



Année Universitaire : 2015-2016

**Master Sciences et Techniques : CMBA  
Chimie des Molécules Bio Actives**



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion  
d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire  
par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-  
Thiazoles**

**Présenté par:**

**BOUZEKRI Omayma**

**Encadré par:**

- Pr. Mustapha TALEB
- Pr. Chakib AMEZIANE HASSANI

**Soutenu Le 15 Juin 2016 devant le jury composé de:**

- Mr. Chakib AMEZIANE HASSANI
- Mr. Mustapha TALEB
- Mme. Adiba KANDRI RODI
- Mr. Abdellah FARAH



**Stage effectué au :** *Laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie, de Modélisation et d'Environnement (LIEME), de FSDM - Fès.*

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



**Nom et prénom:** BOUZEKRI Omayma

**Année Universitaire :** 2015/2016

**Titre:** Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-Thiazoles

### Résumé

L'objectif principal de ce travail est de tester des composés organiques de type pyrazole-thiazole sur l'inhibition de la corrosion d'acier en milieu chlorhydrique 1M. L'étude a été réalisée à travers les méthodes gravimétriques et électrochimiques. On observe une bonne concordance entre les résultats gravimétriques et les résultats électrochimique.

L'examen de N-[(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl]-1,3-thiazol-2-amine (P-Th1) et bis(N,N-bis[3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl]-1,3-thiazol-2-amine) (P-Th2), L'efficacité inhibitrice des deux composés testés augmente avec la concentration des inhibiteurs, et atteignent 91,6% à  $10^{-3}$ M pour P-Th 2, et 83,5% à  $10^{-3}$ M pour P-Th 1, l'effet de température a été étudié entre 308-338 K, l'énergie d'activation  $E_a$  et autres paramètres thermodynamiques ont été calculés, L'adsorption des deux composés sur la surface d'acier obéit l'isotherme de Langmuir. L'étude des courbes de polarisation montre que les deux composés sont de type mixte.

**Mots clés:** Corrosion acide, inhibition, dérivé pyrazole-thiazole, acier C38.

# *Dédicace*

Je dédie ce travail

A mon père, mon modèle dans la vie, et mon professeur.

A ma mère, la source de l'affection et de l'amour.

A ma sœur, ma fidèle amie qui m'inspire dans ma vie.

A tous mes amis proches.

## *Remerciements*

*Mon stage de mémoire de master a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie, Modélisation et d'Environnement (LIEME), de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM - Fès.).*

*J'exprime mes profonds remerciements au Professeur Monsieur **Mustapha TALEB**, pour m'avoir accepté et accueilli dans son laboratoire. Je vous exprime ma grande reconnaissance pour le meilleur accueil que vous m'avez réservé pendant cette durée de stage. Votre grande rigueur scientifique et votre bienveillance resteront pour moi un exemple.*

*Je remercie chaleureusement mon Encadrant, Professeur Monsieur **Chakib AMEZIANE HASSANI**, de m'avoir fourni le long de ce stage, tous les conseils, les remarques et les encouragements qui m'ont été d'une importance capitale pour mener à bien ce travail. Veuillez trouver ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.*

*Je tiens à remercier également mes Professeurs **A. FARAH** et **A. KANDRI RODI** de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en acceptant de participer au jury de ce mémoire de fin d'études.*

*Merci également à tous les enseignants ayant efficacement contribué à ma formation le long de mon cursus universitaire. Particulièrement **Pr. OUZZANI CHADI Fouad**, le responsable de master.*

*Ma profonde gratitude à la doctorante **ISMAILY ALAOUI Khadija** de son assistance pendant la période du stage. Je tiens à citer tous les autres doctorants et doctorantes, Ainsi mes collègues dans le laboratoire (LIEME).*

## LISTE DES FIGURES

**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.

**Figure I-2.** Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

**Figure II-1.** Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

**Figure II-2.** Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.

**Figure II-3.** La courbe  $I=f(E)$  caractéristique d'une cinétique de diffusion pure

**Figure II-4.** La courbe  $I=f(E)$  caractéristique d'une cinétique mixte.

**Figure II-5.** Application d'une perturbation en tension  $E(t)$  et obtention d'une réponse en  $I(t)$ .

**Figure II-6.** Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique.

**Figure II-7.** Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pure).

**Figure II-8.** Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge et de matière (a) et leur circuit équivalent (b).

**Figure III-1.** Variation de  $W_{\text{corr}}$  avec la température en absence et en présence des deux inhibiteurs à la concentration  $10^{-3}$ .

**Figure III-2.** Droites d'Arrhénius de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur P-Th1 et P-Th2.

**Figure III-3.** Variation de  $\ln (W_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  à différentes concentrations en inhibiteur P-Th1 et P-Th2.

**Figure III-4.** Isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M à 298K en présence P-Th1 et P-Th2.

**Figure III-5.** Diagrammes d'impédance électrochimique relatifs à l'interface acier doux /HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs P-Th 1 et P-Th 2 à différentes concentrations et à 298K.

**Figure III-6.** Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de P-Th 1 et P-Th 2.

**Figure III-7.** Diagrammes d'impédance électrochimique relatifs à l'interface acier doux /HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs P-Th 1 et P-Th 2 à différentes concentrations et à 298K.

**Figure III-8.** Circuit électrique équivalent de l'interface acier/HCl en absence et en présence des inhibiteurs P-Th1 et P-Th2.

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I-1.** Principaux inhibiteurs utilisés en milieu acide

**Tableau III-1.** La composition chimique de l'acier C38.

**Tableau III-2.** Les deux inhibiteurs étudiés.

**Tableau III-3.** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations des composés étudiés en milieu acide chlorhydrique 1M.

**Tableau III-4.** Valeurs de la vitesse de corrosion ( $W_{\text{corr}}$ ) et d'efficacité inhibitrice ( $E_{\text{inh}}$ ), en fonction de la température à différentes concentrations ( $10^{-3}$  M à  $5.10^{-5}$ M) en inhibiteurs.

**Tableau III-5.** Les valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier dans HCl 1M seul et en présence des inhibiteurs étudiés à différentes concentrations.

**Tableau III-6.** Les valeurs des enthalpies d'activation  $\Delta H^*$  et des entropies d'activation  $\Delta S^*$ .

**Tableau III-7.** Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des inhibiteurs.

**Tableau III-8.** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de P-Th1 et P-Th2 à 25°C.

**Tableau III-9.** Différentes paramètres issus des diagrammes d'impédance pour les deux inhibiteurs P-Th1 et P-Th2.

# ABRÉVIATIONS

**P-Th 1:** N-[(3, 5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl]-1, 3-thiazol-2-amine.

**P-Th 2:** bis (N, N-bis[(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl]-1,3-thiazol-2-amine.

**ba , bc:** Pentés de Tafel respectivement anodique et cathodique.

**Cdc:** Capacité de la double couche.

**CEE :** Circuit électrique équivalent.

**Cinh :** concentration de l'inhibiteur.

**CPE :** Élément à phase constante.

**ECS :** Electrode au Calomel Saturé.

**Ecorr:** Potentiel de corrosion.

$E_a^{inh}$  : Energie d'activation d'inhibiteur.

**Icorr:** Densité de courant de corrosion.

**Kads :** Constante d'équilibre d'adsorption.

**Kdes :** Constante d'équilibre de désorption.

**Re :** Résistance électrolytique.

**Rp :** Résistance de polarisation.

**Rt :** Résistance de transfert de charge.

**Re(Z), Im(Z) :** parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire.

**SIE :** Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**Vads :** Vitesse d'adsorption.

**Vdes :** Vitesse de désorption.

**Wcorr :** Vitesse de corrosion sans inhibiteur.

**Winh :** Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

**ZD :** Impédance de diffusion.

**ZF :** Impédance Faradique.

**Zw :** Impédance de Warburg.

$\Delta G_{ads}$  : Enthalpie libre d'adsorption.

$\Delta H_{ads}$  : Enthalpie d'activation d'adsorption.

$\Delta S_{ads}$  : Enthalpie libre d'adsorption.

$\eta$ : surtension d'électrode.



# Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Etude Bibliographique .....	3
I- Généralités sur la corrosion : .....	3
I-1- Définition et modes de corrosion : .....	3
<b>I-1-1 Corrosion :</b> .....	3
<b>I-1-2 Modes de corrosion :</b> .....	3
<b>I-1-3 Classification des différentes formes de corrosion :</b> .....	4
I-2.Facteurs influençant la corrosion : .....	5
<b>I-2-1 Effet de la température :</b> .....	5
<b>I-2-2 Effet de l'acidité :</b> .....	5
<b>I-2-3 Effet de la structure du matériau :</b> .....	5
<b>I-2-4 Effet de salinité :</b> .....	5
II- Protection contre la corrosion : .....	6
<b>II-1-1 Protection par revêtement métalliques :</b> .....	6
<b>II-1-2 Revêtement inorganiques non métallique :</b> .....	7
<b>II-1-3 Revêtement organique :</b> .....	7
II-2. Protection par inhibitions : .....	7
<b>II-2-1 définition :</b> .....	8
<b>II-2-2 Propriétés d'inhibiteur :</b> .....	8
<b>II-2-3 Utilisation des inhibiteurs de corrosion :</b> .....	8
<b>II-2-4 Classes d'inhibiteurs :</b> .....	8
III- Inhibition de la corrosion en milieu acide : .....	11
III-1 Facteurs influencent l'adsorption d'inhibiteur : .....	12
<b>III-1-1 Type d'adsorption :</b> .....	12
<b>III-1-2 Structure moléculaire des inhibiteurs :</b> .....	13
<b>III-1-3 Influence de la densité électronique :</b> .....	14
<b>III-1-4 Influence de la concentration :</b> .....	14
<b>III-1-5 Effet de la température :</b> .....	15
IV - Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux dans un milieu acide : .....	16
Chapitre II : Méthode d'étude de la corrosion .....	17
I- Méthode gravimétrique : .....	17

II- Méthodes électrochimiques : .....	18
II-1 Méthode électrochimique stationnaire : .....	18
<b>II-1-1 Courbes de polarisation (I-E) :</b> .....	18
<b>II-1-2 Types de cinétique du processus de corrosion:</b> .....	20
II-2 Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique : .....	22
<b>II-2-1. Expression analytique de l'impédance électrochimique :</b> .....	23
<b>II-2-2. Formes de diagramme d'impédance :</b> .....	25
Chapitre III : Résultats et discussion.....	28
I- Condition expérimental : .....	29
I-1. Matériau testé : .....	29
I-2. Milieu corrosif : .....	29
I-3. Inhibiteurs testés : .....	29
I-4. Protocole expérimental : .....	30
II- Etude gravimétrique : .....	30
II-1. Effet de la concentration en inhibiteurs : .....	30
II-2. Effet de la température : .....	31
II-3. Paramètres thermodynamiques d'activation : .....	33
<b>II-3.1 Energie d'activation :</b> .....	33
<b>II-3-2. Enthalpie et Entropie d'activation :</b> .....	36
<b>II-4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption :</b> .....	38
<b>II-4-1. Isotherme d'adsorption :</b> .....	38
<b>II-4-2. Energie libre d'adsorption :</b> .....	39
III- Etude électrochimique : .....	39
III-1. Courbes de polarisation : .....	40
III -2. Etude électrochimique transitoire : .....	42
<b>III-2.1. Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist des inhibiteurs testés :</b> .....	42
<b>III-2.2. Circuit électrique équivalent (CEE) :</b> .....	43
<b>III-2.3. Analyse des diagrammes d'impédance :</b> .....	45
<b>III-2.4. Analyse des paramètres électrochimiques :</b> .....	46
Conclusion générale .....	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	48

## Introduction générale

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie et dans de nombreux procédés de synthèse industrielle, leur agressivité provoque le phénomène de la corrosion.

Les problèmes de la corrosion ont reçu une attention considérable en raison de leur attaque sur les matériaux.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matière première et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

D'un point de vue économique et environnemental, la corrosion est un phénomène qui est parfois utile lorsqu'il permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface d'un matériau le protège d'une dégradation future. Mais dans la plupart des cas, ce phénomène est nuisible et coûte cher au niveau mondial par exemple, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, ce qui représente 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs à savoir la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température etc....

La corrosion est une combinaison de multiples phénomènes d'origine physique, chimique et mécanique. La compréhension de ces phénomènes doit permettre de lutter plus efficacement contre la dégradation des matériaux en choisissant la méthode de protection la mieux appropriées [2].

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion 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 néfaste dans d'autres conditions. Les inhibiteurs sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide.

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques (inhibiteurs) reste elle aussi un domaine de recherche très attractif en

raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Ingénierie d'Electrochimie, Modélisation et Environnement FSDM, l'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet inhibiteur de deux molécules organiques dérivés de pyrazoles-thiazoles vis-à-vis la corrosion d'un acier C38 dans le milieu acide chlorhydrique molaire.

Dans cette étude nous envisagerons l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion, en utilisant la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques afin de déterminer l'efficacité inhibitrice, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et son inhibition dans un milieu acide.
- Le deuxième chapitre décrit les méthodes d'étude permettant de suivre le phénomène de corrosion ; méthode gravimétrique et électrochimique.
- Le troisième chapitre étudie l'activité inhibitrice de la corrosion en milieu acide en se basant sur des résultats expérimentaux.

# Chapitre I : Etude Bibliographique

---

## I- Généralités sur la corrosion :

### I-1- Définition et modes de corrosion :

#### I-1-1 Corrosion :

La corrosion est un phénomène vandale, c'est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement ; elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxydes par une attaque plus au moins rapide du milieu corrosif [1].

#### I-1-2 Modes de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On peut distinguer trois types de corrosion :

##### ➤ **Corrosion chimique :**

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse (forme un dépôt solide plus ou moins protecteur) ou une phase liquide (extrêmement rares : exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...) [2].

##### ➤ **Corrosion électrochimique :**

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [3].

### ➤ **Corrosion bactérienne :**

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [4].

### **I-1-3 Classification des différentes formes de corrosion :**

#### 1- Corrosion uniforme :

La corrosion peut être généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau [5].

#### 2- Corrosion localisée :

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications [6].

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant le type de l'inhomogénéité du système (métal/milieu agressif), nous pouvons subdiviser la corrosion localisée en huit types :

- ✓ La corrosion galvanique (corrosion bimétallique) : Comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé.
- ✓ La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
- ✓ La corrosion par piqûres : C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.
- ✓ La corrosion sélective est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse
- ✓ Corrosion intergranulaire : (intergranular corrosion) est une attaque préférentielle aux des joints de grains du métal. Souvent, il y a une précipitation au niveau du joints de grains.

- ✓ La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.
- ✓ La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.
- ✓ La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

## **I-2. Facteurs influençant la corrosion :**

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (Température, convection, irradiation, etc.),
- Sollicitation mécaniques (Contraintes, chocs, frottements, etc.).

### **I-2-1 Effet de la température :**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [7].

### **I-2-2 Effet de l'acidité :**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques, donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [8].

### **I-2-3 Effet de la structure du matériau :**

La structure du matériau joue un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération la composition de l'alliage, la forme, les défauts de fabrication, l'état de la surface... [9].

### **I-2-4 Effet de salinité :**

La présence des ions chlorures en solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée [10].

## **II- Protection contre la corrosion :**

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu.

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 (inhibiteurs de corrosion) [11].

### **II-1- Protection par revêtements :**

#### **II-1-1 Protection par revêtement métalliques :**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques, On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques [12] :

- ▣ Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).
- ▣ Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

##### a. Les revêtements cathodiques :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

##### b. Les revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  .



## **II-1-2 Revêtement inorganiques non métallique :**

Les revêtements inorganiques non métalliques sont deux types [13] :

### **▣ Les couches de conversion :**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- ⊗ L'anodisation,
- ⊗ La phosphatation,
- ⊗ La sulfuration.

### **▣ Les couches étrangères au substrat :**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

Ceux plus nobles que le substrat,

- ⊗ Les émaux,
- ⊗ Les ciments,
- ⊗ Les céramiques réfractaires.

## **II-1-3 Revêtement organique :**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [14] :

- ⊗ Les peintures et vernis,
- ⊗ les bitumes,
- ⊗ Les revêtements polymériques.

## **II-2. Protection par inhibitions :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

### **II-2-1 définition :**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [15].

### **II-2-2 Propriétés d'inhibiteur :**

D'une manière générale, un inhibiteur doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier;
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.

### **II-2-3 Utilisation des inhibiteurs de corrosion :**

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [16].

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ✓ soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- ✓ soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, ... [17].

### **II-2-4 Classes d'inhibiteurs :**

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur,
- Mécanismes d'action électrochimique,
- Par mécanisme réactionnel,
- Par domaine d'application.

## a- Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur :

### o Les inhibiteurs inorganiques:

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [18]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation).

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.

### o Les 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. 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 : Amine ( $\text{NH}_2$ ), Mercapto (-SH), Hydroxyle (-OH), Carboxyle (-COOH).

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur fine, qui empêche l'accès de la solution au métal [19].

## b- Mécanismes d'action électrochimique :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimique partielles [20] :

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

### o Inhibiteurs anodiques : (figure II.1.b)

Les inhibiteurs anodiques causent un déplacement de potentiel de corrosion dans le domaine cathodique (vers le sens positif) en réduisant la surface anodique.

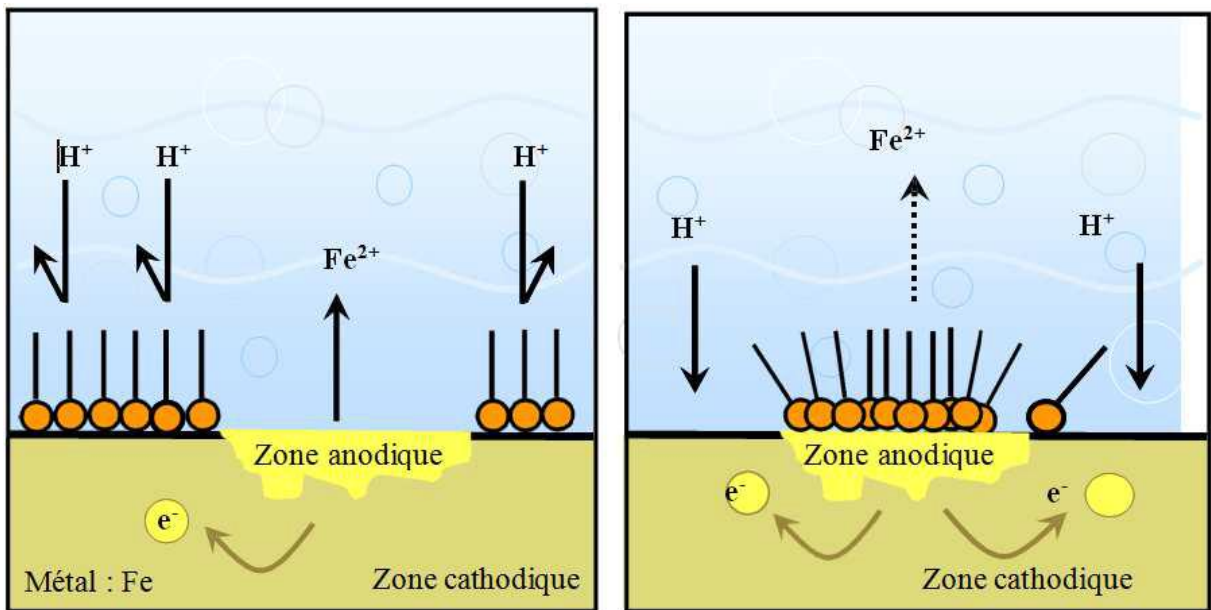
Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est abaissée, la surface métallique n'est plus

entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion profonde « par piqûre ».

ⓐ **Inhibiteurs cathodique** : (figure II.1.a)

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l’oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.



**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.

ⓐ **Inhibiteurs mixte** :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion .Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [21].

c- **Mécanisme réactionnel** :

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs [22] :

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par:

➤ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale (adsorption).

➤ Par ajout des agents qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion (passivation).

➤ La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique (précipitation).

#### d- Domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [23] :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannis.

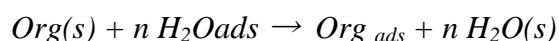
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide; intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

### III- Inhibition de la corrosion en milieu acide :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés 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.

D'après Bockris [24], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

### **III-1 Facteurs influencent l'adsorption d'inhibiteur :**

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

#### **III-1-1 Type d'adsorption :**

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la 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 [25].

##### **■ Adsorption physique :**

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 ( $E_0$ ) [26].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , 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  $E_0$ .

##### **■ Chimisorption :**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

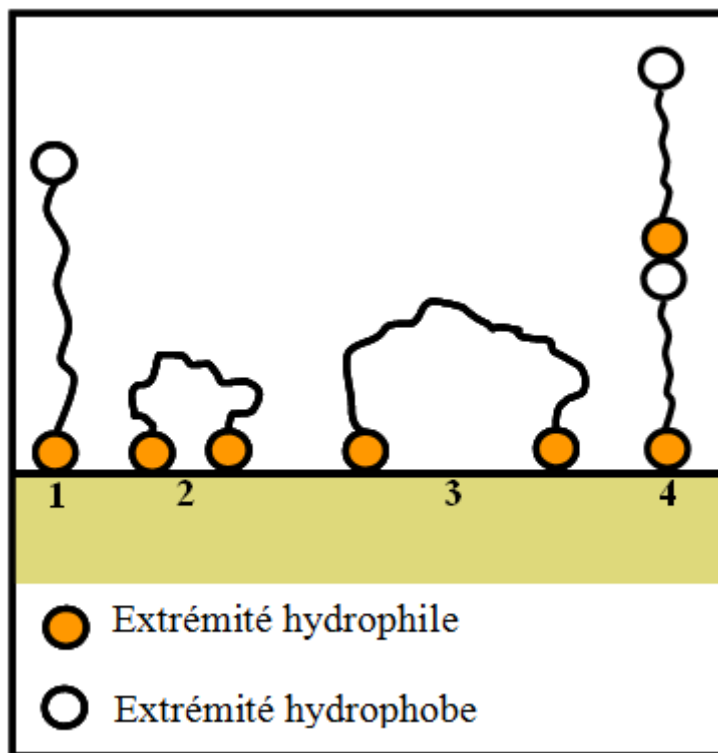
La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

### III-1-2 Structure moléculaire des inhibiteurs :

On peut trouver un très grand nombre de substances organique comme inhibiteur pour solution acide, c'est le cas des molécules aromatique et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [13]. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

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 groupes fonctionnels, tels que -NH<sub>2</sub> (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), etc....

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [27]. (Figure I.2).



**Figure I-2.** Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche.

### **III-1-3 Influence de la densité électronique :**

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [28-29].

### **III-1-4 Influence de la concentration :**

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [15-16].

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont deux modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

#### **■ Isotherme de Langmuir :**

L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte  $\theta$  et que la fraction non recouverte  $(1-\theta)$  réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport  $(\theta / 1-\theta)$  est lié à la concentration par l'équation de Langmuir [30] :

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$  :

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh}$$

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

$$V_{des} = k_{des} \theta$$

A l'équilibre:

$$k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta$$

Selon Langmuir le taux de recouvrement de la surface  $\theta$  avec  $(0 < \theta < 1)$ , relié à la concentration de l'inhibiteur  $C$  par la relation :

$$\theta / (1-\theta) = K C_{inh}$$

Ce qui donne :

$$(C_{inh} / \theta) = 1/ K + C_{inh}$$



Où  $K$  désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption  $K = K_{ads} / K_{des}$ .

### Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

Le taux de recouvrement est donné par :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} C_{inh}$$

#### Avec :

- $f$  est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée
- $C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur dans la solution
- $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  par la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

- $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue.
- La valeur de 55.5 correspond à la concentration de l'eau en solution en mole par litre.

### **III-1-5 Effet de la température :**

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu acide. Ajoutons que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner et sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci [31].

#### IV - Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux dans un milieu acide :

En général, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion.

Pour le cuivre, les dérivés azoté sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions, pour les matériaux ferreux, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés.

Le tableau I-1 présente des inhibiteurs de protection d'acier en milieu acide : acide chlorhydrique.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Diazoles : imidazole et ses derives	32
	Derives du bipyrazole	33
	Derives de la quinoleine	34-35
	Derives de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	36
	Derives de la pyridine	37
	Hexamethylenetetramine ou methenamine	38
	Oxadiazoles	39-40
	Triazoles et ses derives tels que le benzotriazole	41-44
Soufrés	Thiouree et ses derives	45-46
	Thiadiazole et ses derives	47-51
Oxygénés	Acide carboxyliques (succinique, $\beta$ indolacetique,...)	52-53
	Lactones	54

***Tableau I-1: Principaux inhibiteurs utilisés en milieu acide***

Toutes ces molécules permettent d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de matériaux ferreux. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique ceux-ci incluent les groupes organiques N, S et O, qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants pour l'inhibition de la corrosion.

## Chapitre II : Méthode d'étude de la corrosion

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

### I- Méthode gravimétrique :

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour déterminer le taux de corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur.

Elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{S \cdot t} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Avec :  $\Delta m$  : La perte de masse en mg.

$S$  : La surface exposée en  $\text{cm}^2$ .

$t$  : Le temps d'exposition dans la solution en heure.

$W_{\text{corr}}$  exprimée en  $(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$ .

L'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}} * 100$$

$W_{\text{corr}}$  et  $W_{\text{inh}}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

## II- Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ⊗ Méthodes stationnaires.
- ⊗ Méthodes transitoires.

### II-1 Méthode électrochimique stationnaire :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [13].

#### II-1-1 Courbes de polarisation (I-E) :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de  $E_{\text{corr}}$  et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre. [55].

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

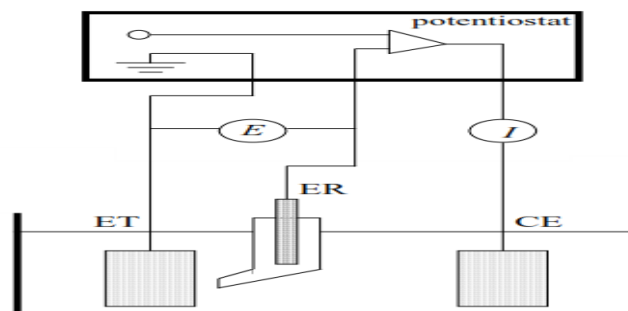


Figure II- 1. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

Avec :

- **ET** : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.
- **ER** : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.
- **CE** : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

**Remarque :**

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, on atteint une valeur  $E_{eq}$  qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.

- Si  $E > E_{eq}$  → favorise une réaction d'oxydation.
- Si  $E < E_{eq}$  → favorise une réaction de réduction.

Cette méthode présente un certain nombre de limitations [56]:

✓ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{corr}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.

✓ Les courbes  $E = f(\log i)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

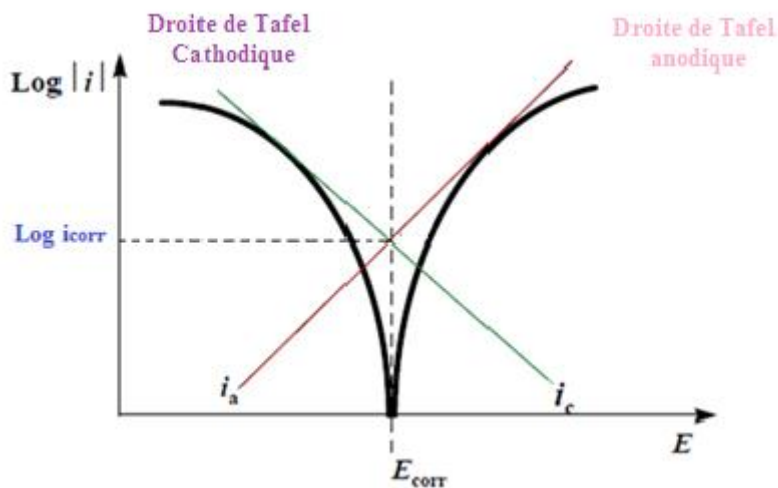
## II-1-2 Types de cinétique du processus de corrosion:

### i. Cinétique d'activation pure :

Dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré

$E = b \log I + a$  (loi de Tafel). L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion (Fig II-2). la densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.

L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ .



*Figure II-2. Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.*

### ii. cinétique de diffusion pure :

Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode (Fig II-3).

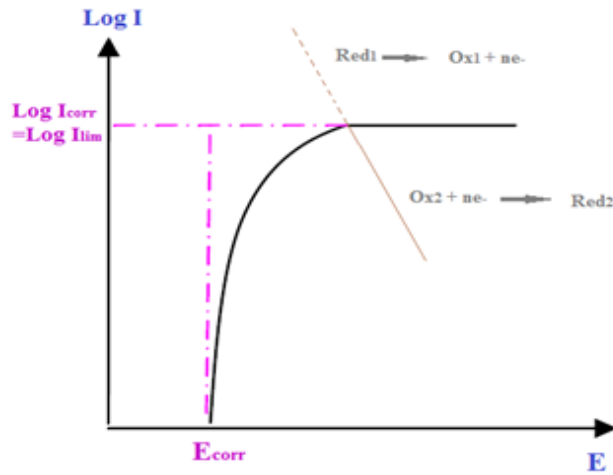


Figure II-3. La courbe  $I=f(-E)$  caractéristique d'une cinétique de diffusion pure.

**Remarque :**

Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

**iii. cinétique mixte « activation + diffusion » :**

Vérfié quand la réaction qui se produit l'interface électrode/électrolyte est limitée par un transfert de charge et de matière.

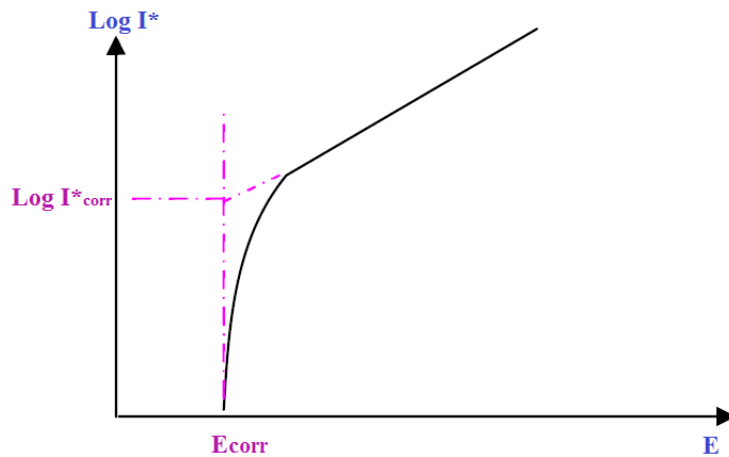
Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L}$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $I^*$  est le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{corr}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (Fig II-4) [57].

**Remarque :**

La courbe de polarisation se coupe dans la partie ascendante de la courbe cathodique :  $I_{corr} < I_L$



**Figure II-4.** La courbe  $I=f(E)$  caractéristique d'une cinétique mixte.

Cependant le principe de la méthode électrochimique stationnaire repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Ces méthodes électrochimiques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

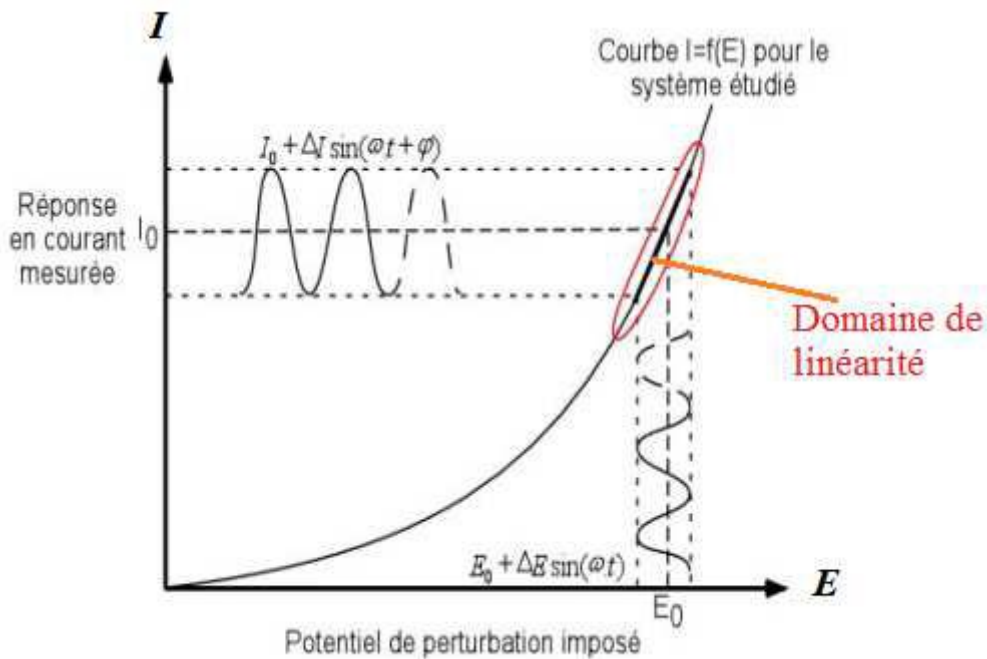
## **II-2 Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique :**

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

Actuellement, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est fréquemment évaluée au moyen de la technique d'impédance [58].

Cette méthode d'analyse consiste à imposer une perturbation sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale (Fig II-5).





**Figure II-5.** Application d'une perturbation en tension  $E(t)$  et obtention d'une réponse en  $I(t)$ .

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

$|\Delta E|$  désignant l'amplitude maximale de la perturbation

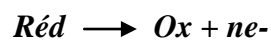
$\omega$  (pulsation) =  $2\pi f$  avec  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz

La réponse en courant sinusoïdal obtenue et qui se trouve surimpose au courant continu de polarisation, avec un déphasage  $\phi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$  est donné par l'équation :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$$

### **II-2-1. Expression analytique de l'impédance électrochimique :**

Considérons une réaction d'ordre  $p$  dans le sens d'oxydation:



L'expression de l'intensité du courant en un point peut s'exprimer de façon générale par [55] :

$$I = n \cdot F \cdot K \cdot C^p \cdot \exp(bE)$$

Avec :

**I** : intensité du courant d'oxydation,

**n** : nombre d'électrons mis en jeu,

**F** : constante de Faraday (96500 C),

**K** : constante de vitesse de la réaction,

**C** : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

**b** : coefficient de Tafel,

**E** : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Donc Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel  $E$  de l'électrode de travail et de la concentration  $C$  de l'espèce électroactive  $I = f(E, C)$ .

Lors de l'utilisation de S.I.E, la perturbation  $\Delta E$  est de faible amplitude, dans ce cas la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Tylor limité au premier ordre :

$$\Delta I = \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E dc + \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c dE$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c} - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E}{\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c} \times \frac{\Delta C}{\Delta I}$$

Avec :  $\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_E = n.F.K.p.C^{p-1} \cdot \exp(bE)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_c = n.F.K.b.C^p \cdot \exp(bE)$$

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{n.F.K.b.C^p \cdot \exp(bE)} - \left(\frac{p}{bc} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I}\right) = R_{tc} - Z_D$$

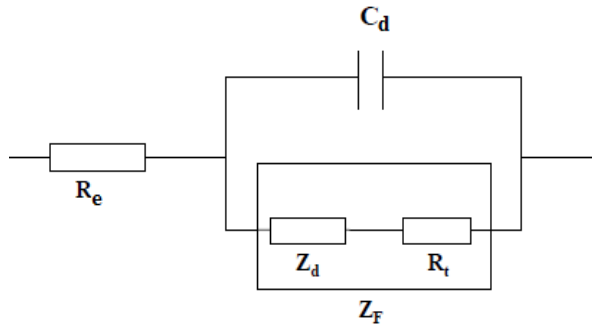
L'impédance  $Z$  est donc composée de deux termes:

- $R_{tc}$  : Résistance de transfert de charge qui est indépendante de la fréquence de perturbation et correspond au transfert de la charge à l'interface.
- $Z_D$  : Impédance de diffusion dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion

$R_t + Z_D =$  Impédance faradique  $Z_F$ , elle traduit le courant de conduction.

La double couche caractérisée par sa capacité  $C_{dc}$  traduit l'existence d'un courant de déplacement.

Le circuit est alors équivalent à :  $(Z_F // C_{dc})$  en série avec la résistance  $R_e$ . « Fig II.6 ».



**Figure II-6.** Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique.

Avec :

---

$C_d$ : capacité de la double couche	$Z_d$ : Impédance de diffusion
$R_{tc}$ : Résistance de transfert de charge	
$R_e$ : Résistance de l'électrolyte	$Z_F$ : Impédance faradique

---

Les mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées dans la gamme de fréquence 100Khz à 10mHz, en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdal de 10mV.

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega) \quad \text{avec : } j = \sqrt{-1}$$

La représentation graphique de cette équation est obtenue en traçant la partie imaginaire  $Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$  et se comporte pour une réaction contrôlée par le type de processus qui régit :

- ✓ Transfert de charge ou cinétique d'activation pure.
- ✓ Transfert de charge et de matière ou mixte.

## **II-2-2. Formes de diagramme d'impédance :**

### **1<sup>er</sup> Cas : cinétique de transfert de charge pure :**

Le circuit équivalent est constitué d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte  $R_e$ , de la capacité de la double couche  $C_d$  et de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ .

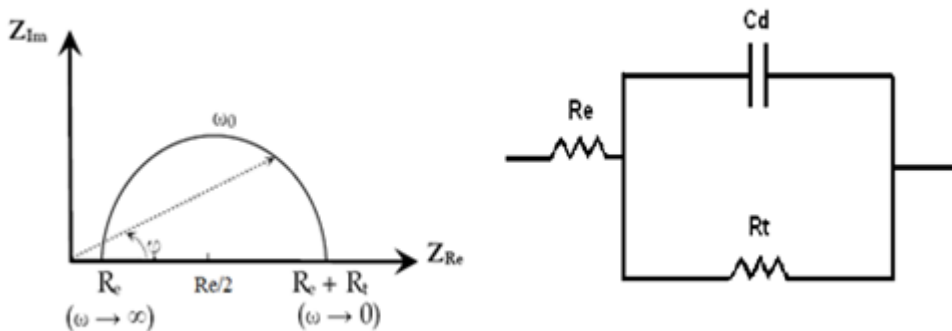
L'impédance totale du circuit est donnée par la relation :

$$Z(\omega) = \left[ R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (R_{tc} \omega C_d)^2} \right] - j \left[ \frac{R_{tc}^2 \omega C_d}{1 + (R_{tc} \omega C_d)^2} \right]$$

Et peut être exprimé en éliminant la pulsation entre la partie réel et imaginaire par :

$$\left[ Z_{Re}(\omega) - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \right] + Z_{Im}^2(\omega) = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2$$

C'est l'équation d'un demi-cercle représenté dans le domaine complexe du rayon  $(R_{tc}/2)$  centré à  $(R_e + R_{tc}/2)$  sur l'axe réel, c'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire  $Z_{Im}$  en fonction de la partie réel  $Z_{Re}$  « **Figure II.7** » [59].



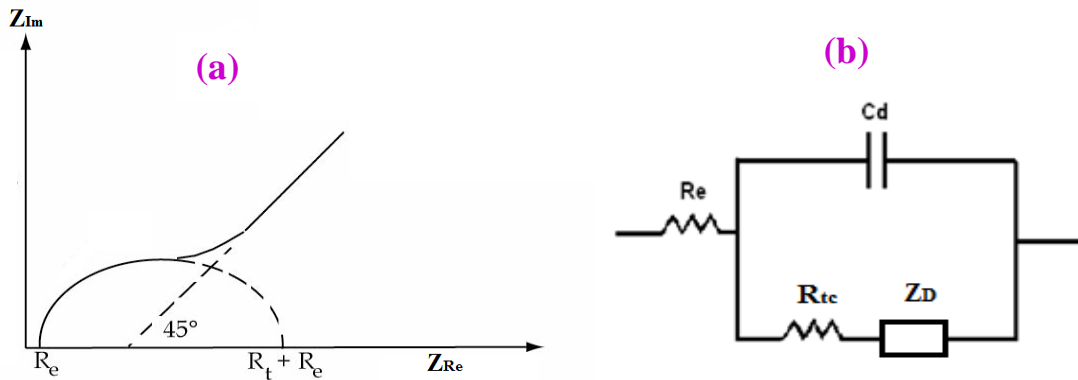
**Figure II-7.** Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pure).

Pour les hautes fréquences du signal imposé ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la capacité de la double couche se comporte comme un court-circuit faisant apparaître la résistance de l'électrolyte  $R_e$  comme limite haut fréquence dans le diagramme d'impédance.

Par contre, pour les basses fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ), l'impédance électrochimique caractérisant l'interface tend vers  $Z = R_e + R_{tc} + Z_D$ .

## 2<sup>ème</sup> Cas : cinétique de transfert de charge et de matière « mixte » :

L'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences [59-60].



**Figure II-8.** Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge et de matière (a) et leur circuit équivalent (b)

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion  $Z_D$  montée en série avec la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ .

## Chapitre III : Résultats et discussion

---

L'acier doux est un matériau d'ingénierie et de construction bien connue, il est largement utilisé dans diverses industries, Leur application s'étendent de fabrication automobile aux bâtiments, en passant par les boites de conserves alimentaires et les composés électroniques.

Cette large application de l'acier est due généralement à leurs propriétés mécaniques et leur faible coût.

Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont également et en grande majorité constitués de métaux ferreux, un de ses défauts, c'est qu'ils subissent la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les acides. Or, Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages.

Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [61-64], tandis que ceux contenant l'azote [65-67] sont efficaces en milieux chlorhydriques.

## I- Condition expérimental :

### I-1. Matériau testé :

Le matériau étudié est l'acier au Carbone C38 dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.1:

Eléments	Fe	Si	C	Mn	S	P	Al
Teneur (%)	99,12	0,38	0,21	0,05	0,05	0,09	0,01

*Tableau III-1. La composition chimique de l'acier C38.*

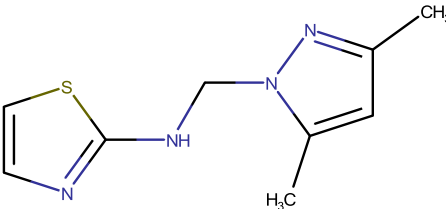
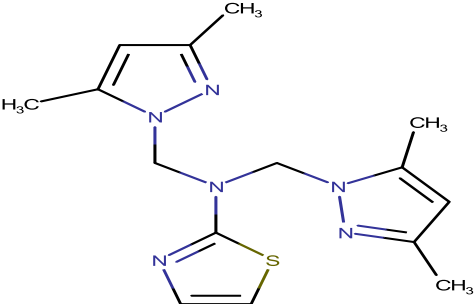
Les teneurs en élément normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, Mo, Ni, Al, Cu et W sont relativement faibles (<5%). Donc c'est un acier non allié.

### I-2. Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M) obtenue par dilution avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

### I-3. Inhibiteurs testés :

*Tableau III-2. Les deux inhibiteurs étudiés :*

Inhibiteurs	Structures moléculaire	Nomenclature
P-Th 1		N-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1,3-thiazol-2-amine
P-Th2		bis(N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1,3-thiazol-2-amine)

#### **I-4. Protocole expérimental :**

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans des flacons de 60 ml. Un bain thermostat a été utilisé pour permettre le maintien de la température désirée. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire. Avant chaque essai, Les échantillons subissent un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #180, SiC#220, SiC #400, SiC #800, SiC #1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'éthanol et un rinçage à l'eau distillée et enfin un séchage à l'air pulsé.

Les échantillons de l'acier ont été immergés verticalement pendant 6h dans HCl 1M, en absence et en présence des inhibiteurs étudiés .

### **II- Etude gravimétrique :**

#### **II-1. Effet de la concentration en inhibiteurs :**

Nous avons étudié l'efficacité inhibitrice à température constante des deux composés à différentes concentration durant 6h.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- La gamme de concentration en inhibiteur varie de  $5.10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/l
- Le milieu corrosif : Acide chlorhydrique 1M,
- La température est  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau III-3. Pour les deux inhibiteurs on présente pour chaque concentration utilisée la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice :



L'inhibiteur	La concentration (mol/l)	$W_{\text{corr}}$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	$E_{\text{inh}}$ (%)
Blanc	1M	0,5	
P-Th 1	$10^{-3}$	0,0825	83,5
	$5.10^{-4}$	0,1025	79,5
	$10^{-4}$	0,1525	69,5
	$5.10^{-5}$	0,1765	64,7
P-Th 2	$10^{-3}$	0,042	91,6
	$5.10^{-4}$	0,093	81,4
	$10^{-4}$	0,163	67,4
	$5.10^{-5}$	0,181	63,8

**Tableau III-3.** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations des composés étudiés en milieu acide chlorhydrique 1M.

L'examen des résultats obtenus dans le tableau III.3 montre que :

- Le pouvoir inhibiteur des composés étudiés augmente lorsque la concentration en inhibiteur dans la solution corrosive augmente. Ce pouvoir atteint 91,6% pour le composé P-Th 2 et 83,5% pour le composé P-Th 1 à la concentration  $10^{-3}$ M.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de ces inhibiteurs avec la surface du métal, en effet ces inhibiteurs s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal.
- l'adsorption de ces composés peut être attribuée aux hétéroatomes d'azote et soufre qui fournissent leurs paires électronique au métal en formant des liaisons avec ce dernier.

## II-2. Effet de la température :

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Lors de décapages acides par exemple, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides, or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées, qui sont supérieures dans le cas de l'acier à 60°C dans les solutions d'acide chlorhydrique [66].

La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [67]. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [52].

Afin d'élucider le mécanisme d'inhibition des inhibiteurs testés, nous avons examiné l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et sur la l'efficacité inhibitrice dans un intervalle de température de 35 à 65 °C.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau ci-dessous, On présente pour chaque concentration la vitesse de corrosion et l'efficacité à différente température (35-65 °C) :

Température K	Concentration	Inhibiteur P-Th 1		Inhibiteur P-Th 2	
		$W_{corr}$ ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	$E_{inh}$ %	$W_{corr}$ ( $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ )	$E_{inh}$ %
308	00	0,85		0,85	
	$1.10^{-3}$	0,15	82,35	<b>0,08</b>	90,59
	$5.10^{-4}$	0,24	71,76	0,19	77,68
	$1.10^{-4}$	0,36	57,65	<b>0,31</b>	63,53
	$5.10^{-5}$	0,46	45,88	0,41	51,76
318	00	1,99		1,99	
	$1.10^{-3}$	0,45	77,39	<b>0,35</b>	82,41
	$5.10^{-4}$	0,65	67,34	0,59	70,35
	$1.10^{-4}$	0,94	52,76	<b>0,84</b>	57,789
	$5.10^{-5}$	1,06	46,73	1,14	51,76
328	00	2,67		2,67	
	$1.10^{-3}$	0,89	66,66	<b>0,78</b>	70,79
	$5.10^{-4}$	1,49	44,19	1,28	52,06
	$1.10^{-4}$	1,57	41,2	<b>1,67</b>	37,45
	$5.10^{-5}$	1,79	32,96	1,83	31,46
338	00	5,52		5,52	
	$1.10^{-3}$	2,53	54,17	<b>2,34</b>	57,61
	$5.10^{-4}$	3,55	35,69	3,46	37,32
	$1.10^{-4}$	3,89	29,53	<b>3,79</b>	31,34
	$5.10^{-5}$	4,14	25	4,17	24,46

**Tableau III-4.** Valeurs de la vitesse de corrosion ( $W_{corr}$ ) et d'efficacité inhibitrice ( $E_{inh}$ ), en fonction de la température à différentes concentrations ( $10^{-3}$  M à  $5.10^{-5}$  M) en inhibiteurs.

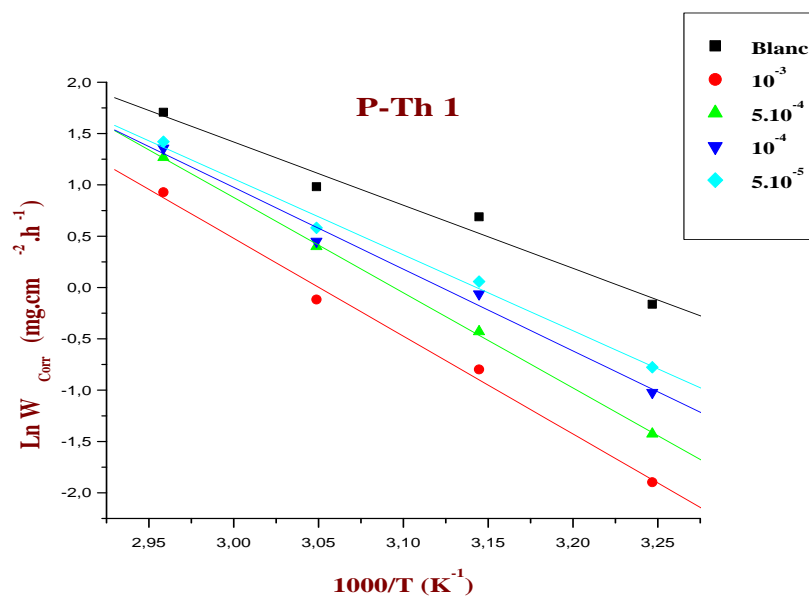
A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- ➔ La vitesse de corrosion dans la solution HCl 1M seul et en présence des inhibiteurs P-Th 1 et P-Th 2 présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- ➔ La diminution de l'efficacité inhibitrice des deux composés P-Th 1 et P-Th 2 dans la solution HCl 1M avec l'augmentation de la température peut donner une indication sur le type d'adsorption suggérant que c'est une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de métal.

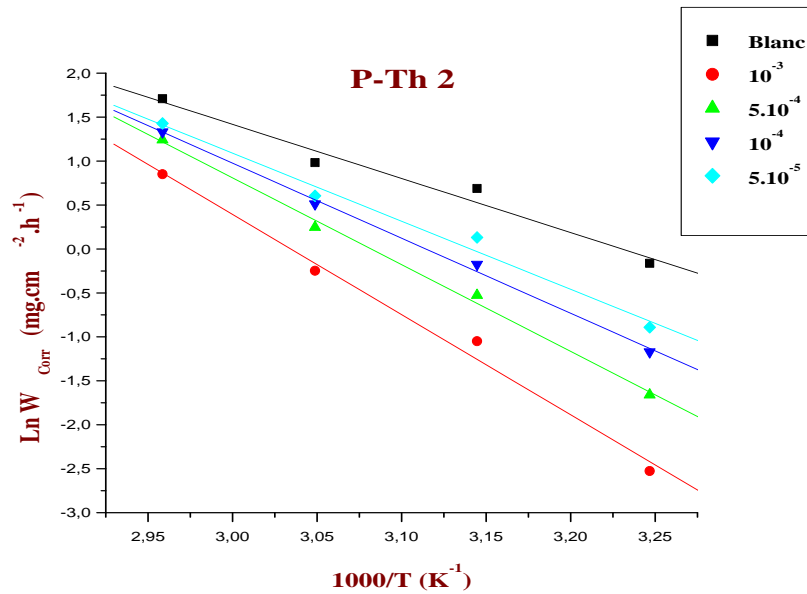
### II-3. Paramètres thermodynamiques d'activation :

#### II-3.1 Energie d'activation :

Les Figures suivantes illustrent la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.



**Figure III-1.** Droites d'Arrhénius de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur P-Th 1.



**Figure III-2.** Droites d'Arrhénius de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur P-Th 2.

Nous remarquons d'après les figures précédents qu'en absence ou en présence des inhibiteurs les courbes  $\ln W_{\text{corr}} = f(1000/T)$  se présentent sous forme des droites, ils suivent donc la loi d'Arrhénius :

$$W_{\text{corr}} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

**E<sub>a</sub>** : L'énergie d'activation,

**R** : La constante des gaz Parfait,

**A** : Le facteur pré-exponentiel,

**T** : La température absolue,

**W<sub>corr</sub>** : la vitesse de corrosion.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel à partir de la relation d'Arrhenius.

Le tableau III-5 regroupe  $E_a$  et Facteur A calculés pour chaque concentration :

Concentration en inhibiteurs (mol/l)	Energie d'activation (KJ.mol <sup>-1</sup> )		Facteur A (mg cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	
	P-Th1	P-Th2	P-Th1	P-Th2
00	51,1		4,3.10 <sup>10</sup>	
5.10 <sup>-5</sup>	61,5	64,3	1,2.10 <sup>10</sup>	3,6.10 <sup>10</sup>
10 <sup>-4</sup>	66,2	71	6,3.10 <sup>10</sup>	3,5.10 <sup>11</sup>
5.10 <sup>-4</sup>	77,1	82	2,9.10 <sup>12</sup>	1,6.10 <sup>13</sup>
10 <sup>-3</sup>	79,2	94,7	4,2.10 <sup>12</sup>	1,0.10 <sup>15</sup>

**Tableau III-5.** Les valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier dans HCl 1M seul et en présence des deux inhibiteurs étudiés à différentes concentrations.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. En 1965, Rhadovici [70] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} > E_a$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} < E_a$  : Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes), les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces [66].
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a = E_a^{inh}$  : Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenue en présence de de P-Th 1 et P-Th 2 à différentes concentrations, sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de HCl 1M, on peut suggérer que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles), c'est-à-dire une physisorption.

### II-3-2. Enthalpie et Entropie d'activation :

Une formule alternative de l'équation d'Arrhénius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante.

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

Avec :

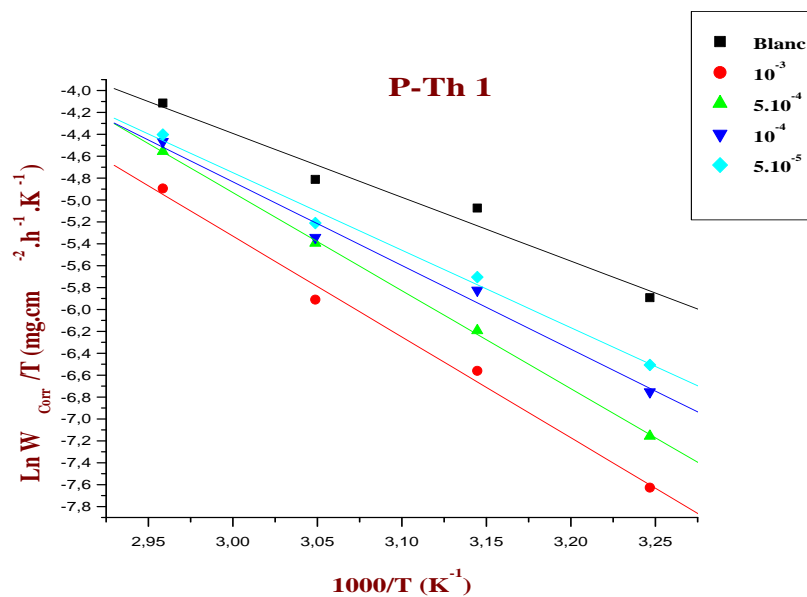
**h** : La constante de Plank,

$\Delta H^*$  : L'enthalpie d'activation,

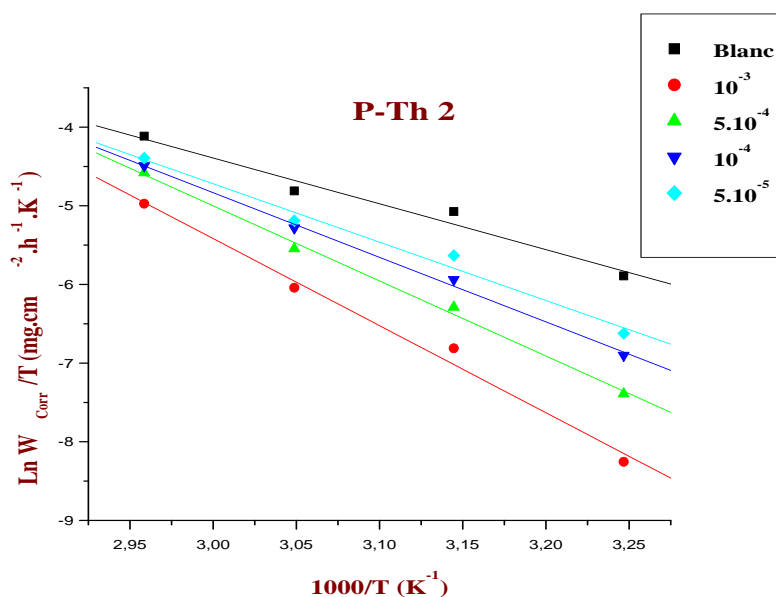
**N** : Le nombre d'Avogadro,

$\Delta S^*$  : L'entropie d'activation.

Pour déterminer l'enthalpie et l'entropie il suffit de tracer la courbe  $\ln(W_{\text{corr}}/T) = f(1000/T)$ .



**FigIII-3.** Variation de  $\ln(W_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  à différentes concentrations en présence de l'inhibiteur P-Th 1.



**FigIII-4.** Variation de  $\ln(W_{corr}/T)$  en fonction de  $1000/T$  à différentes concentrations en présence de l'inhibiteur P-Th 2.

Les paramètres des courbes nous permettent de calculer l'enthalpie libre  $\Delta H$  et l'entropie libre  $\Delta S$ , les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Concentration en inhibiteurs	$\Delta H^*$ (kJ/mol)		$\Delta S^*$ (J/mol.K)	
	P-Th 1	P-Th 2	P-Th 1	P-Th 2
00	48,48		-88,6	
$5.10^{-5}$	58,87	61,72	-60,42	-51,62
$10^{-4}$	63,55	68,33	-47,07	-32,73
$5.10^{-4}$	74,487	79,40	-15,11	-0,9
$10^{-3}$	76,57	92,06	-12,14	33,61

**Tableau III-6.** Les valeurs des enthalpies d'activation  $\Delta H^*$  et des entropies d'activation  $\Delta S^*$ .

➡ Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du métal. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

➡ Les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  et celle de l'enthalpie  $\Delta H^*$  augmentent avec la concentration d'inhibiteur (*Tableau III-5* et *Tableau III-6*), suggérant l'élévation de la barrière d'énergie de la réaction de corrosion avec l'augmentation de la concentration, cela signifie que la réaction de corrosion de l'acier doux sera d'avantage difficile et donc sera de plus en plus repoussée par le blocage des sites de la surface métallique.

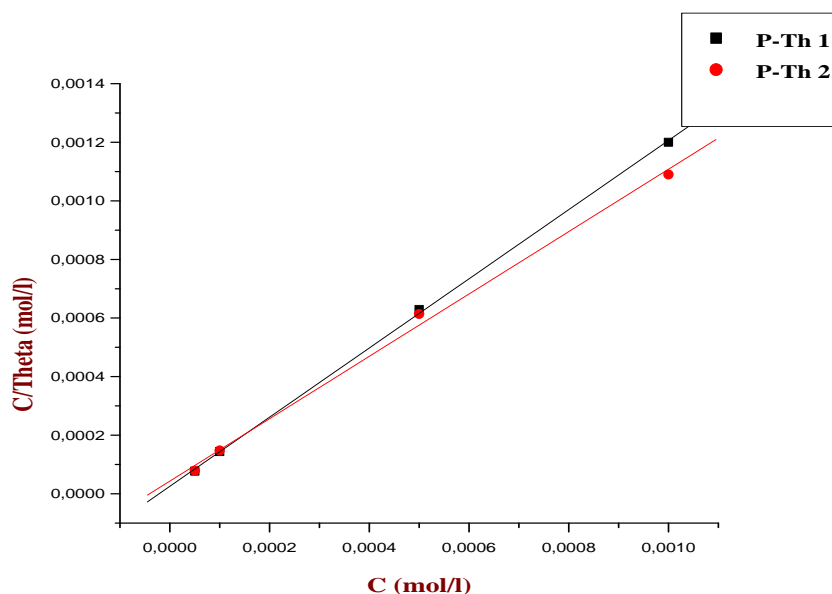
► L'augmentation de  $\Delta S^*$  avec la concentration des inhibiteurs étudiés ainsi que le changement de signe à la concentration  $10^{-3}$  M en inhibiteur P-Th 2 implique que ce processus présente une étape d'association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'une augmentation dans le désordre survient entre l'étape des réactions de départ jusqu'à la formation du complexe activé.

## II-4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption :

### II-4-1. Isotherme d'adsorption :

Les valeurs du taux de recouvrement  $\theta$  sont présentées graphiquement. La courbe  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour les deux inhibiteurs P-Th1 et P-Th2, ainsi les coefficients de corrélation linéaire  $R^2$  et la pente de la droite sont proches de 1, cela montre que l'adsorption sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.

Le tracé de la variation  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de la concentration pour les deux inhibiteurs à une température de 298K est donné par la figure suivante :



*Figure III-5. Isotherme de Langmuir pour l'acier doux dans HCl 1M à 298K en présence de P-Th 1 et P-Th 2.*

Les valeurs du coefficient d'adsorption ( $K_{ads}$ ), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe  $C_{inh}/\theta$  (**Figure III.5**), nous a permis ensuite d'accéder à les valeurs des énergies libres standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) à partir de l'équation de Van't Hoff :



$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln (55.5K)$$

Où R est la constante des gaz parfaits en J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> et T la température en K, la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L<sup>-1</sup>).

#### II-4-2. Energie libre d'adsorption :

Inhibiteurs	Température(K)	La pente	Facteur de corrélation R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub>	ΔG <sup>0</sup> <sub>ads</sub> (KJ/mol)
<b>P-Th1</b>	<b>298</b>	1,18	0,999	39,1 .10 <sup>3</sup>	<b>-36,1</b>
<b>P-Th2</b>	<b>298</b>	1,06	0.996	23 .10 <sup>3</sup>	<b>-34,8</b>

*Tableau III-7. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption des inhibiteurs.*

Les valeurs obtenues de ΔG<sup>0</sup><sub>ads</sub>, sont négative, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature [21,28,34,48] montrent que des valeurs de ΔG<sup>0</sup><sub>ads</sub> voisines ou supérieures à -20 kJ/mol sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de ΔG<sup>0</sup><sub>ads</sub> voisines ou inférieures à -40 kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.

- ✓ Dans notre cas Les valeurs de ΔG<sup>0</sup><sub>ads</sub> calculées respectivement des deux composés en milieu acide sont au voisinage de -40 KJ/mol cela impliquent un partage ou un transfert d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal pour former une liaison, il s'agit d'une chimisorption.
- ✓ Toutefois, la confrontation des résultats thermodynamiques d'adsorption à ceux cinétiques d'activation du processus de la corrosion plaide favorablement à une combinaison de l'adsorption physique et celle chimique pour les deux inhibiteurs étudiés.

### III- Etude électrochimique :

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule à 3 électrodes liée à un Potentiostat Radiometer Analytical type PGZ 100 piloté par un logiciel d'analyse «Voltalab Master 4 ».

L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturée ou ECS.

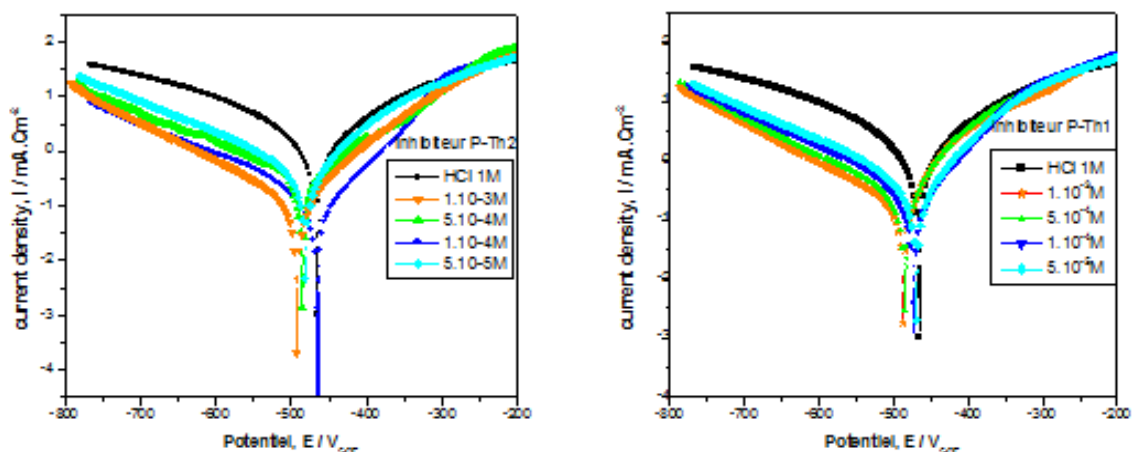
L'électrode auxiliaire (contre électrode CE) est une grille en platine de grande surface pour activation par augmentation de la densité de charges sur CE = cathode.

L'électrode de travail (ET) est une électrode en acier doux de surface  $1\text{cm}^2$  placée à proximité de l'électrode de référence pour minimiser la chute ohmique.

L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine et tous les potentiels sont référenciés à l'électrode de calomel saturée (ECS). Cette dernière est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à  $1\text{ mV h}^{-1}$ , de  $-800\text{ mV}$  jusqu'à  $-200\text{ mV}$ . Les mesures du potentiel de l'acier /HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur sont faites après stabilisation du potentiel libre de corrosion de l'acier /HCl 1M atteinte après 30 min environ.

### III-1. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation en absence et en présence de P-Th 1 et P-Th 2 à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à  $25^\circ\text{C}$  sont présentées respectivement sur la figure suivante



**Figure III-6.** Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de P-Th 1 et P-Th 2.

Les résultats trouvés indiquent clairement que les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites 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 [71]. Dans le domaine anodique, l'ajout des pyrazoles-Thiazoles étudiés provoque une diminution moins importante du courant partiel anodique que dans le domaine cathodique (figure III-6). Ainsi, les pyrazoles-thiazoles testées peuvent être considérés comme des inhibiteurs mixtes, avec une prédominance cathodique.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) et l'efficacité d'inhibition  $E_I(\%)$  pour différentes concentrations du P-Th 1 et P-Th 2 en milieu HCl sont reportées dans le tableau III-8. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$E_I \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100$$

Où  $I_{corr}$  et  $I_{corr}^{inh}$  sont les densités de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Inhibiteur	Concentration	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$ \beta_c $ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$E_I\%$
Blanc	HCl 1M	-465.5	1046.7	165.6	
P-Th 1	$10^{-3}$	-487.1	180	161	<b>82.8</b>
	$5 \cdot 10^{-4}$	-484	226	153.2	78.4
	$1 \cdot 10^{-4}$	-472,6	340	172,8	67.5
	$5 \cdot 10^{-5}$	-469,2	397,3	170,8	62
P-Th 2	$1 \cdot 10^{-3}$	-492,9	104.6	153,5	<b>90</b>
	$5 \cdot 10^{-4}$	-488,6	18.4	176,9	82
	$1 \cdot 10^{-4}$	-468	240.7	173,4	77
	$5 \cdot 10^{-5}$	-485,3	324.4	170,6	69

**Tableau III-8.** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de P-Th 1 et P-Th 2 à 25°C.

D'après les résultats obtenus dans le tableau III-8, nous pouvons conclure que:

- ✓ Les densités de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminuent avec les concentrations croissantes en inhibiteurs étudiés.
- ✓ L'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation en présence des deux inhibiteurs montre qu'elles se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de décharge du proton  $\text{H}^+$  est contrôlée par une cinétique d'activation pure. les inhibiteurs étudiés s'adsorbent d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs.

- ✓ l'addition des dérivés pyrazoles-Thiazoles modifie légèrement les valeurs de  $E_{\text{corr}}$ , et l'efficacité inhibitrice  $E(\%)$  augmente avec les concentrations croissantes en inhibiteurs.
- ✓ La diminution marquée de la densité de courant cathodique et à des potentiels plus négatifs que  $-0,3$  V/ESC, dans la gamme anodique, montre que ces inhibiteurs sont de type mixte avec une prédominance cathodique.

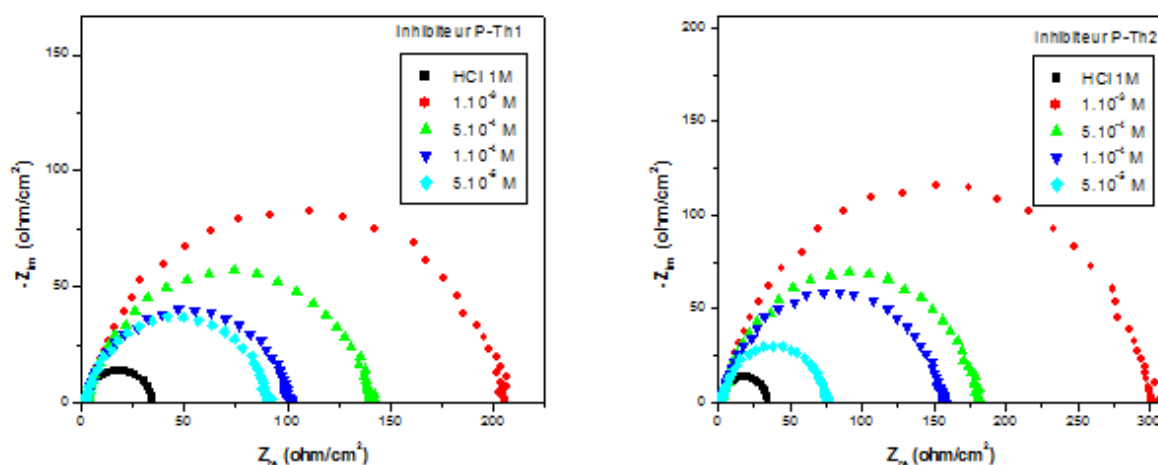
### III -2. Etude électrochimique transitoire :

Afin de confirmer les résultats extraits de la courbe de polarisation et d'acquérir plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, les mesures EIS ont été réalisées au potentiel de corrosion.

Cette technique permet de différencier les processus réactionnels par leur temps de relaxation. Ces mesures ont été effectuées en mode potentiostatique au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , à 298 K avec variation de la fréquence de la valeur 100 kHz (HF) à 10 mHz (BF), et en appliquant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de  $\pm 10$  mV crête à crête autour de la valeur stationnaire de  $E_{\text{corr}}$ . L'électrode est maintenue à  $E_{\text{corr}}$  pendant 30 min avant chaque mesure.

#### III-2.1. Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist des inhibiteurs testés :

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux dans HCl 1M en présence des inhibiteurs P-Th1 et P-Th2 à différentes concentrations sont représentés dans la figure III-7 :



**FigIII-7.** Diagrammes d'impédance électrochimique relatifs à l'interface acier doux /HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs P-Th 1 et P-Th 2 à différentes concentrations et à 298K.

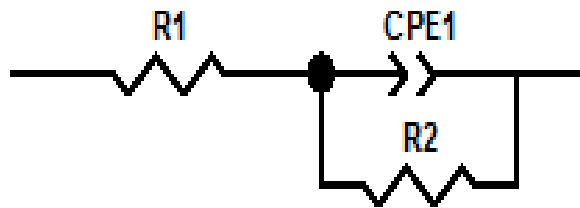
### III-2.2.Circuit électrique équivalent (CEE) :

Les spectres d'impédance obtenus sont analysés pour établir le circuit équivalent adapté aux données de corrosion .Le circuit équivalent choisi pour modéliser l'interface acier/ HCl 1M+ (P-Th1/P-Th2) est représenté sur la Figure III-8. Ce circuit est généralement utilisé pour décrire le modèle d'interface fer / acide [72]. Avec ce modèle, en utilisant le programme EC-Lab un Excellent ajustement a été obtenu avec les données expérimentales.

Généralement l'interprétation des diagrammes 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 superposable au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter un caractère systématique en fonction de la fréquence.

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des inhibiteurs P-Th1 et P-Th 2 à différentes concentrations est représenté dans la figure III-8 :



*Figure III-8. Circuit électrique équivalent de l'interface acier/HCl en absence et en présence des inhibiteurs P-Th1 et P-Th2.*

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_s=R1$ ), d'un élément à phase constante (CPE1) et d'une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}=R2$ ) qui sont en parallèle. En général, un CPE (Qdl) est utilisé dans un modèle au lieu d'un condensateur afin de tenir compte l'hétérogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité de surface, les impuretés, les dislocations, les joints de grains, les inhibiteurs d'adsorption et la formation de couches poreuses [72].

A partir de ces diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et de la capacité de la double couche  $C_d$  et par conséquent à l'efficacité inhibitrice :

- ✓  $R_t$  est calculée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels ; soit le diamètre de la boucle capacitive.
- ✓ CPE (Qdl) est introduit dans le circuit à la place d'une pure capacité à double couche, afin de tenir compte l'hétérogénéité de la surface de notre électrode de travail résultant de la rugosité de sa surface, des impuretés, des dislocations, des joints de grains, de l'adsorption d'inhibiteurs et de la formation de couches poreuses [72].
- ✓  $n$  : facteur d'hétérogénéité.
- ✓  $C_{dl}$  la capacité de double couche se déduit de la relation suivante [72] :

$$C_{dl} = Q_{dl} (2\pi f_{max})^{n-1}$$

Les valeurs des paramètres électrochimiques (résistance de transfert  $R_{ct}$ , facteur d'hétérogénéité  $n$ , un élément à phase constante CPE, capacité de la double couche ainsi que l'efficacité inhibitrice  $E_{R_{ct}}$  %), déduites à partir des diagrammes précédents pour différentes concentrations en inhibiteurs, sont réunies dans le tableau III-9.

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

$$E_{R_t} \% = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \times 100$$

Où  $R_t$  et  $R_t^{inh}$  sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec inhibiteur.

Le tableau III-9 illustre les différents paramètres électrochimiques issus des diagrammes d'impédance, présente pour chaque concentration  $R_s$ ,  $Q_{dl}$ ,  $R_{ct}$  et  $E_{R_{ct}}$ .

<i>Inhibiteurs</i>	<i>Concentration (mol/L)</i>	<i><math>R_s</math> (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>	<i><math>Q_{dl} \cdot 10^4</math></i>	<i><math>n</math></i>	<i><math>R_{ct}</math> (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>	<i><math>C_{dl}</math> (<math>\mu f/cm^2</math>)</i>	<i><math>E_{R_{ct}}</math> (%)</i>
<i>Blanc</i>	00	2,087	5,1	0,89	32,74	308,1	
<i>P-Th1</i>	$10^{-3}$	3,45	1,52	0,87	202,6	90,53	83,8
	$5.10^{-4}$	2,48	1,94	0,869	138,6	111,3	76,3
	$10^{-4}$	1,88	2,15	0,859	115,2	99,47	71,5
	$5.10^{-5}$	1,74	2,22	0,879	89,12	130	63,2
<i>P-Th 2</i>	$10^{-3}$	2,75	1,53	0,839	299,2	85,2	89
	$5.10^{-4}$	1,97	1,75	0,838	179,8	90.02	81,8
	$1.10^{-4}$	1,84	2,77	0,83	155,2	146,3	78,9
	$5.10^{-5}$	1,78	3,51	0,819	90,9	164,9	63,9

*Tableau III-9. différentes paramètres issus des diagrammes d'impédance pour les deux inhibiteurs P-Th1 et P-Th2.*

### **III-2.3. Analyse des diagrammes d'impédance :**

- ⊙ Les diagrammes d'impédance obtenus présentent une boucle capacitive dont son centre est sous l'axe des abscisses. Cette différence a été attribuée à la dispersion de fréquence ainsi à différents phénomènes physiques tels que la rugosité et la non homogénéité de la surface. Ces diagrammes ont une forme similaire pour toutes les concentrations testées, indiquant que pratiquement il n'y a aucun changement dans le mécanisme de corrosion [33].
- ⊙ Ces diagrammes représentés par les boucles capacitatives sont généralement associé à un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène [71]. Lorsqu'on fait croître la concentration de l'inhibiteur de  $5.10^{-5}M$  à  $10^{-3} M$  pour les deux inhibiteurs étudiés, nous remarquons que la taille de la boucle capacitive augmente, ce qui peut être attribuée au processus de transfert de charge.

- ⊙ La forme générale des courbes est très similaire pour tous les échantillons, la forme est maintenue pour l'ensemble des concentrations, indiquant que pratiquement aucun changement dans le mécanisme de corrosion ne s'est produit en raison de l'addition des inhibiteurs.

### **III-2.4. Analyse des paramètres électrochimiques :**

- ✓ Les valeurs de  $R_{ct}$  et de l'efficacité inhibitrice  $E(\%)$  deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration pour les deux inhibiteurs P-Th1 et P-Th2.
- ✓ Les valeurs de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  calculées en présence des inhibiteurs sont inférieures par rapport à celle relative au milieu témoin. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur de dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [35]:

$$C_{dl} = \epsilon_r \epsilon_0 S / \delta$$

Où :

$\epsilon_0$  : permittivité électrique (ou constante diélectrique) du vide ( $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$  F. m<sup>-1</sup>)

$\epsilon_r$  : permittivité électrique relative du film.

S : la surface de l'électrode.

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de protection.

La comparaison des efficacités inhibitrices déterminées à partir de la méthode gravimétrique et des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et SIE) montre un accord très satisfaisant.



## Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone C38 par deux composés organique dérivés de Pyrazole-thiazole (P-Th 1 et P-Th 2) dans un milieu acide chlorhydrique molaire. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse « gravimétrie » en jouant sur la température et la concentration et seulement sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques « stationnaire et transitoire ». Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- ✓ L'étude gravimétrique montre que l'addition des composés étudiés provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de 83.5% pour **P-Th1** et 91.6% **P-Th 2** à la même concentration  $10^{-3}$ .
- ✓ La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'addition de l'inhibiteur, à des concentrations de plus en plus importantes, entraîne une diminution des densités des courants dans les deux branches cathodiques et anodiques avec un léger déplacement du potentiel de corrosion dans le sens cathodique. Ce résultat témoigne le caractère mixte des deux l'inhibiteur **P-Th 1** et **P-Th 2** avec une prédominance cathodique.
- ✓ La méthode électrochimique transitoire atteste de résistances de transfert de charges plus élevées accompagnées de plus en plus faibles de valeurs des capacités de double couche lorsque la concentration du P-Th 1 et P-Th 2 croît. Ces résultats justifient l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique.
- ✓ Les résultats issus des trois techniques utilisées présente un accord raisonnable entre eux.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [2] H. Joseph Mendy Thèse Des Processus De Corrosion Aux Interfaces Matériaux Métalliques-Environnement.
- [3] Canevas d'un enseignement de la corrosion et de l'anticorrosion 2001 ; Introduction A La Corrosion Electrochimique Et A Sa Prevention.
- [4] O. Benali Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre et d'aciers au carbone par des composés organiques soufrés en milieux acides ", Université Tlemcen (2007).
- [5] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires B. GROSGOGÉAT, P. COLON : La Corrosion ; 2009-2010.
- [6] M. Fontana, *Corrosion Engineering*. Mc Grawhill International Edition, New York, (1987).
- [7] P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [8] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX,
- [9] C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [10] H.GERISHER, H.RICKERT, Z. Metallkunde, 46, 681 (1955).
- [11] A. Fiala Thèse Syntheses Et Caracterisations De Nouvelles Molecules Contenant Du S Et N, Etudes De Leur Effet Inhibiteur Sur La Corrosion Des Metaux De Transition.
- [12] Cours Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion V : Protection et Lutte contre la Corrosion.
- [13] H. EL BAKOURI Etude De L'inhibition De La Corrosion De L'acier Doux Au Carbone En Milieu Acide Orthophosphorique Par Un Antibiotique Organique.
- [14] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne, 1993.
- [15] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [16] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide* (2<sup>nd</sup> Edition), Noyes NP (1993).
- [17] E. LUMINITA DIN – ŞTIRBU Thèse Comportement A La Corrosion Des Alliages D'aluminium Utilises Dans L'industrie Automobile Pour La Fabrication De Radiateur De Chauffage

- [18] E.E.F.El-Sherbini, *Corros.Sci.* 48 (2006) 1093.
- [19] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. *Inhibiteurs de corrosion*. Dans : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, (Traite MIM – Serie alliages metalliques), Hermes Science Publications, Lavoisier (2002) 245-266.
- [20] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [21] D. LANDOLT. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [22] A.JAYARMAN, *Corrosion Inhibitions in hydrocarbon systems*, corrosion96, paper 221 NACE international, Houston, TX, 1996.
- [23] F. BENTISS Thèse Synthèses Et Etudes Physicochimiques Des Inhibiteurs Organiques De Corrosion En Milieu Acide.
- [24] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [25] J.G.N. Thomas, *Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [26] LI. Antropov, *First International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths London, 147 (1962).
- [27] D.C. locher, *Materials Performance*, 15, 33 (1976).
- [28] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [29] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [30] Y. Abboud, A. Abourriche et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007)
- [31] Ch. ZENASNI Thèse Etude De L'inhibition De La Corrosion De L'acier Doux Par Des Copolymeres A Base Du Poly (4-Vinylpyridine).
- [32] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.
- [33] M. Benabdellah, R. Touzani et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105(2007).
- [34] G. Achary, H.P. Sachin et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 44.
- [35] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corrosion Science*, 50 (2008) 55.
- [36] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corrosion Science*, 50 (2008) 55.
- [37] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005)
- [38] E. Bayol, K.Kayakırılmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007)
- [39] M. Outirite, M. Lagrenee, M. Lebrini et al, *Electrochimica Acta*, 55 (2010)
- [40] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, *Materials Chemistry and Physics*, 107(2008)
- [41] H.H. Hassan, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1722.

- [42] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *E lectrochimica Acta*, 52 (2007).
- [43] Q. Qua, S. Jiang, W. Bai et al, *E lectrochimica Acta*, 52 (2007) 6811.
- [44] W. Li, Q. Heb, C. Pei et al, *E lectrochimica Acta*, 52 (2007) 6386.
- [45] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita et al, *Materials Chemistry and Physics*, 60 (1999)
- [46] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Materials Letters*, 61 (2007).
- [47] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corrosion Science*, 52 (2010) 1373.
- [48] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee et al, *E lectrochimica Acta*, 52 (2007) 6865.
- [49] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 (2008) 7.
- [50] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2915.
- [51] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, *Corrosion Science*, 47 (2005) 485.
- [52] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim et al, *E lectrochimica Acta*, 52 (2007) 3588.
- [53] G. Avci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (2008) 730.
- [54] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 260.
- [55] O. HOUARI BOUMEDIENE thèse Synthèse Des Composés Organiques Azotés Et Leur Utilisation En Tant Qu'inhibiteurs De La Corrosion D'un Acier Doux En Milieu Hcl.
- [56] L. JAUBERT Thèse Etude De La Corrosion Uniforme D'aciers Non Alliés Et Inoxydables : Utilisation Conjointe De L'émission Acoustique Et Des Techniques Electrochimiques.
- [57] B. ASSOULI Thèse Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection cuivre-zinc en milieux neutre et alcalin, 2002.
- [58] M.FAUSTIN Thèse Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M.
- [59] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 761.
- [60] K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, *Brit. Corros. J.*, **15** (1980) 20.
- [61] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion : 2une approche scientifique et technique*, PPUR, 2004, 798 p. (ISBN 2-88074 543-8).
- [62] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [63] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [64] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York (1981).
- [65] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.
- [66] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, *Langmuir*, 12 (1996) 2083.
- [67] P.BOMMERSBASH,», INSA Lyon, pp 15 – 24 Décembre (2005).
- [68] M. Benabdellah, R. Touzani et al, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 373.

- [69] A. Anejjar , A. Zarrouk , R. Salghi , D. Ben Hmamou , H. Zarrok , S. S. Al-Deyab , M. Bouachrine , B.Hammouti , N. Benchat. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 5961
- [70] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2104.
- [71] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijutsu, *J. Jpn. Soc. Corros. Eng.* 27 (1978) 573.
- [72] A.M. Abdel-Gaber, M. Saadawy; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2080.