électrochimiques	35
III.4. Contribution à l'identification des spectres d'impédance	37
III.4.1. Etude de l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction de Temps	42
III.4.2. Etude de l'évolution de l'impédance en fonction de la polarisation	46
Conclusion	51
Références	52

Introduction

Introduction

La corrosion est l'ensemble d'altération des propriétés physiques qui apparaît sur un matériau sous l'effet d'une réaction chimique en présence d'un moteur de corrosion ou bien un oxydant, il s'agit du dioxygène ou le cation H^+ en majorité.

Dans le cas de la corrosion des métaux, elle fait intervenir la pièce métallique manufacturée et son environnement qui agissent tant que réactifs. Les conséquences provoquées par ce phénomène sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. La compréhension des différents phénomènes intervenant lors de la corrosion pourrait permettre de réduire efficacement ses conséquences.

En matière de lutte contre la corrosion, les inhibiteurs constituent un moyen à part entière pour protéger les matériaux métalliques de la corrosion. Un inhibiteur peut constituer soit à un moyen de protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à un outil de protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [1]. L'inhibiteur étudié dans le cadre de ce mémoire appartient à la dernière catégorie.

Au cours de l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur, la spectroscopie d'impédance électrochimique constitue un moyen incontournable. En effet, cette efficacité est évaluée en déterminant la résistance de polarisation (méthode de Stern) déduite aux basses fréquences. Elle est facilement déterminée avec précision lorsque l'étape déterminante est une étape de transfert de charge. De ce fait, cette technique est largement utilisée dans ce domaine. Habituellement, les auteurs exploitent le plus souvent uniquement le diagramme de Nyquist. Ils admettent l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée à l'étape de transfert de charge la plus lente. Cependant, la forme de la boucle capacitive observée sur le diagramme de Nyquist mérite d'être approfondie afin d'apporter une contribution permettant d'éclaircir les phénomènes gouvernant la corrosion. L'étude de l'efficacité inhibitrice, de l'acier XC60 en milieu HCl 1M inhibé par DPSS (Bis-((E)-2-Hydroxy-5-méthoxybenzylidèneamino)phenyldisulfanyl), ainsi l'interprétation des spectres d'impédance font l'objet de ce travail.

Le présent travail présente en trois chapitres en plus d'une introduction et une conclusion. Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.

Dans le second chapitre, les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques et les méthodes électrochimiques utilisées sont développées.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux et leur discussion.

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion**I.1. Notions générales****I.1.1. Définitions**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologique, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc.... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

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

I.1.2. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

- Facteurs du milieu corrosif : concentration des réactifs ; teneur en oxygène et pH de milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [2,3].

I.1.3. Types de corrosion

Le mode d'action du milieu corrosif détermine le type de la corrosion. Classiquement, on distingue trois types de corrosion (chimique, électrochimique et biologique), dont l'importance est très inégale suivant la nature du matériau [4].

a. Corrosion chimique

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité, anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ; elle consiste généralement la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituants de couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro-piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte ; courant qui va de l'anode vers la cathode [5].

c. Corrosion biochimique

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, les microorganismes agissant sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons [6] :

- Par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- Par création des milieux corrosifs.
- Par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

I.1.4. Différentes formes de corrosion

La caractérisation des matériaux suivant leurs aspects détermine les formes de corrosion. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

a. Corrosion généralisée

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [7].

b .Corrosion localisée

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée «couche passive » formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés.

b.1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [8].

b.2. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est produite par certains anions ; notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre et de profondeur. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et finir par percer intégralement la surface métallique [9]. Ceci peut entraîner, à terme, la perforation de la pièce et sa fragilisation sans qu'une perte de poids appréciable est enregistrée. De

ce fait, elle peut être considérée comme étant la forme de corrosion la plus dangereuse car, elle est difficilement réparable.

b.3. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique ; les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [6].

b.4. Corrosion érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [6].

b.5. Corrosion sous contrainte

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [7].

b.6. Corrosion caverneuse

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [7].

I. 2. Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [10].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [11].

I.2.1. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés [12], pour cela il doit :

*Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

*Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

*Être stable aux températures d'utilisation ;

*Être efficace à faible concentration ;

*Être compatible avec les normes de non-toxicité ;

*Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

I.2.2. Classes des inhibiteurs

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

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

I.2.3. Nature des inhibiteurs

a. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel 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. Inhibiteur inorganique

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant ou passivant.

c. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...

Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles

avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [13,14]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.2.4. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [15]. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide)[16](Figure I.1).

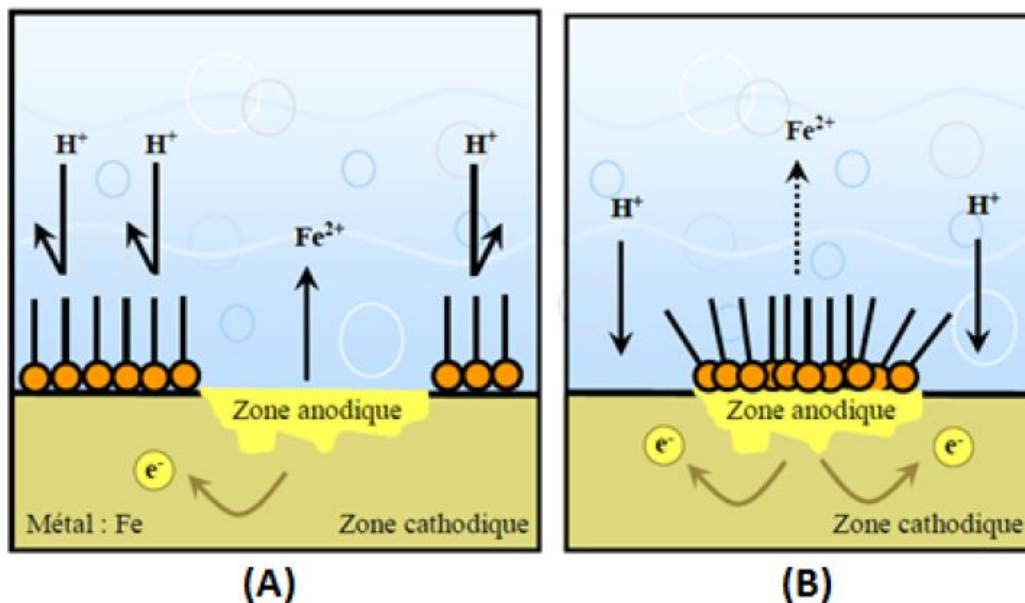


Figure I.1: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [11].

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation. Au

contraire des précédents, l'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Suivant leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [16].

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

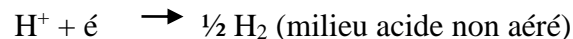
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



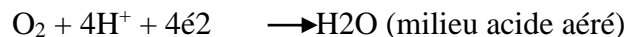
Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



ou :



a. Inhibiteurs anodiques

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle anodique : nitrite, chromate ou phosphate.

b. Inhibiteurs cathodiques

Dans ce cas, le cation de l'inhibiteur forme un hydroxyde insoluble sur des cathodes locales où le pH est plus basique que dans le reste de la solution. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle cathodique, car ils augmentent en valeur absolue la polarisation cathodique et diminuent l'intensité maximale.

C. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodique. Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

I.2.5. Mécanisme d'action interfaciale

Les inhibiteurs de cette classe se distinguent des inhibiteurs cités auparavant par leur mode de fixation sur la surface métallique. Ils sont souvent désignés par les termes suivants : inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" dits encore inhibiteurs "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [17]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.2.

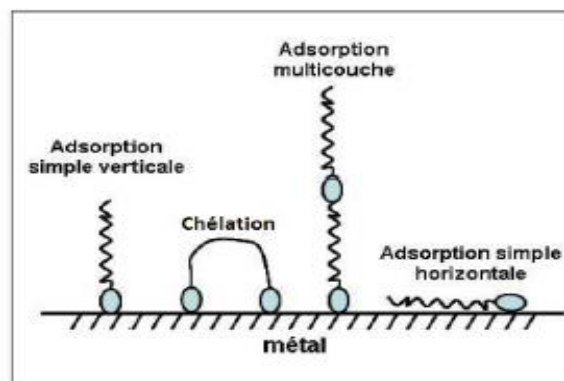


Figure I.2: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

a. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [18]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_t , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

- Il existe trois types de forces à distinguer :
 - ✓ Les forces de *dispersion* (Van der Waals, London) toujours présentes,
 - ✓ Les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique,
 - ✓ Les *liaisons hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine.

b. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [19]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [19] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [20,21].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant:



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [22,23]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou les 2 en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur).

Les molécules organiques, utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO₃²⁻ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure I.2).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [24];

-L'influence exercée par le poids moléculaire [25];

-L'importance de la configuration moléculaire [26];

-L'influence de la nature des substituants [19].

I.2.6. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

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

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

I.2.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin.

➤ **Langmuir**

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 [27]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.I.2})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta) C_{inh} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.I.3})$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} + C_{inh} = b C_{inh} \quad (\text{Eq.I.4})$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

➤ **Temkin**

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b C_{\text{inh}} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \text{ (Eq.I.6)}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

I.2.8. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

Chapitre II

Protocole expérimental

Ce chapitre est une exposition de l'ensemble des techniques électrochimiques expérimentales utilisées dans cette étude ainsi que le matériel et les produits associés.

II.1. Matériels

II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est une cellule, en verre, de forme conique et a une contenance de 100 ml. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation, si nécessaire par circulation d'eau, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

La cellule est surmontée d'un couvercle en verre qui permet d'adapter :

- une électrode de référence, est une électrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre-électrode est constituée d'un fil de platine.
- une contre-électrode constituée d'une plaque de platine de 0.35 cm^2 .
- une électrode de travail en acier XC60, sous forme de disque de $0,5 \text{ cm}^2$ de surface, enrobée de résine.

II.1.2. Milieu électrolytique

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 1M obtenue par dilution avec l'eau distillée de l'acide commercial concentré (Analar NORMAPUR, 37% ; $1,18 \text{ g cm}^{-3}$). Ce milieu a été choisi pour sa forte agressivité vis-à-vis de l'acier au carbone. Ainsi, il est très utilisé dans l'étude de la corrosion de l'acier. Dans le but de l'étude de l'efficacité d'une inhibition de corrosion, ce dernier a été dissous dans 4 mL de DMF (diméthylformamide) avant d'être ajouté à la solution acide.

Dans le reste du présent travail, la solution exempte d'inhibiteur (nommée par le terme "blanc") renferme 4 mL de DMF pour 96 mL de solution HCl 1 M. L'inhibiteur de corrosion utilisé est un (Noté par l'abréviation : DPSS) de formule : Bis-((E)-2-Hydroxy-5-méthoxybenzylidèneamino) phenyldisulfanyl, synthétisé selon le protocole décrit dans la thèse de Dr. kheniche[28].

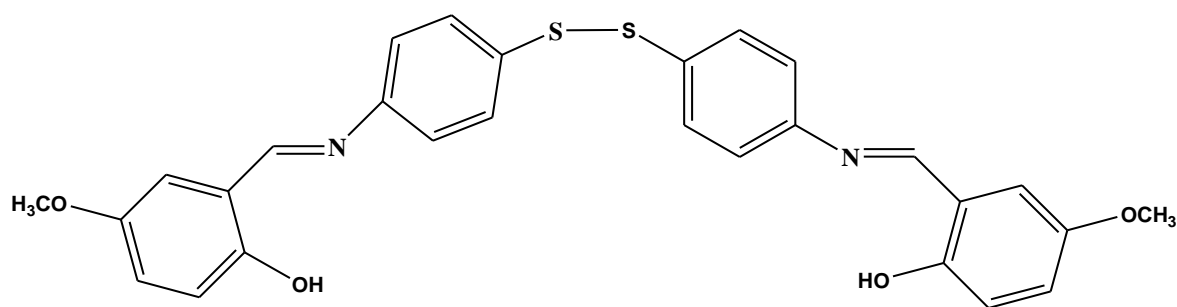


Schéma III.1 Formule développée de la molécule de l'inhibiteur DPSS.

L'étude de l'efficacité d'inhibition de cet inhibiteur a été effectuée dans la solution acide de concentration en DPSS variable (10^{-3} ; 510^{-4} ; 10^{-4} ; 510^{-5} ; 10^{-5} mol/L)

II.2. Techniques et méthodes électrochimiques utilisées

Les techniques électrochimiques utilisées dans le domaine de la corrosion peuvent être stationnaires ou non-stationnaires dites encore transitoires. Bien que les techniques stationnaires puissent apporter des renseignements intéressants, les techniques transitoires sont les plus adaptées à ce type d'étude. Effectivement, la quasi-totalité des recherches dans ce domaine utilisent des techniques non-stationnaires. De ce fait, l'essentiel de nos travaux ont été réalisés en utilisant des techniques transitoires. Dans les paragraphes suivants, nous allons développer les techniques et les méthodes d'étude utilisées pour mener à bien ce travail. Elles prennent en compte tous les couples Ox/Red dans la solution [29].

II.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

C'est le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Le potentiel en circuit ouvert (noté : OCP pour "Open Circuit Potential") est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. La technique, qui consiste à suivre le potentiel, d'une électrode, en fonction du temps d'immersion dans le milieu électrolytique. Elle est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (seulement 2 électrodes sont nécessaires). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques

électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est supposé constant en fonction du temps. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.2.2. Courbes de polarisations

L'exploitation des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule à travers l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail repéré par rapport à une électrode de référence. L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [30]. Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [5].

Cette technique permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p).

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

II.2.2.1. Méthode d'Evans

La méthode d'Evans partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement les paramètres électrochimiques. En

effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp \left(\frac{2.303}{b_a} \eta \right) - \exp \left(\frac{-2.303}{b_c} \eta \right) \right) \quad (\text{Eq.II.1})$$

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 telles que :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{anF} \quad (\text{Eq.II.2})$$

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-a)nF} \quad (\text{Eq.II.3})$$

F étant 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.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure II.2 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme 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 entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\text{Log } I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \text{ pour la branche anodique} \quad (\text{Eq.II.4})$$

$$\text{Et } \text{Log } I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \text{ pour la branche cathodique} \quad (\text{Eq.II.5})$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} .

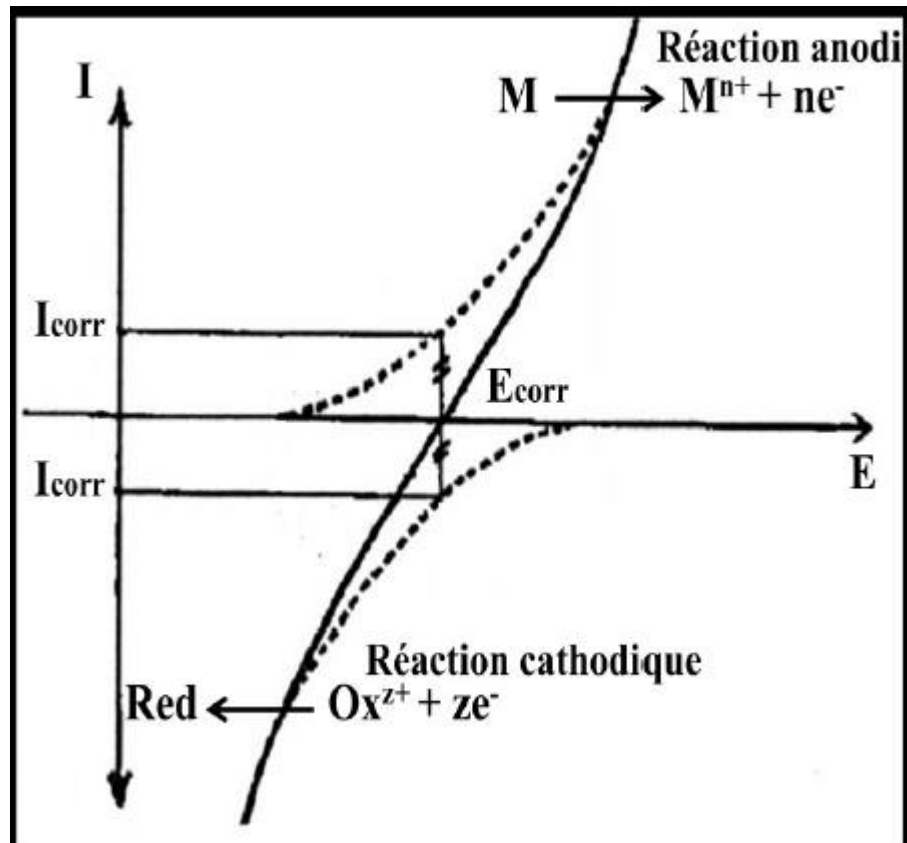


Figure II.1 : Courbe Intensité-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{Corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad (\text{Eq.II.6})$$

A étant l'aire de surface de l'électrode.

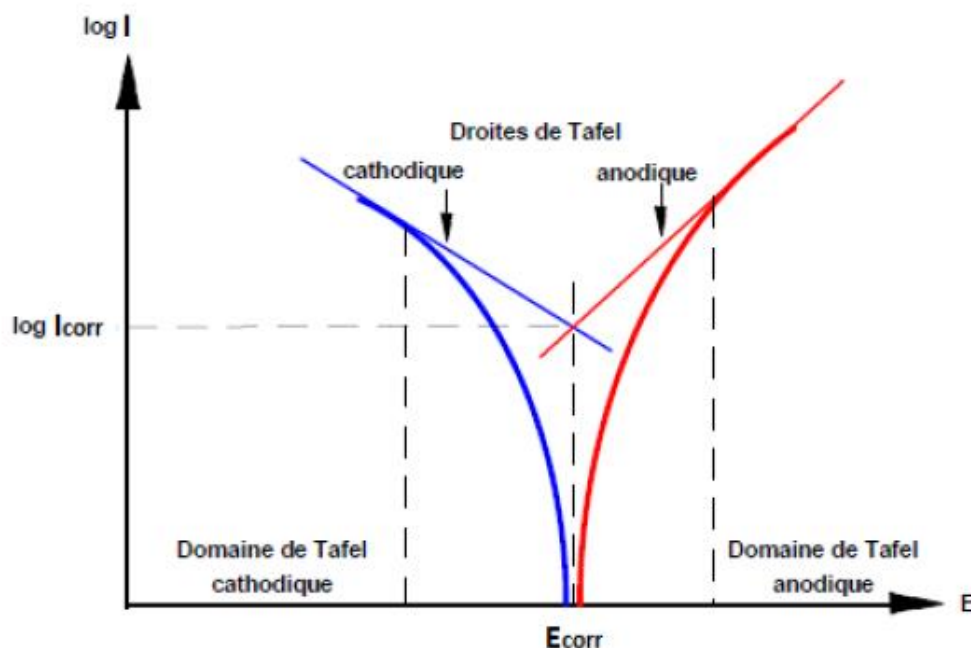


Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice η_E , est calculée en appliquant la relation:

$$\eta_E (\%) = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \times 100 \text{ (Eq.II.7)}$$

D'où I_{corr} et I'_{corr} sont respectivement, les densités de courant de corrosion des matériaux en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.2.2.2. Conditions d'enregistrement

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un « Solatron », piloté par un logiciel d'analyse « corrwat2 » et un ordinateur. Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. L'électrode de travail, est un disque en acier de surface « 0.5cm^2 », l'électrode auxiliaire est en platine, tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS). Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale 1 mV/s , de 250 mV jusqu'à -250 mV/ECS . Le potentiel de l'électrode de travail (E_T) atteint sa stabilité après 60 min d'attente.

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu.

II.2.3.1. Méthode de Stern

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. L'analyse en fréquence d'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.2).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.4).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (\text{Eq.II.8})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

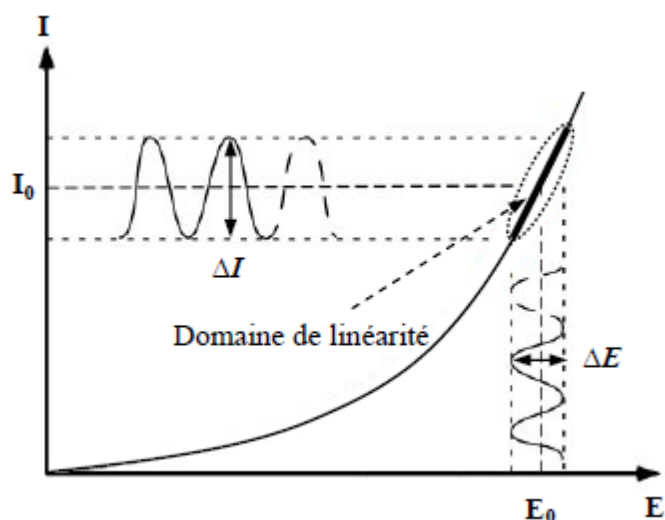


Figure II.3: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.9 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E|\sin(\omega t) \text{ (Eq.II.9)}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

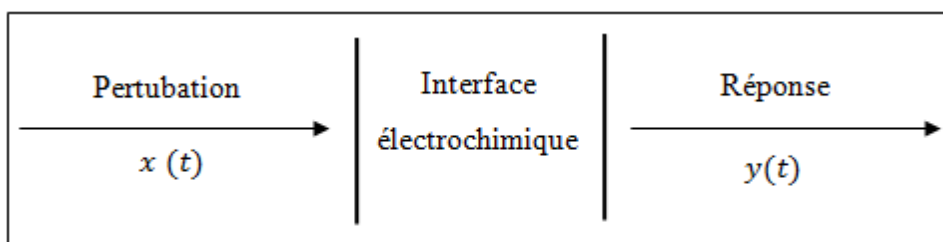


Figure II.4 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation II.10 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I|\sin(\omega t + \phi) \text{ (Eq.II.10)}$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [31] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \text{ (Eq.II.11)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \text{ (Eq.II.12)}$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = (Z_{\text{Im}}^2 + Z_{\text{Re}}^2)^{1/2} \text{ (Eq.II.13)}$$

$$\text{et la phase : } \phi = \tan^{-1}(Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}}) \text{ (Eq.II.14)}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

II.2.3.2. Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist (Figure II.3.a) consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{\text{Re}}(\omega)$ pour les différentes fréquences. La représentation de Bode (Figure II.3.b) comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist. A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accéderons à R_t , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les résistances de transfert de charge (R_t) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [32].

La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{tc} 2\pi f_c} \text{ (Eq.II.15)}$$

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

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$\eta_s (\%) = \frac{R_T - R_{T0}}{R_T} \times 100 \text{ (Eq.II.16)}$$

où R_{T0} et R_T sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

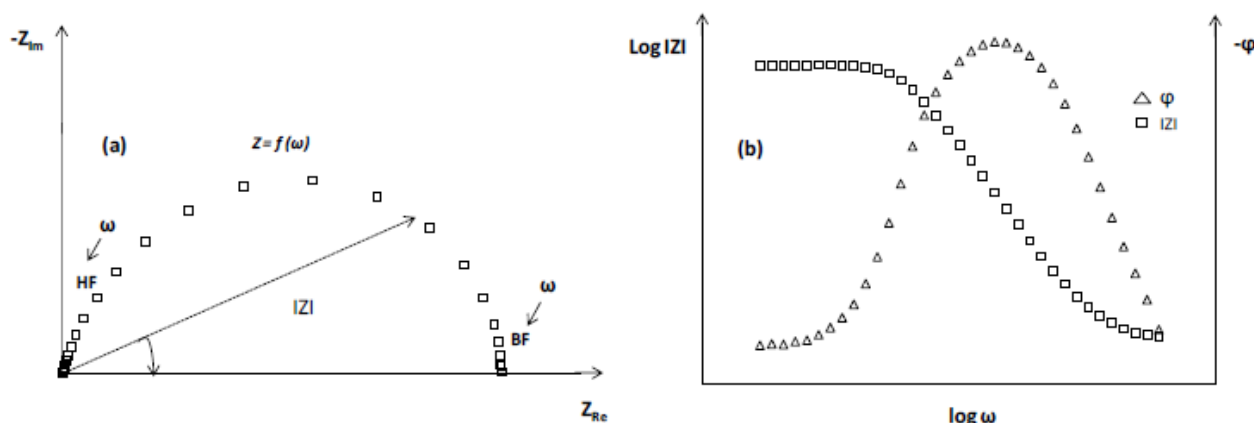


Figure II.3 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

II.2.3.3. Conditions d'enregistrement

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre de type « Solatron » piloté par un micro-ordinateur et menu d'un logiciel Zplot. La surface de l'électrode de travail est de 0.5 cm². Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. L'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée au potentiel de polarisation (nul et parfois non) est de 10 mV, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

II.2.3.4. Circuit électrique équivalent

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface

électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle semble suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance R , la capacité C et l'inductance L . D'autres composants sont propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée à une diffusion.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interracial et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [33,27]. 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 II.4, appelé circuit de Randles généralisé.

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges (R_t), 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 qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

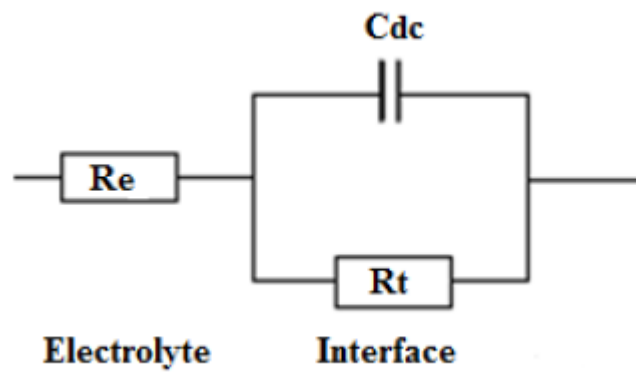


Figure II.4 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple: cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC60 en milieu HCl 1M. La compréhension des différents phénomènes intervenant au cours de ce processus fait également partir de nos intérêts.

III.1 Evolution du potentiel à l'abandon

La figure III.1 représente l'évolution de la tension d'abandon ($E_{T=0}$) pendant deux (02) heures d'immersion de l'électrode en acier dans la solution corrosive. Elle montre que la tension à l'abandon varie rapidement aux premiers instants. Ensuite, la variation de la tension diminue avec le temps et elle se stabilise après une certaine durée (vers 1h).

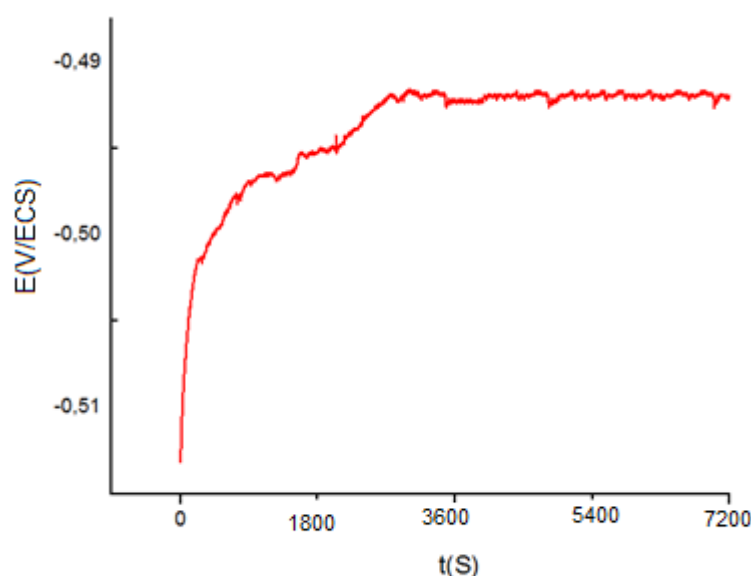


Figure III.1 : Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC60 immergé dans HCl 1M

Cette variation est vraisemblablement due au changement de l'interface électrode/électrolyte étudié. En effet, la formation d'un film de réactif ou de produit de la réaction de corrosion, à la surface de l'électrode, doit modifier la valeur de la tension à l'abandon. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs chercheurs [10, 27,34]

Les valeurs de la tension d'abandon tendent, de plus en plus, vers une valeur relativement stable. Au-delà d'une (01) heure environ, les variations de tension sont suffisamment faibles pour effectuer des expériences de voltampérométrie ou

d'impédancemétrie. Pour cette raison, chaque mesure de corrosion doit être précédée par une étape où l'électrode est émergée dans la solution corrosive pendant 1h. Ceci rend possible l'exploitation des réponses aux différentes excitations imposées à l'électrode.

Etant donné que l'utilisation des mesures d'impédance pour l'évaluation de la corrosion se limite à la détermination de la résistance de polarisation (R_p), le suivi de l'évolution de R_p au cours du temps sera important. Dans ce cadre, nous avons étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique le comportement de l'acier XC60 dans HCl 1M en fonction du temps d'émersion. Ainsi, pour optimiser les enregistrements des diagrammes d'impédance la limite basses fréquences a été choisie égale à 100 mHz. Les diagrammes d'impédance seront examinés en détail dans les paragraphes qui suivent. Notons qu'entre deux mesures d'impédance, à la tension d'abandon, l'électrode reste émergée dans la solution de mesure sans aucune excitation. La résistance de polarisation est déduite du diagramme de Nyquist puisqu'elle est donnée, si elle est définie, par la relation :

$$\lim_{f \rightarrow 0} \operatorname{Re}(Z) = R_p$$

La figure III.2 montre l'évolution de la résistance de polarisation de l'électrode de travail pendant 2 h d'émersion dans la solution de mesure. Nous pouvons observer clairement une augmentation significative de la résistance de polarisation au cours des premières minutes (~ 30 min). Ainsi, nous pouvons constater que vers 1 h, la valeur de R_p tend vers une valeur relativement stable. Ce résultat soutient celui obtenu auparavant en justifiant le choix de limiter l'émersion initiale de l'électrode dans la solution corrosive à 1 h. Ceci est dû à la formation d'une couche relativement stable sur la surface de l'électrode.

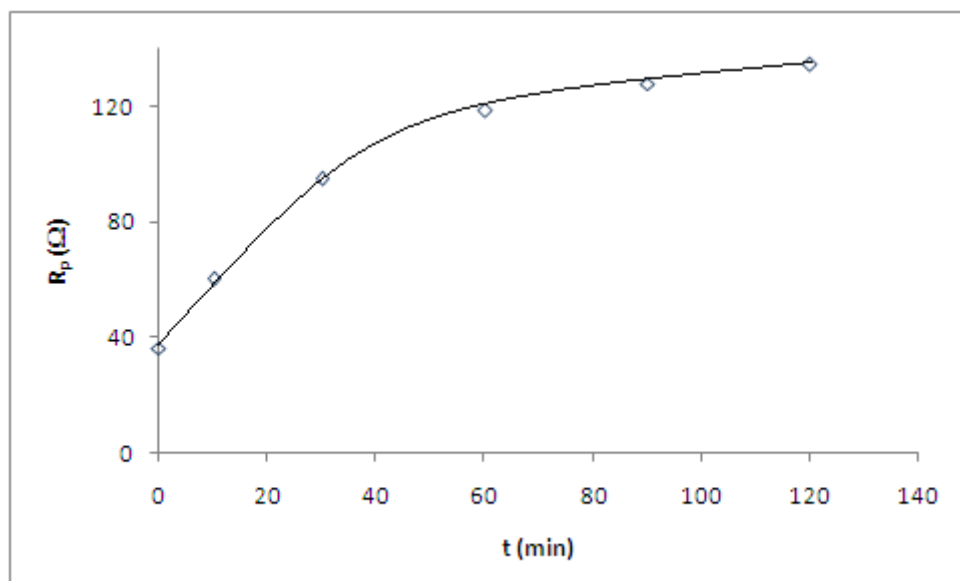


Figure III.2 : Variation de R_p de l'électrode de travail pendant 02 heures d'immersion dans HCl 1M.

Lorsque l'inhibiteur de corrosion (DPSS) est ajouté à la solution corrosive, les valeurs de la tension à l'abandon deviennent plus ou moins stables et tendent à des valeurs plus positives que celle enregistrée en utilisant le blanc (figure III.3). Ainsi, ce déplacement est plus remarquable pour des concentrations élevées en inhibiteur. Ce comportement peut être expliqué par l'intervention des molécules de l'inhibiteur dans la formation de la couche du film sur la surface de l'électrode. En effet, l'adsorption de l'inhibiteur sur des sites de l'électrode est largement rapportée dans la littérature [17,35]

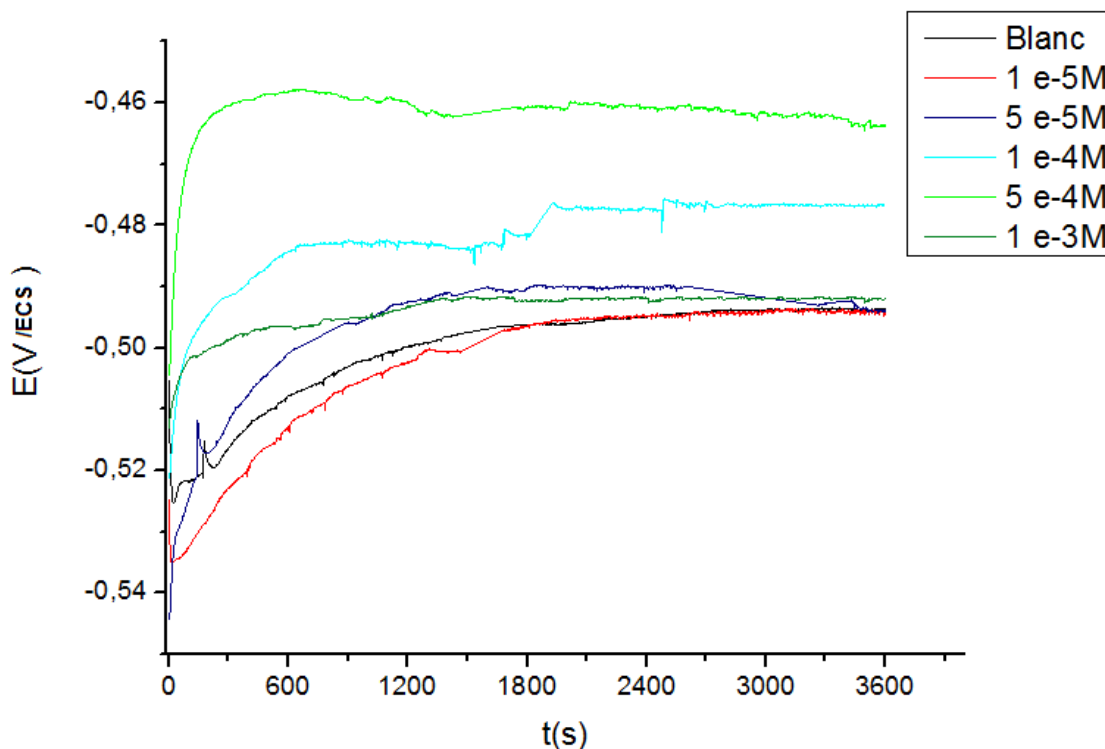


Figure III.3: Evolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier XC60 immergé dans HCl 1M à différentes concentrations en DPSS.

III.2. Etude potentiodynamique

L'efficacité de l'inhibition de corrosion par DPSS a été tout d'abord étudiée, à 25°C, par la méthode d'Evans.

La figure III.4 montre les courbes $\log|i| = f(E)$, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à $T = 25^\circ\text{C}$. Chaque courbe montre que les deux branches cathodique et anodique présentant chacune une partie linéaire étendue sur un large domaine de potentiel dit de Tafel. Ces parties linéaires sont exploitées pour déterminer les paramètres de la corrosion tels que : le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité de courant de corrosion i_{corr} , les pentes des droites de Tafel b_a et b_c . Ainsi, l'efficacité inhibitrice $\eta_E(\%)$ de la substance utilisée peut être évaluée en utilisant la relation suivante :

$$\eta_E(\%) = \left(\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}(\text{inh})}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100$$

Où i_{corr} et $i_{\text{corr(inh)}}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Les valeurs respectives de ces paramètres sont données dans le tableau III.1.

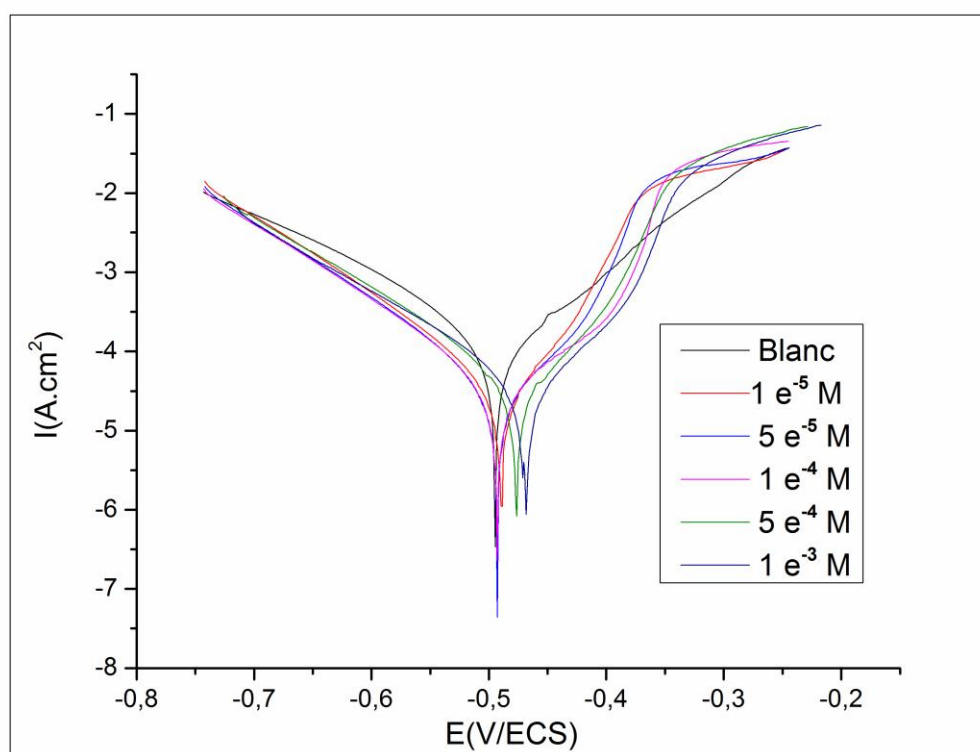


Figure III.4 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC60 immergé dans la solution corrosive à différentes concentrations en inhibiteur.

Tableau III.1 Principaux paramètres de corrosion de l'acier XC60, à $T = 25^\circ\text{C}$, en milieu corrosif en présence de l'inhibiteur DPSS.

C_{inh} (M)	0	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
E_{corr} (V)	-0.4948	-0.4893	-0.4928	-0.4907	-0.4745	-0.4599
b_a (mV)	94.7	79.7	97.0	93.9	57.7	71.9
$-b_c$ (mV)	94.57	92.8	81.6	85.0	64.7	110.1
i_{corr} (10^{-5} A/cm ²)	20.0	7.16	6.3	5.3	3.9	3.9
η_E (%)	-	64.2	68.5	73.5	80.5	80.5

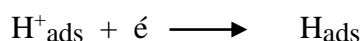
L'examen des résultats du tableau III.1 et des courbes de polarisation illustrées par la figure III.4 nous a permis de constater que :

-Les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation ont été déplacées vers les densités des courants les plus faibles ainsi que les valeurs du potentiel de corrosion sont décalées vers des valeurs plus nobles pour chaque concentration en inhibiteur.

-La forme des branches cathodiques montre que la réduction des protons H^+ à la surface de l'acier, s'effectue selon un mécanisme d'activation pure.

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [36].

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



L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

Soit purement chimique :



Soit électrochimique :



Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

-Dans le domaine anodique, l'effet de l'inhibiteur se manifeste par diminution de la dissolution anodique du fer en retardant l'évolution de la décharge des ions H^+ [37,38].

- La faible variation du potentiel de corrosion, avec l'augmentation de concentration d'inhibiteur, montre le caractère mixte de cet inhibiteur [16]. C'est-à-dire, les molécules de l'inhibiteur retardent simultanément les vitesses des réactions de transfert de charge anodique et cathodique.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Elle atteint une valeur maximale de 80.5% pour une concentration en DPSS supérieure ou égale à 10^{-3} M. Cette valeur élevée indique que l'inhibiteur étudié protège l'acier contre la corrosion en formant une couche protectrice de molécules de l'inhibiteur adsorbée sur presque la totalité de la surface de l'acier.

III.3 Etude par spectroscopie d'impédances électrochimiques

En plus de l'étude potentiodynamique, l'efficacité inhibitrice, des molécules de DPSS, a été étudiée par la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS). La figure III.5 montre l'évolution de l'impédance du système étudié (l'acier au carbone X60 en milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur étudié à différentes concentrations à 25°C) dans le plan complexe (de Nyquist).

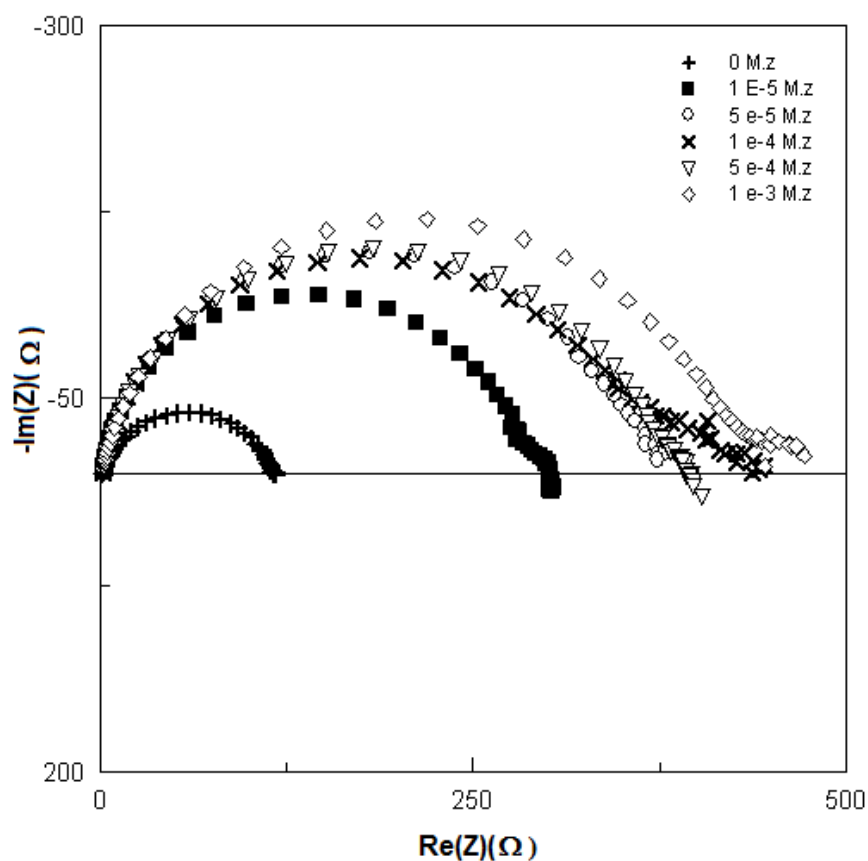


Figure III.5 : Diagramme de Nyquist relatif à l'acier XC60 dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur DPSS à 25°C.

D'après la figure III.5, les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits. Ceci peut être attribué à la différence de dispersion de la fréquence, du à l'hétérogénéité du système électrochimique ou à l'existence de plusieurs boucles dont les constantes de temps ne sont pas suffisamment séparés. Pour déterminer la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice, la réponse est souvent considérée comme étant une boucle capacitive d'une seule constante de temps. Les résultats obtenus selon cette hypothèse sont très satisfaisants puisqu'on désire déterminer la résistance de polarisation tirée de l'extrapolation de la boucle à basses fréquences. Notons qu'il est indispensable de soustraire la valeur de la résistance ohmique déduite de l'intersection avec l'axe des réels à hautes fréquences. Nous pouvons également remarquer que la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charge, est bien marquée. Ainsi que, les valeurs de l'impédance enregistrées en absence de l'inhibiteur sont faibles par rapport à celles obtenues en sa présence (tableau III.2). Ceci met en évidence l'intervention de composé sur le processus ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte. En effet, l'adsorption de ses molécules à la surface de l'électrode induit une impédance supplémentaire engendrant une augmentation de l'impédance totale et par conséquent de la résistance de polarisation. En effet, nous pouvons constater (figure III.5) que la résistance de polarisation (R_p) augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente. D'autre part, l'efficacité inhibitrice peut être déterminée à partir de la relation:

$$\eta_s(\%) = \frac{R_{inh} - R_{corr}}{R_{inh}} \times 100$$

Où R_{corr} et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de polarisation tirées du diagramme de Nyquist à basses fréquences, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les résultats de cette étude sont regroupés sur le tableau III.2.

Tableau III.2 Efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC60, à $T = 25^\circ\text{C}$, en milieu HCl 1M étudié par spectroscopie d'impédance.

C_{inh} (M)	0	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
$R_s(\Omega.cm^2)$	0.61	0.86	0.86	0.83	1.86	0.89
$R_p(\Omega.cm^2)$	58.3	149.4	186.1	196.9	218.1	235.2
$\eta_s(\%)$	-	60.98	68.67	70.39	73.27	75.21

III.4. Contribution à l'identification des spectres d'impédance

La forme des boucles capacitatives observées sur les diagrammes de Nyquist nous a incités à approfondir cette étude pour apporter une contribution permettant d'éclaircir les phénomènes gouvernant la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Etant donné que lors de l'étude de la corrosion du fer en milieu acide, les auteurs exploitent le plus souvent le diagramme de Nyquist. Ils admettent l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée à l'étape de transfert de charge la plus lente. Ils justifient ce résultat par le fait qu'une seule constante de temps peut être distinguée sur le diagramme. Parmi ces auteurs, une minorité d'entre eux présente également les diagrammes de Bode. Néanmoins, ces derniers mentionnent l'apparition d'une seule constante de temps en accord avec les résultats obtenus en utilisant les diagrammes de Nyquist. De ce fait, le circuit électrique équivalent le plus adopté (figure III.6) est constitué d'une résistance de transfert de charge en parallèle avec un condensateur (capacité de la double couche). Ceci conduit à des résultats largement suffisants puisqu'ils intéressent à la détermination de la résistance de polarisation. Cependant, la résistance de polarisation englobe plusieurs composantes dues aux phénomènes complexes ayant lieu lors de la corrosion. En effet, plusieurs phénomènes physiques, chimiques ou de transfert de charges (formation de film sur l'électrode à partir de réactifs, produits, inhibiteur...) contribuent dans la valeur de la résistance de polarisation. Afin de mettre l'accent sur ce point, nous jugeons nécessaire l'examen simultané des diagrammes de Nyquist et de Bode, relatifs à l'étude de la corrosion du fer, pour interpréter correctement ces diagrammes.

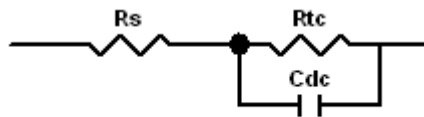


Figure 6 : Circuit électrique (de Randles) équivalent à une interface électrochimique simple très souvent utilisé dans la corrosion du fer en milieu acide.

R_s : la résistance de solution.

R_{tc} : la résistance de transfert de charge.

C_{dc} : capacité de double couche.

Les figures suivantes (figure III.7 et figure III.8) représentent les graphes de Nyquist et de Bode relatifs à l'étude de la corrosion de l'acier XC60 dans la solution corrosive HCl 1M. Chaque diagramme, lorsqu'il est examiné seul, montre l'existence d'une seule constante de temps. En effet, le diagramme de Nyquist illustre une seule boucle capacitive dont la fréquence au sommet est de 6.31 Hz. Cependant, cette fréquence est nettement différente à celle du sommet de la courbe de la phase (θ) en fonction de la fréquence. Au sommet de cette dernière courbe, la fréquence est de 398.11 Hz. Ceci confirme que ces diagrammes sont complexes et constitués d'au moins de deux boucles relatives à deux phénomènes dont les réponses ne sont pas suffisamment distincts. Ainsi, chaque diagramme peut mettre en évidence la contribution d'un seul phénomène à l'impédance totale. Ceci rend indispensable l'examen des deux diagrammes simultanément.

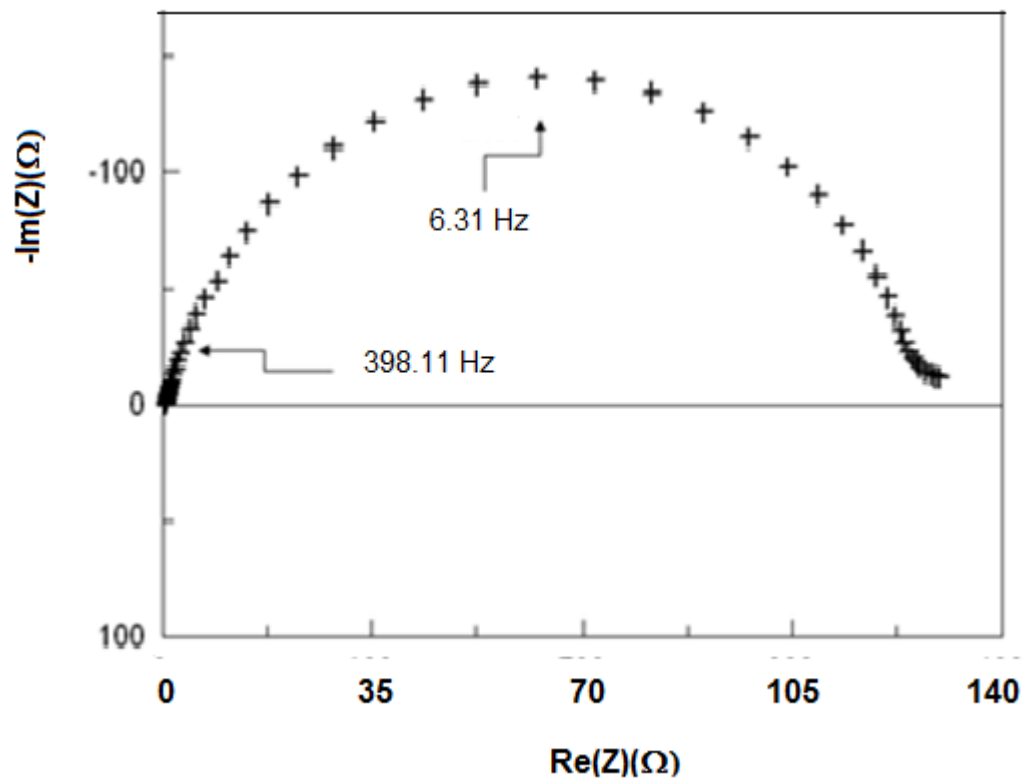


Figure III.7 : Diagramme de Nyquist relatif à la corrosion de l'acier XC60 dans la solution corrosive HCl 1M

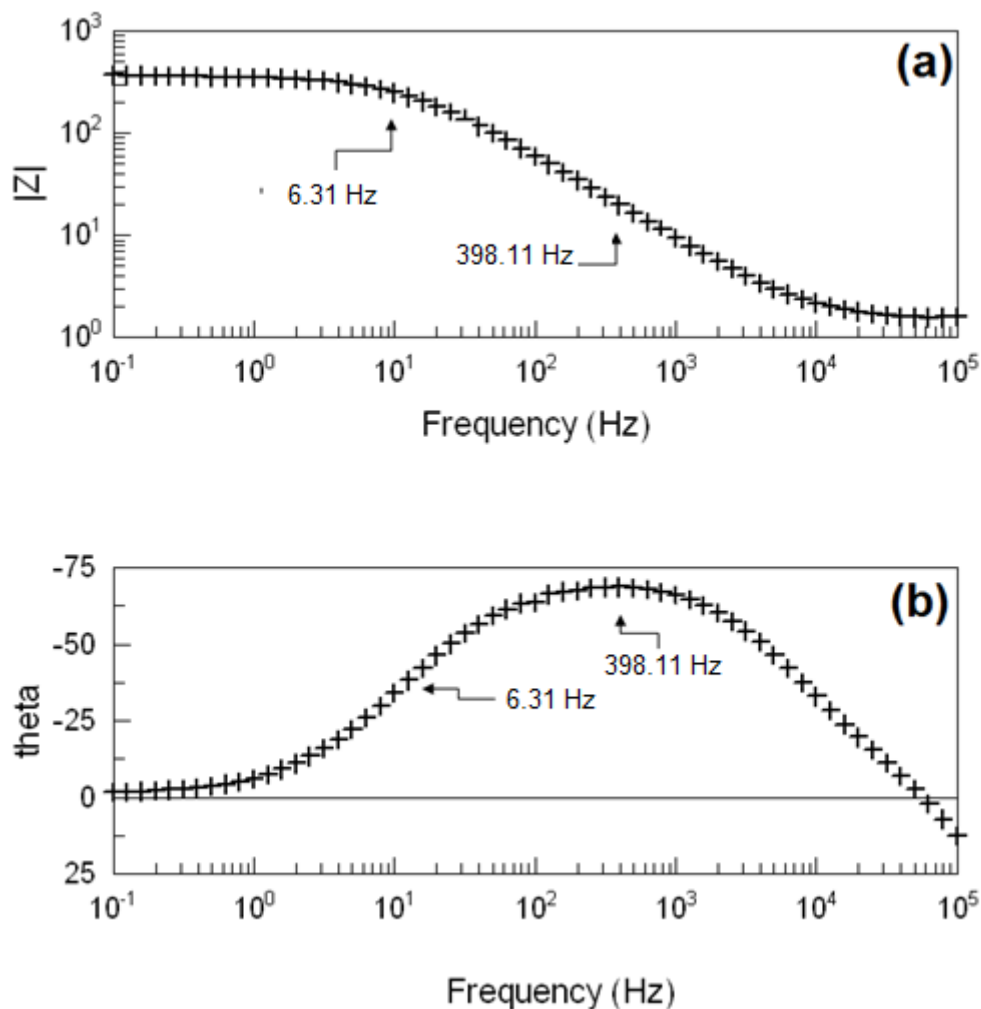


Figure III.8 : Diagramme de Bode relatif à la corrosion de l'acier XC60 dans la solution corrosive HCl 1M.

Pour justifier cette interprétation, nous présentons les diagrammes de Nyquist et de Bode enregistrés sur une cellule d'étalonnage formée de deux circuits électrique RC parallèles (figure III.9). Le résultat obtenu en utilisant cette cellule est représenté sur les figures III.10 et III.11. Ces figures montrent que la fréquence au sommet de chaque boucle capacitive du diagramme de Nyquist coïncidé avec celle du sommet correspondant du diagramme de Bode. Notons que sur ces deux diagrammes, les différentes parties des courbes peuvent être distinguées. Ceci est rendu possible puisque les constantes de temps sont suffisamment séparées.

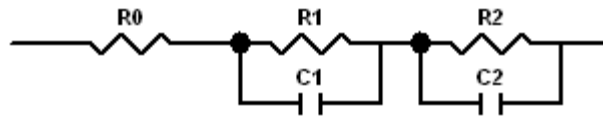


Figure III.9 :Circuit électrique relatif à la cellule d'étalonnage Solartron 12861.

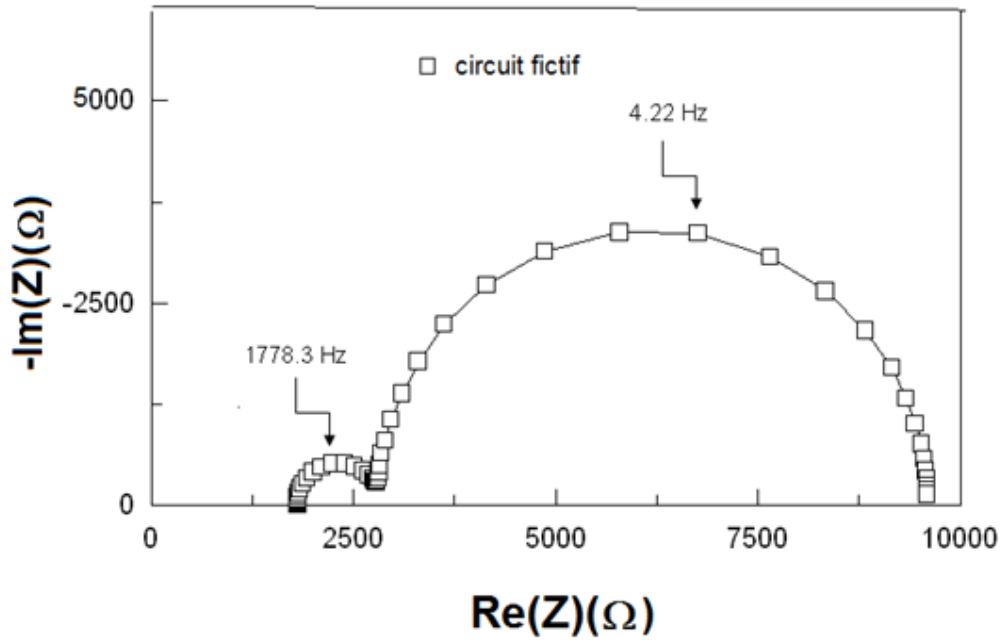


Figure III.10 : Diagramme de Nyquist de la cellule d'étalonnage Solartron 12861.

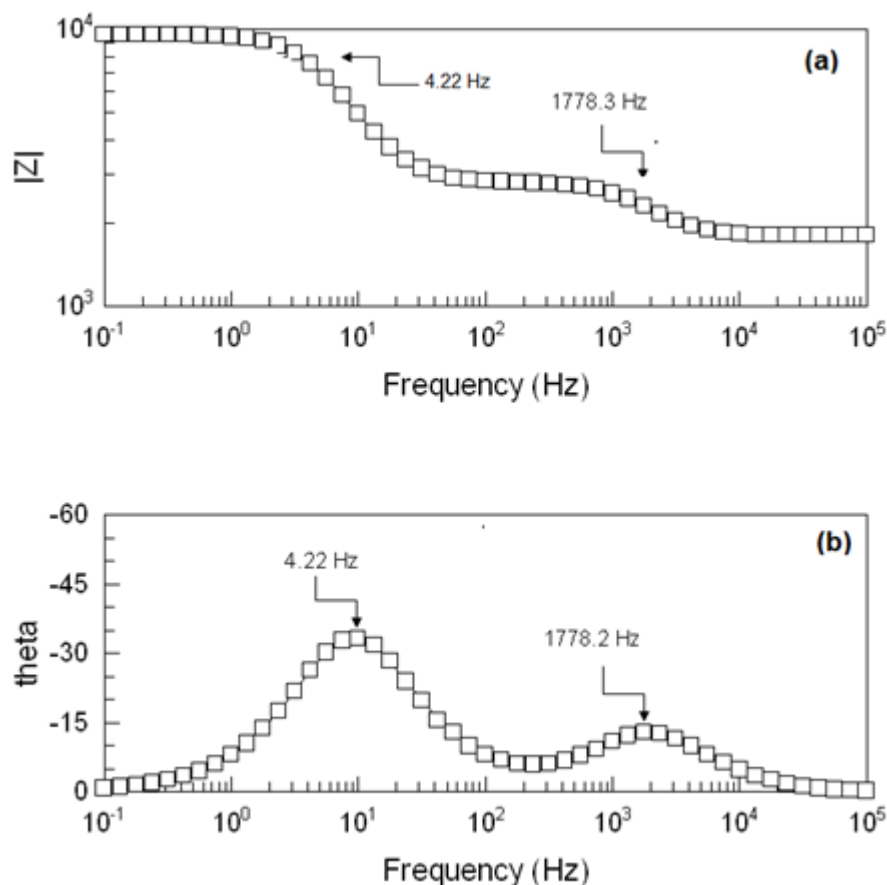


Figure III.11: Diagramme de Bode de l'impédance de la cellule d'étalonnage Solartron 12861.

Afin d'essayer d'interpréter les résultats précédents, nous allons étudier ce système en faisant varier deux paramètres : le temps d'immersion de l'électrode dans la solution corrosive et la polarisation appliquée à l'électrode. On se limite dans cette partie à l'étude du système au voisinage de la tension de corrosion.

III.4.1. Etude de l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction de Temps

Dans ce paragraphe, nous essayons suivre l'évolution de l'impédance électrochimique du système étudié dans la solution sans inhibiteur. Tout d'abord, un spectre d'impédance a été enregistré dès l'immersion de l'électrode dans la solution. Cet instant est près comme origine et les résultats de ce spectre seront attribués à $t = 0$ min. L'enregistrement du spectre dans les conditions d'enregistrement (de 10^5 à 10^{-2} Hz) dure environ 2 min. Pour atteindre les temps indiqués sur la figure III.12 et le tableau III.3 (de 0

à 120 min), le système d'étude est laissé à l'abandon avant d'entamer la mesure d'impédance suivante.

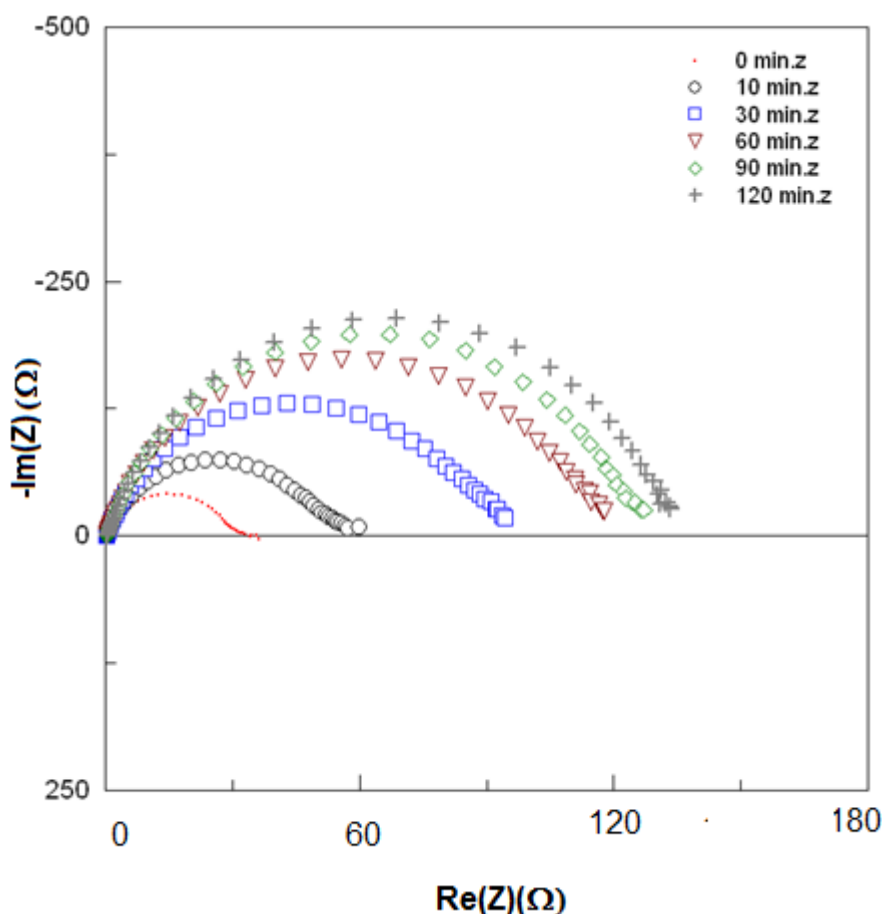


Figure III.12 : Evolution de l'impédance électrochimique lors de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en fonction du temps d'immersion.

Les spectres d'impédance de la figure III.12 montrent l'apparition de plusieurs boucles de différentes tailles et constantes de temps. Une boucle intervient à très haute fréquences (entre 10^5 et 10^4 Hz) traduisant un phénomène très rapide. Elle est également caractérisée par une taille très faible (quelques mΩ). Une autre boucle apparait aux basses fréquences également de faible taille et indiscernable de la boucle qui la précède. Cette boucle n'est pratiquement visible qu'aux premières minutes. Ces deux boucles (à très hautes fréquences et aux basses fréquences) seront négligées devant le reste du diagramme. Entre ces deux boucles limites, deux autres boucles peuvent être distinguées en examinant les diagrammes de Nyquist et de Bode simultanément. Les fréquences caractéristiques de ces boucles (f_B et f_N pour les fréquences tirées des sommets des diagrammes de Bode et

Nyquist respectivement), qui sont suffisamment séparées, sont regroupées sur le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres obtenus par mesure de l'impédance électrochimique lors de la corrosion de l'acier XC60 en solution HCl en fonction du temps d'immersion.

t(min)	0	10	30	60	90	120
$R_s(\Omega.cm^2)$	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
$R1(\Omega.cm^2)$	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
$R2(\Omega.cm^2)$	15.1	27.1	47.1	60.5	66.1	70.7
$CPE-T (10^{-4})$	1.95	1.59	1.3	1.07	0.95	0.91
CPE-P	0.69	0.69	0.69	0.72	0.73	0.74
$C1 (10^{-5}F.cm^{-2})$	2.38	2.22	2.28	2.22	2.26	2.34
$f_B(Hz)$	398.11	398.11	398.11	398.11	398.11	398.11
$f_N(Hz)$	31.62	15.85	7.94	6.31	6.31	5.01

Tenons compte de ces considérations, un circuit électrique équivalent au système étudié peut être proposé (figure III.13). La similitude (figure III.14) entre les résultats expérimentaux et ceux du circuit électrique équivalent montrent l'existence de deux boucles. La première semble être pratiquement indépendante du temps. En effet, la partie réelle de son impédance est de $6.5 \pm 0.5\Omega$. La modélisation de cette boucle avec un circuit électrique RC parallèle semble être satisfaisante. Cependant, la seconde boucle est caractérisée par une impédance qui varie avec le temps d'immersion et de valeurs beaucoup plus importante. Cette dernière boucle, relativement aplatie, peut être simulée à un circuit RCPE parallèle. Le terme CPE désigne un élément de phase constante (pour constant phase element en anglais). Le circuit électrique équivalent au système étudié est

représenté sur la figure III.13. Les résultats de cette similitude entre les courbes expérimentales et celles du circuit électrique équivalent sont rassemblés sur le tableau III.3.

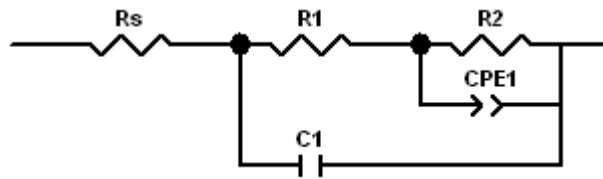


Figure III.13:Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution.

CPE:remplace un condensateur pour rendre compte des inhomogénéités de surface (par l'intermédiaire d'un coefficient n compris entre 0 et 1), de la résistance de l'électrolyte (R_s) et de la résistance R_2 qui représente probablement une résistance de transfert de charge.

L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n}$$

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

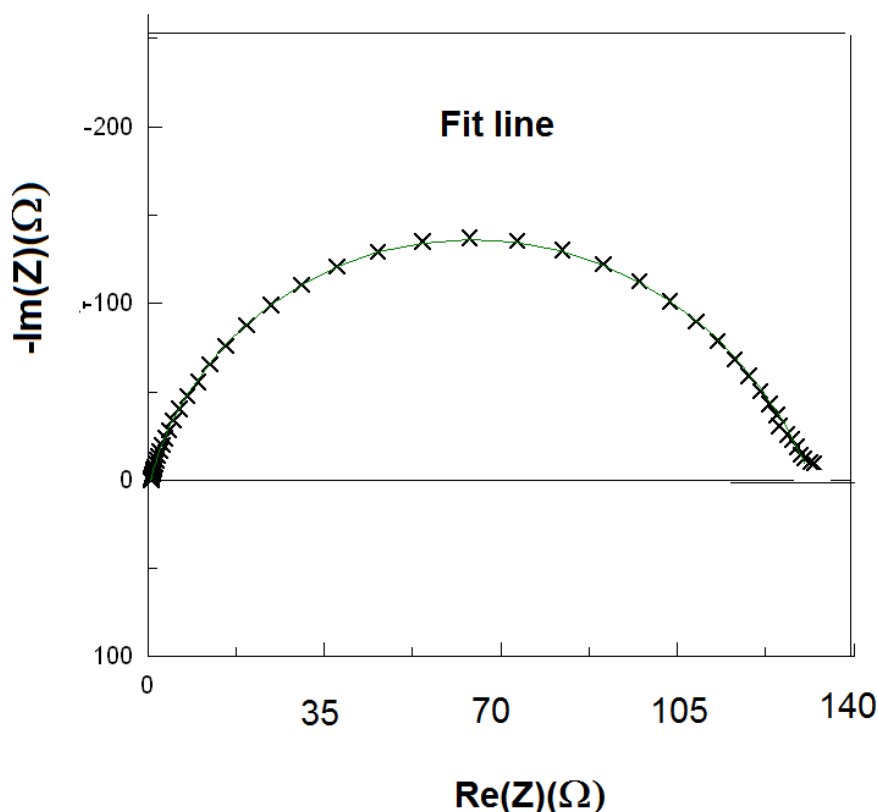


Figure III.14: Diagramme de Nyquist enregistré lors de la corrosion de l'acier XC60 dans HCl 1M, à 25°C, Après immersion 1h, en ligne continue la courbe simulé de fit.

Une autre étude a été réalisée en utilisant l'inhibiteur DPSS à différentes concentrations dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus sans inhibiteur mais les tailles des boucles sont plus importantes. Ceci rend difficile la distinction faite précédemment.

III.4.2. Etude de l'évolution de l'impédance en fonction de la polarisation

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution des spectres d'impédance selon la tension appliquée à l'électrode. Cette étude est effectuée au voisinage de la tension à l'abandon. Les valeurs de la tension (dc) appliquée à l'électrode est de 5, 10, 20 et 30 mV par rapport à la valeur de la tension à circuit ouvert. Dans cet intervalle de tension, les spectres d'impédance sont globalement comparables. Néanmoins, la taille du spectre diminue avec la tension (en valeur absolue) imposée. La figure III.15 montre trois spectres typiques obtenus pour les tensions appliquées suivantes : -30, 0 et +30 mV/OCP. Elle

montre également que la résistance de polarisation diminue lorsqu'une tension continue est appliquée à l'électrode. Cette diminution représente 15% et 21% pour les tensions imposées égales à -30 et +30 mV respectivement.

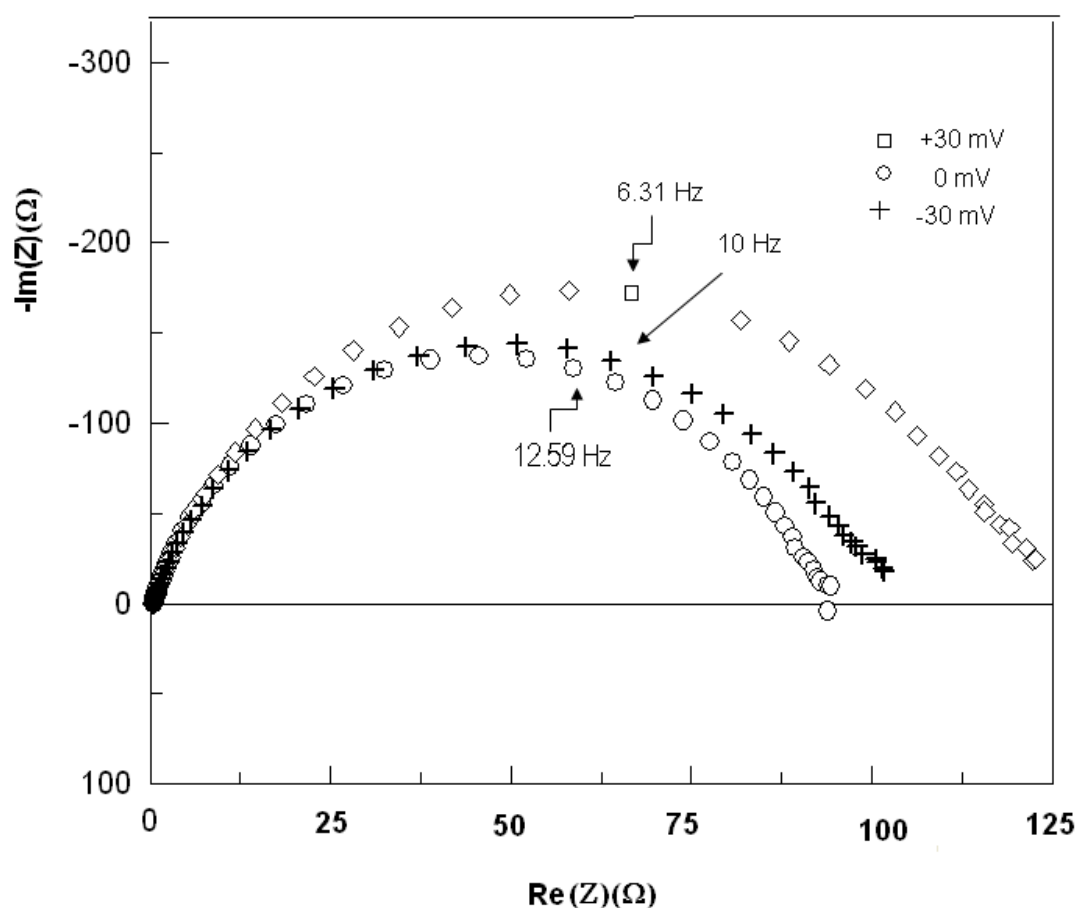


Figure III.15: Diagramme de Nyquist enregistré lors de la corrosion de l'acier XC60 dans HCl 1M, à 25°C, pour des différentes valeurs de potentiel imposé.

La modélisation des résultats obtenus avec le circuit électrique équivalent de la figure III.13 montre une bonne similitude. Ainsi, la taille de la première boucle, qui apparue à hautes fréquences semble être indépendante du potentiel imposé. Cependant, celle obtenue aux basses fréquences dépend de la tension imposée (tableau III.4). Ce résultat, qui soutient le résultat du paragraphe précédent (& III.4.1), permet d'attribuer la première boucle à un phénomène de concentration (chimique) tandis que la seconde peut être associée à un phénomène de transfert de charge. Étant donné que la réaction de réduction des protons est plus lente que celle de l'oxydation du fer [25], cette dernière boucle est probablement due à une étape électrochimique de cette réduction. Une étude

similaire mais aux potentiel proches des tensions thermodynamiques des couples Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 pourrait apporter d'autres renseignements. D'autre part, la fréquence au sommet (f_N) de la boucle apparue aux basses fréquences varie avec la tension imposée (figure III.15). Par contre, la fréquence caractéristique de la boucle capacitive obtenue à hautes fréquences (f_B) est indépendante de la tension appliquée (figure III.15).

Tableau III.4 : Les paramètres obtenus, relatifs à la corrosion de l'acier XC60 en solution HCl1M en fonction du potentiel imposé, déduits de la simulation au circuit électrique équivalent de la figure III.13.

	0 mV	-30mV	+30mV
$R_s(\Omega.\text{cm}^2)$	0.89	0.94	0.98
$R_1(\Omega.\text{cm}^2)$	4.53	5.88	6.25
$R_2(\Omega.\text{cm}^2)$	60.3	49.3	45.3
C_{pE2-T}	1.07 e^{-4}	1.1 e^{-4}	9.18 e^{-5}
C_{pE2-P}	0.71525	0.693	0.708
$C_1(10^{-5}) (\text{F}.\text{cm}^{-2})$	2.39	2.46	2.58
$f_B(\text{Hz})$	398.11	398.11	398.11
$f_N(\text{Hz})$	6.31	10	12.59

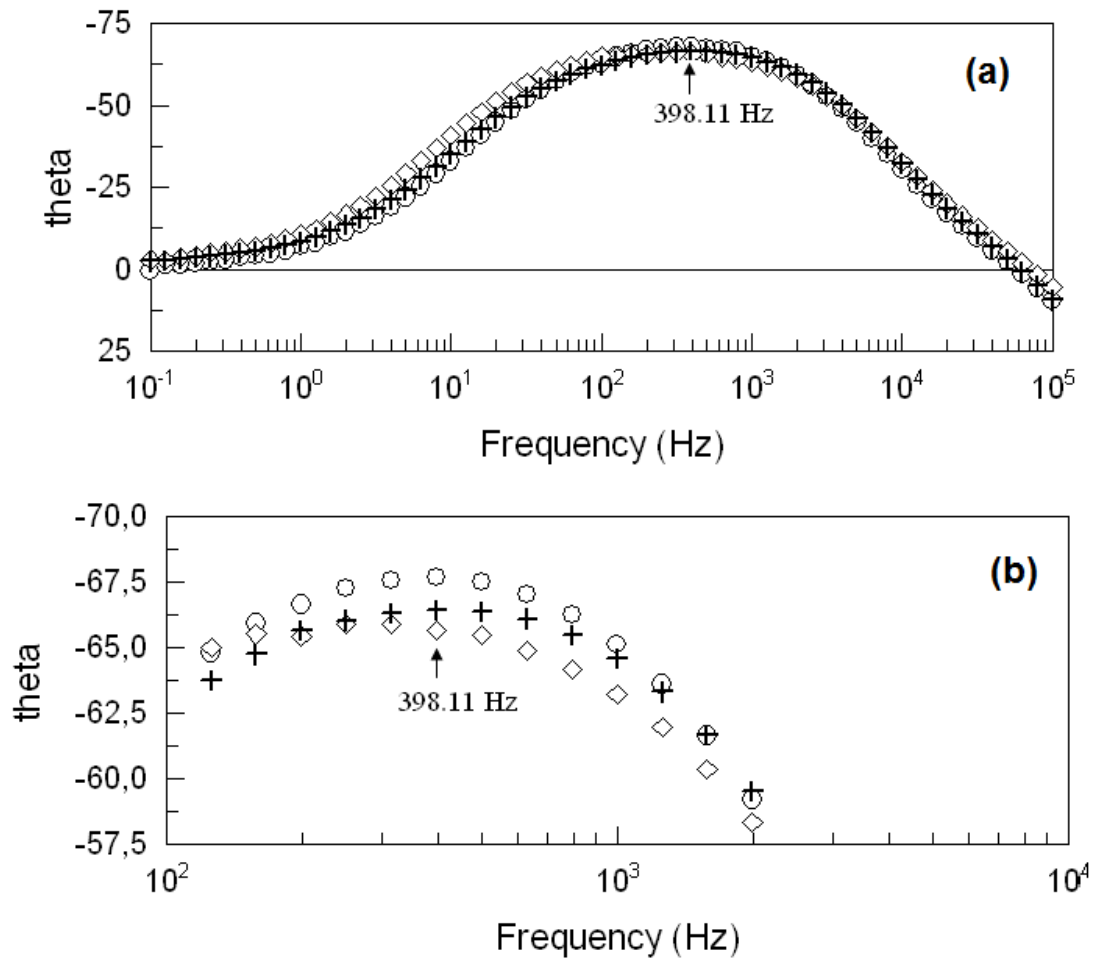


Figure III.16: Diagramme de Bode enregistré lors de la corrosion de l'acier XC60 dans HCl 1M, à 25°C, pour des différentes valeurs de potentiel imposé.

(a) Diagramme de Bode complet, (b) agrandissement du diagramme au sommet de la première boucle.

L'utilisation de l'inhibiteur DPSS, à différente concentration, conduit à des résultats comparables à ceux obtenus sans inhibiteur. Cependant, les valeurs des impédances engendrées sont plus élevées. Ainsi, l'effet de la tension imposée sur les différentes parties du diagramme est moins discernable.

Suite aux résultats de cette étude, le circuit électrique équivalent au système étudié, le plus approprié, sera donc (figure III. 17) :

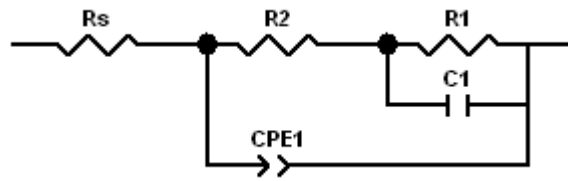


Figure III.17: Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution

Conclusion

Le présent travail que nous avons réalisé dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives.

La première a été consacrée à l'évaluation du pouvoir inhibiteur, d'une substance de synthèse, sur l'acier XC60 en milieu HCl 1M. Tout d'abord, le suivi de la tension à circuit ouvert et celui de la résistance de polarisation en fonction de temps fait apparaître que le temps d'immersion optimal dans la solution corrosive est d'une (01) heure. Ensuite, l'efficacité inhibitrice du DPSS a été étudiée par les méthodes d'Evans et de Stern. Cette étude a montré qu'un maximum de l'efficacité inhibitrice est obtenu pour une concentration de 10^{-3} mol/L. Ce maximum correspond à un taux d'inhibition de 80.5% et 75.2% déterminés par les deux méthodes respectivement.

Le deuxième volet du travail a été consacré à une contribution à l'identification des spectres d'impédance. L'effet du temps d'immersion et celui de la polarisation de l'électrode a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats de cette partie d'étude, obtenus en exploitant les diagrammes de Nyquist et de Bode simultanément mis en évidence la présence de deux boucles intégrées l'une dans l'autre à cause de leurs constantes de temps qui sont proches l'un de l'autre. Les évolutions des boucles en fonction du temps et de la polarisation montrent que la boucle apparue à des hautes fréquences est indépendante (en termes de taille et constante de temps) du temps et du potentiel imposé. Cependant, la boucle capacitive basses fréquences dépend du temps d'immersion et de la polarisation d'électrode. Ceci peut être expliqué par la présence d'un phénomène chimique à côté d'un autre phénomène relatif au transfert de charge.

Une étude complémentaire en appliquant des tensions aux voisinages des tensions thermodynamiques des couples Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 pourrait constituer une perspective intéressante de ce travail.

Références

bibliographiques

Références

- [1] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [2] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour, Y.S. Abdel-Ghany, A. Baraka, Eur. J. Med. Chem., 43 (2008) 456.
- [3] K. Zheng, J. He, J. Zhang, Chinese Chem. Lett., 19 (2008) 1281.
- [4] J-P. Bellier, Lecoecur, La corrosion des matériaux métalliques en bouche, article disponible sur www.stbsi.csom, consulté le Mai 2019.
- [5] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, "Métallurgie générale", partie corrosion, Edit. Masson, Paris (1969).
- [6] J.J. L'amoureux, "Précis de corrosion", Edit. Beauchemin, Canada (1994).
- [7] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", Edit. MC GAW-Hill Book, New York (1986)
- [8] F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas, "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edit. Paris (2001) p. 263.
- [9] G. Beranger et H. Mazille, "Corrosion des métaux et alliages", Edit Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris (2002) p. 211.
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère, "Corrosion et anticorrosion", Chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [11] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, C.C. Nathan, Houston, Ed. NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection. 4 (1965) 79.
- [12] V. Thouard, J. Rochett, "Construire avec les bétons" Edit. Moniteur, Paris (2000).
- [13] M. Chritov, A. Popova, Corros. Sci., 46 (2004) 1613.
- [14] A. Almusallam, A.S. AL-Gahtani, Aziz, RasheeduZzafar, *Construction and Building Mater.*, 10 (1996) 123.
- [15] G. Banerjee, S.N. Malhotra, *Corros. Sci.*, 48 (1992) 10.
- [16] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, C.C. Nathan, Houston, Ed. Nace, National Association of Corrosion Engineers, USA., (1973) p 28.
- [17] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.

Références bibliographiques

Ferrara, Italy, (15-19 sept 1980) 453.

[18] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butter Worths London. (1962)147.

[19] N.Hackerman, A.C. Makrides , J. Ind. Eng. Chem., 46 (1954) 523.

[20] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser Ed., Science Press, Princeton, N.J., (1979) p. 279.

[21] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld Ed., Marcel Dekker, New York, (1987) p. 119.

[22] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J., 5(1970) 270.

[23] D. Chadwick et T. Hashemi, Corros. Sci., 20 (1978) 88.

[24] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 138.

[25] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, 20 (1968) 407.

[26] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Eletrochimica Metallorm, 3 (1968) 407.

[27] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edit, Alden Press, Oxford, (1993) p. 489.

[28] A. Kheniche, Thèse de Doctorat « Synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff teradentate, applications électrochimiques », Université M. Boudiaf-M'sila (2019).

[29] W.B., Rossiter, F.J., Hamilton, Phys. Methods Chem., Electrochem. methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc, (1986) p. 904.

[30] C. Fiaud. Inhibiteur de corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité Métallurgie. MB3 (1990) pp. M160 1-16.

[31] C. Gabrielli, *Spectra 2000*, 19 (1991) 24.

[32] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Japan Soc*, 27(1978), 573.

[33] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).

[34] S. Bradford, Corrosion, Protection, Van Nostrand Reinhold Ed., New York (1992).

Références bibliographiques

- [35] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat "*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions Hydrodynamiques*", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [36] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, "*Matériaux et Techniques*", 76 (1988) 36.
- [37] C. Cao, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2073.
- [38] P. Raja, M. Sethuraman, *Materials Letters* 62 (2008) 1602.