

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

N° d'Ordre

Etude de l'inhibition de la corrosion d'acier en milieu acide : étude cinétique et thermodynamique

Présenté par :

■ **Melle : Daoudi Fatima Zohra**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président

Medjahed Baghdad

Pr Univ MT Saida

Examineur

Zebida Mourad

MCB Univ MT Saida

Rapporteur

Benali Omar

Pr Univ MT Saida

Année universitaire 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Remerciement

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au département de chimie, faculté des sciences –Université Dr Tahar Moulay-Saïda, en collaboration avec l'UMET « Unité Matériaux Et Transformations » de l'université de Lille (France) et le laboratoire d'applications des électrolytes et poly-électrolytes organiques (LAEPO)–Université de Tlemcen.

Dans un premier temps, je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Omar BENALI**, Professeur à l'Université Moulay Tahar- de Saïda et directeur de mes travaux de recherches, pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises dans le domaine de corrosion, et sans lui ce travail n'aurait certainement pas eu lieu, son aide s'est révélée précieuse, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse un remerciement particulier à Messieurs **Ouici houari boumediene** (département de chimie – Université de Saïda), **Merah Salih** (chercheur à LAEPO- Université de Tlemcen) et **Ulrich Maschke** (UMET -Université de Lille - France). J'exprime à eux toute ma gratitude pour avoir participé à la réalisation de ce travail.

Je remercie les membres de ce jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, à savoir Monsieur **MEDJAHED Baghdad** (président de jury), professeur à l'université Dr Tahar Moulay –Saïda et Monsieur **ZEBIDA Mourad**, Maître de conférences – B- à l'université Dr Tahar Moulay-Saïda qui a accepté de juger ce travail.



Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU

De m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :

À ma famille, pour leur soutien indéfectible et leur amour inconditionnel qui m'ont donné la force de poursuivre mes rêves. À mes amis, pour leurs encouragements et leur présence précieuse tout au long de ce parcours. À mes enseignants et mentors, pour leur guidance et leurs précieux conseils qui ont éclairé ma route. Et enfin, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, je vous dédie ce mémoire avec gratitude et humilité.

Fatima zohra

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Composition massique de l'acier doux.	31
Tableau III.2	Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différents concentration de Ddd pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M.	33
Tableau III.3	Rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en milieu acide.	36
Tableau III.4	Résistance de polarisation et efficacité d'inhibition pour le système : acier XC38 / HCl 1M en absence et en présence Ddd à 30°C.	37
Tableau III.5	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes	40
Tableau III.6	Concentrations du Ddd pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M	42
Tableau III.7	Vitesses de corrosion pour les différents temps et différentes températures pour le système : XC38 /HCl 1M / Ddd (10^{-4} M)	46
Tableau III.8	fournie les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Ddd sur la surface de l'acier CX38 à température 30°C.	46
Tableau III.9	Paramètres d'énergie d'activation et $\ln A$ en absence et en présence du Ddd Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différents concentration de DEDD pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M.	47
Tableau III.10	vitesses de corrosion pour les différents temps et différentes températures pour le système : XC38 /HCl 1M / DEDD (5.10^{-5} M)	49
Tableau III.11	Paramètres d'énergie d'activation et $\ln A$ en absence et en présence du DEDD	51

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Type de corrosion uniforme	5
Figure I.2	Type corrosion localisée	5
Figure I.3	les différentes formes de la corrosion localisée	6
Figure I.4	Type corrosion par piqûre	6
Figure I.5	Type de corrosion selective	7
Figure I.6	Type corrosion inter-granulaire	8
Figure II.1	-Classement des inhibiteurs de la corrosion.	10
Figure II.2	Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions Electrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	12
Figure II.3	Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	12
Figure II.4	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	17
Figure II.5	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: Électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode	18
Figure II.6	Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique	20
Figure II.7	Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert	20
Figure II.8	Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous Contrôle de potentiel	21
Figure II.9	Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte.	22
Figure III.1	Spectre infrarouge du composé Ddd	26
Figure III.2	Spectre RMN du composé Ddd .	27

Figure III.3	Spectre infrarouge du composé DEDD	29
Figure III.4	Spectre RMN du composé DEDD	30
Figure III.5	Echantillons l'acier XC38 immergé dans HCl 1M	31
Figure III.6	Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le HCl 1M sans et avec addition du Ddd et a T=30°C.	35
Figure III.7	Spectres d'impédance de l'acier dans HCl sans et avec addition du Ddd à T=30°C.	38
Figure III.8	Le circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	39
Figure III.9	Evolution perte de masse pour différents temps d'immersion du Ddd ($10^{-4}M$) pour la corrosion d'acier XC38 dans HCl 1M a T=30°C	41
Figure III.10	Evolution des vitesses de corrosion d'acier XC38 sans Ddd à différent temps d'immersion et à différent températures	42
Figure III.11	Evolution de l'efficacité d'inhibitrices du Ddd en fonction de la température dans la solution 1M HCl à différentes temps	43
Figure III.12	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de Ddd à T= 30°C	44
Figure III.13	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de Ddd à T= 30°C	45
Figure III.14	Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Frumkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de Ddd à T= 30°C	45
Figure III.15	Évolution de la perte de masse pour différents temps d'immersion de DEDD ($5.10^{-5}M$) pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M a T=30°C	48
Figure III.16	Variations de vitesses de corrosion d'acier XC38 sans DEDD à différent temps d'immersion et à différent températures	49
Figure III.17	Evolution de l'efficacité d'inhibitrices pour DEDD en fonction de température dans la solution 1M HCl à différentes temps.	50
Figure III.18	Isotherme d'adsorption de Langmuir du système DEDD/XC38/HCl 1M	50

ISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
Cdl	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C	Concentration	(M)
K	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
B	Coefficients de TAFEL	V/décade
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
Δm	Perte de masse	mg
K_{ads}	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	L/mol ou L/mg ou L/g
ΔG_{ads}	Energie d'adsorption libre	Kj/mol
E_a	l'énergie d'activation	J/mol
F	constante de Faraday (96500 C)	Fraday
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	Rad/s
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E	Potentiel	V
$E_{\text{corr.}}$	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{Cm}^2$
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{Cm}^2$
θ	Taux de recouvrement	K
T	Température	Kelvin
T	Temps	H
V_{corr}	Vitesse de corrosion sans inhibiteur	mg/cm ² .h
V_{inh}	Vitesse de corrosion avec inhibiteur	mg/cm ² .h
S	surface de l'électrode	Cm ²
α	paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	
n	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox	
P	ordre de la réaction	
M	Masse molaire	g/mol

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
[1], [2],.....	Désignation mentionnée dans la partie Bibliographique
HCl	Acide chlorhydrique
1M	Une fois molaire
K	Kelvin
SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique
EI	Efficacité de l'inhibitrice
MEB	Microscopie électronique a balayage
Ddd	Diethyl 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate
DEDD	Diethyl 4-ethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate
Imid	(E)-N-(7-methyl-2-phenyl imidazo [1,2-a]pyridine-3-yl)-1-(4-nitrophenyl) methanimine
PPI	2-phenyl imidazo [1,2-a]pyridine
MIP	2-(m-methoxyphenyl) imidazo [1,2-a]pyrimidine
MTPO	2-(5-methylthiophen-2-yl)-5-(pyridine-3-yl)-1, 3,4-oxadiazol
NOP	3-(5-naphthalen-2-yl-[1, 3,4] oxadiazol-2-yl) pyridine
PDC-H	6-Amino-2-oxo-1,4-diphenyl-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile
B1	4-(4-bromo-benzylidene-hydrazinocarbonyl)- 1-phenyl-pyridinium bromide
B2	4-(4-bromo-benzylidene- <i>hydrazine carbonyle</i>)-1- <i>phényle</i> -pyridinium bromide
B3	4-(4-bromo-benzylidene-hydrazinocarbonyl)-1-phenyl-pyridinium bromide
TPP	3-methyl-6-oxo-4-(thiophen-2-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2hpyrazolo[3,4-b] pyridine-5-carbonitrile
HBPA	N-(2-hydroxybenzylidene) pyridine-4-amine
C, Si, Mn, Cr	Carbone, Silicium, manganèse, chrome
S, Ti, Ni, Cu, Fe	Soufre, Titanium, Nickel, Cuivre, Fer

Résumé

L'effet de deux dérivés pyridiniques diéthyl 2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate (**Ddd**) et diéthyl 4-éthyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**DEDD**) sur la corrosion de l'acier XC38 dans la solution HCl 1M a été étudié par les méthodes de perte en poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que les deux composés sont des bons inhibiteurs de corrosion et le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. Le tracé des courbes de polarisation indique que les inhibiteurs sont de type mixte. L'étude d'augmentation de la température révèle la diminution d'inhibition. L'adsorption de ces deux composés sur la surface métallique est de nature chimique et favorisée à basse température et pour les faibles temps d'immersion.

Mots clés : Acier XC38, inhibition, corrosion, dérivés pyridiniques, adsorption.

Abstract

The effect of two pyridine derivatives diethyl 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate (**Ddd**) and diethyl 4-ethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**DEDD**) on the Corrosion of XC38 steel in 1M HCl solution was studied by weight loss methods, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that both compounds are good corrosion inhibitors and the inhibition rate increases with increasing concentration. The plotting of the polarization curves indicates that the inhibitors are of mixed type. The study of the effect of temperature reveals the decrease in inhibition with the increase of this latter. The adsorption of these two compounds on the metal surface is chemical nature and favored at low temperatures and for short immersion times.

Key words: XC38 steel, inhibition, corrosion, pyridine derivatives, adsorption.

ملخص

تأثير مشتقات البيريدين ثنائي إيثيل 2,6-ثنائي ميثيل بيريدين-3,5-ثنائي كربوكسيلات (Ddd) وثنائي إيثيل 4-إيثيل-2,6-ثنائي ميثيل-1,4-ثنائي هيدروبيريدين-3,5-ثنائي كربوكسيلات (DEDD) على التآكل الفولاذ XC38 في محلول HCl M 1 تمت دراستها بواسطة طرق فقدان الوزن ومنحنيات الاستقطاب ومطيافية المعاوقة الكهروكيميائية.

أظهرت النتائج أن كلا المركبين مثبطان جيدان للتآكل وأن معدل التثبيط يزداد بزيادة التركيز. يشير رسم منحنيات الاستقطاب إلى أن المثبطات من النوع المختلط. وتكشف دراسة تأثير درجة الحرارة عن انخفاض التثبيط مع زيادة هذه الأخيرة. إن امتزاز هذين المركبين على سطح المعدن هو ذو طبيعة كيميائية ويفضل عند درجات حرارة منخفضة ولفترات غمر قصيرة.

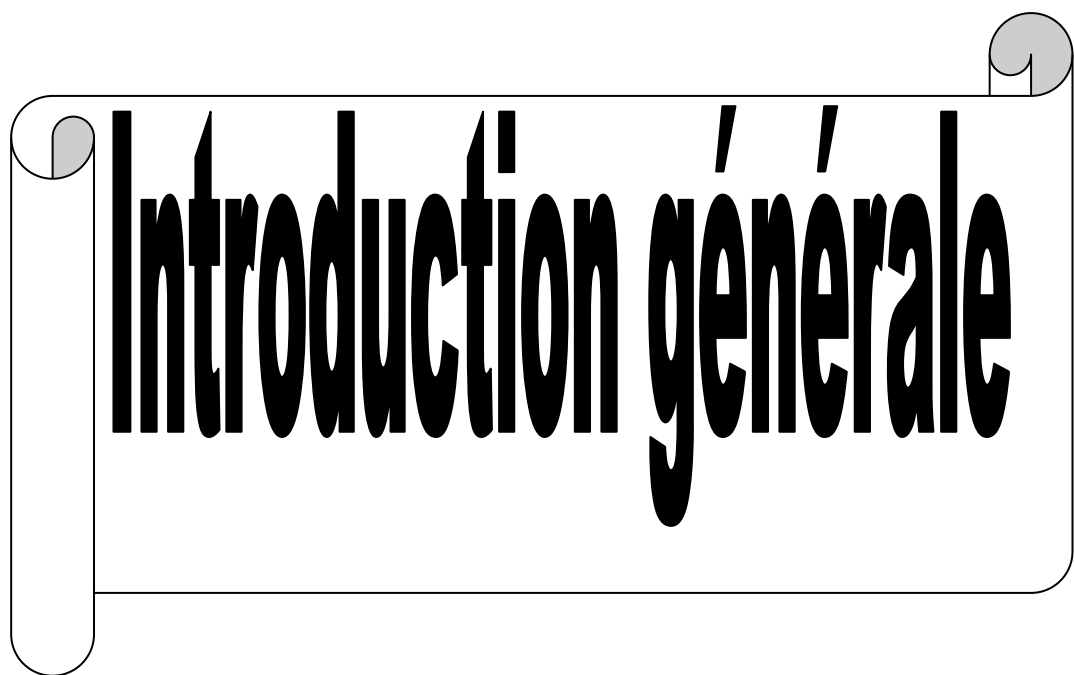
الكلمات المفتاحية: الفولاذ XC38، التثبيط، التآكل، مشتقات البيريدين، الامتزاز.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I - GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION	
I.1 Introduction	3
I.2 Définition de la corrosion	3
I.3 Types de corrosion	3
I.3.1 Corrosion chimique	3
I.3.2 Corrosion électrochimique	3
I.3.3 Corrosion bactérienne	4
I.4 Facteur de corrosion	4
I.4.1 Facteurs liées au milieu	4
I.4.2 Facteurs liés au métal	4
I.4.3 Facteurs définissant le mode d'emploi	4
I.4.4 Facteurs dépendant du temps	4
I.5. Différents formes de corrosion	5
I.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée	5
I.5.2. Corrosion localisée	5
I.5.2.1 Corrosion par piqûre	6
I.5.2.2. Corrosion par caverneuse	7
I.5.2.3 Corrosion galvanique	7
I.5.2.4. Corrosion sélective	7
I.5.2.5. La fissuration par corrosion sous contrainte	7
I.5.2.6. Fragilisation par hydrogène	7
I.5.2.7. Corrosion inter-granulaire	8
I.6 Mécanismes de la corrosion	8
I.7 Protection contre la corrosion	9
I.7.1 Protection par revêtements	9
I.7.1.1 Protection cathodique	9
I.7.1.2 Protection anodique	9
I.7.2 Protection par inhibition	9

CHAPITRE II- GÉNÉRALITÉS SUR LES INHIBITEURS DE LA CORROSION	10
II.1 Introduction	10
II.2 Propriétés d'inhibiteurs	
II.3 Classes d'inhibiteurs	10
II.3.1 Nature de la molécule de l'inhibiteur	11
❖ Inhibiteurs organiques	11
❖ Inhibiteurs inorganiques (Minérales)	11
II.3.2 Mécanisme d'action électrochimique	12
❖ Inhibiteurs anodiques	12
❖ Inhibiteurs cathodiques	12
❖ Inhibiteurs Mixtes	13
II.3.3 Mécanisme d'action interfaciale	13
a- Inhibiteur de la corrosion par adsorption	13
b- Inhibiteur de la corrosion par passivation	13
c- Inhibiteur de la corrosion par précipitation	13
II.4 Inhibition en milieu acide	13
II.5 Dérivés pyridiniques tant qu'inhibiteurs dans les environnements acides	14
II.6. Les Méthodes d'évaluations de la corrosion	16
II.6.1 La gravimétrie	16
II.6.2 Méthodes électrochimiques	16
II. 6.2.1 Méthodes stationnaire : courbe de polarisation	16
II.6.2.2 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique	17
II.7 Mécanisme d'adsorption	21
II.7.1 Adsorption physique	22
II.7.2 Adsorption chimique	23
III.7.3 Isothermes d'adsorption	22
✓ Isotherme de Langmuir	22
✓ Isotherme de Freundlich	22
✓ Isotherme de Temkin	23
✓ Isotherme de Frumkin	23
CHAPITRE III : RESULTATS ET DUSCUSSIONS	
III.1 Introduction	24
III.2 Etude d'inhibition du Ddd et DEDD dans le HCl 1M	24

III.2.1 Condition expérimentales	
III.2.1.1 Synthèse des deux inhibiteurs	25
II.2.2 Analyses RMN et IR des deux inhibiteurs	25
-Inhibiteur 1 (Ddd)	26
-Inhibiteur 2 (DEDD)	28
III.2.2.3 Préparation des échantillons	31
III.2.2.4 Polissage	32
III.2.2.5 Préparation des solutions	32
a. Solution HCl 1M	32
b. Solutions inhibitrices	32
III.3 Résultats et discussions	32
III.3.1 Effet de la concentration du Ddd	32
a. Etude gravimétrique	32
b. Etude électrochimique	33
b.1 Les courbes de polarisations (mode potentiostatique)	34
b.2 La technique de la résistance de polarisation	37
III.3.1.2 Effet de la température et du temps d'immersion	40
III.3.1.3 Isotherme d'adsorption	43
III.3.1.4 Paramètres d'activation	46
III. 3. 2. Effet d'inhibition de la corrosion du DEDD	47
III.3.2.1 Effet de la concentration du DEDD par étude gravimétrique	47
III.3.2.2 Influence de la température et du temps d'immersion	48
III.3.2.3 Paramètres d'adsorption et d'activation	20
CONCLUSION GÉNÉRALE	52



Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les acides présentent un défi majeur pour la préservation des structures métalliques, car ils favorisent le phénomène de corrosion, entraînant une détérioration progressive des matériaux. La présence d'acides dans ces milieux crée des conditions propices à des réactions électrochimiques agressives qui entraînent la dissolution et la dégradation des métaux [1].

La corrosion dans des environnements acides est souvent accélérée en raison de la présence d'ions H^+ qui réagissent avec les surfaces métalliques, libérant ainsi des électrons et favorisant les processus de corrosion. Cette réaction peut conduire à la formation de produits de corrosion tels que des ions métalliques solubles et des gaz corrosifs, affaiblissant ainsi les structures métalliques et compromettant leur intégrité. Pour contrer ce phénomène, différentes méthodes d'inhibition de la corrosion sont utilisées. L'une des approches les plus efficaces consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion, des composés chimiques spécialement formulés pour ralentir ou prévenir les réactions de corrosion des métaux dans des environnements acides [2].

Les inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique, qui agit comme une barrière physique contre les agents corrosifs présents dans l'environnement acide. Cette couche protectrice empêche les ions corrosifs d'entrer en contact direct avec le métal, ralentissant ainsi le processus de corrosion et prolongeant la durée de vie utile des équipements et des structures métalliques [3].

L'efficacité des inhibiteurs dépend de plusieurs facteurs. À grande échelle, cela inclut la vitesse d'écoulement, les caractéristiques chimiques de la solution comme le pH et les concentrations [4].

Ce mémoire est constitué d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre : est consacré à une présentation générale relative à la corrosion

Le second chapitre : rapporte une étude bibliographique présentant des éléments globaux sur la protection par les inhibiteurs, avec une mise au point sur des différents inhibiteurs de corrosion organique de la famille des dérivés pyridiniques et des méthodes d'étude électrochimiques

Le troisième chapitre : présente le matériau étudié et le milieu d'essais utilisés dans notre travail, le dispositif expérimental et le protocole retenu pour les mesures électrochimiques sont également précisés, ainsi que les résultats expérimentaux et les discussions présentant le comportement de l'acier XC38 vis-à-vis de la corrosion dans l'acide chlorhydrique 1M.

Introduction générale

Une **conclusion générale** résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.



Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion est l'un des phénomènes les plus courants que nous observons dans notre vie quotidienne. Vous avez sûrement remarqué que certains objets en fer sont recouverts à un moment donné d'une couche de couleur orange ou brun rougeâtre. La formation de cette couche est le résultat d'un processus chimique appelé rouille, qui est une forme de corrosion. Le Corrosion, en général, est un processus par lequel les métaux raffinés sont convertis en composés plus stables tels que des oxydes métalliques, des sulfures métalliques ou des hydroxydes métalliques.

I.2 Définition de la corrosion

La corrosion est le processus chimique ou électrochimique d'altération d'un métal, d'une roche ou d'autres matériaux, en raison de l'oxydation. La rouille est l'oxydation du fer en présence d'air et d'humidité. La corrosion commence lorsqu'un métal raffiné est naturellement converti en une forme plus stable telle que son état d'oxyde, d'hydroxyde ou de sulfure, ce qui entraîne une détérioration du matériau. Il existe deux principaux types de corrosion:

- la corrosion humide : est l'oxydation d'un métal en présence d'eau, le faisant ainsi revenir à l'état d'ion métallique plus stable dans son milieu environnement.
- la corrosion sèche : correspondant à l'attaque d'un métal par un gaz à très haute température.

I.3 Types de corrosion

I.3.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique se produit dans un environnement où il n'y a pas de conductivité ionique, donc généralement est une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse. La corrosion chimique est parfois appelée corrosion sèche. Habituellement, toute la surface du matériau corrosif rentre en contact avec l'agent corrosif. Ceci, cependant, ne pose normalement pas de risque significatif pour la structure [5].

I.3.2 Corrosion électrochimique

Elle se produit dans un environnement capable de conduire des charges électriques (dans les électrolytes). Un exemple d'un tel environnement est l'eau qui comprend des gaz ou des sels dissous. Dans un tel cas, des cellules galvaniques locales (par exemple, au point de contact avec l'humidité) se forment à la surface du matériau. La présence d'un électrolyte provoque la fermeture du circuit. La corrosion électrochimique entraîne une oxydation des surfaces métalliques et la formation d'un dépôt brun (rouille) [6].

I.3.3 Corrosion bactérienne

Corrosion résultant de substances (par exemple, l'ammoniac ou l'acide sulfurique) produites par l'activité de certaines bactéries. Elle est due à un métabolisme bactérien dont le mécanisme est analogue à celui de la corrosion électrochimique. Ce type de corrosion est essentiellement rencontré dans les installations d'injection d'eau [7].

I.4 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux [8].

I.4.1 Facteurs liés au milieu

- Concentration du réactif oxydant
- Teneur en oxygène et autre gaz dissous
- Résistivité du milieu
- Acidité du milieu
- Température
- pression
- Présence de bactérie
- Vitesse d'écoulement

I.4.2 Facteurs liés au métal

- Homogénéité du métal
- Composition de l'alliage
- Tendance à la passivation impuretés
- Traitement thermique et mécanique

I.4.3 Facteurs définissant le mode d'emploi

- Etat de surface. Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procède d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique)

I.4.4. Facteurs dépendant du temps

- Fatigue
- Modification des dépôts protecteurs.
- Dégradation des revêtements protecteurs [9].

I.5 Différentes formes de la corrosion

La corrosion d'un métal ou alliage pouvant être sous différentes formes.

I.5.1 Corrosion uniforme ou généralisée

Ce type de corrosion, qui est le plus connu. C'est considéré comme la forme de corrosion la plus courante dans laquelle une attaque de la surface du métal est exécutée par l'atmosphère. L'étendue de la corrosion est facilement perceptible. Ce type de corrosion a un impact relativement faible sur les performances du matériau. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps.

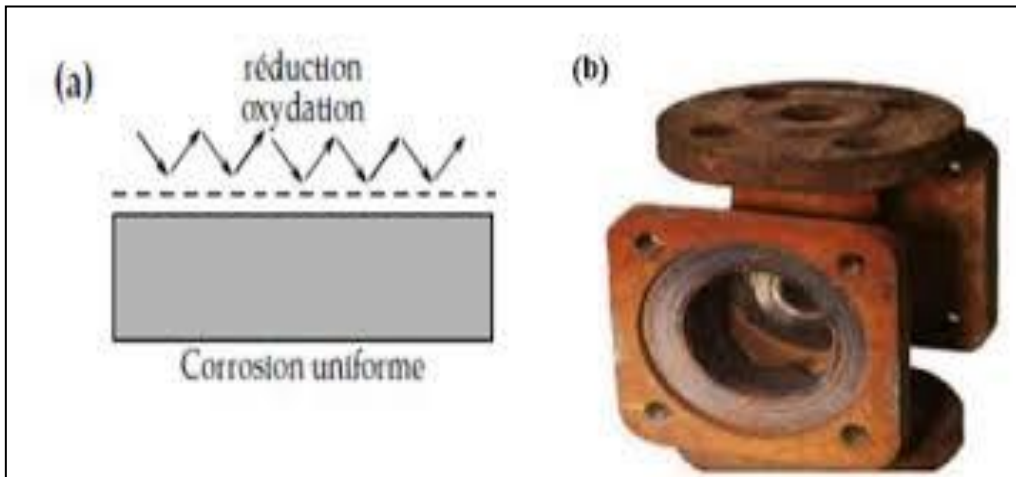


Figure I.1 La corrosion uniforme

I.5.2. Corrosion localisée

La corrosion qui n'est pas uniformément répartie sur une surface, mais se concentre sur une petite surface, est définie comme « corrosion localisée ». Il s'agit souvent de la forme la plus grave de corrosion car elle entraîne des dégradations sous la forme de pénétrations profondes, pouvant « s'auto perpétuer » et entraîner la destruction rapide des composants

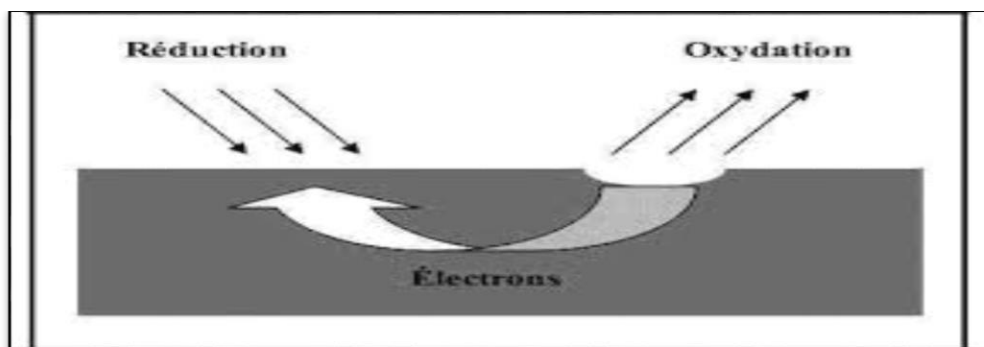


Figure I.2 La corrosion localisée [10]

Pour la corrosion localisée nous distinguons plusieurs types que nous pouvons schématiser comme suit :

Corrosion localisée

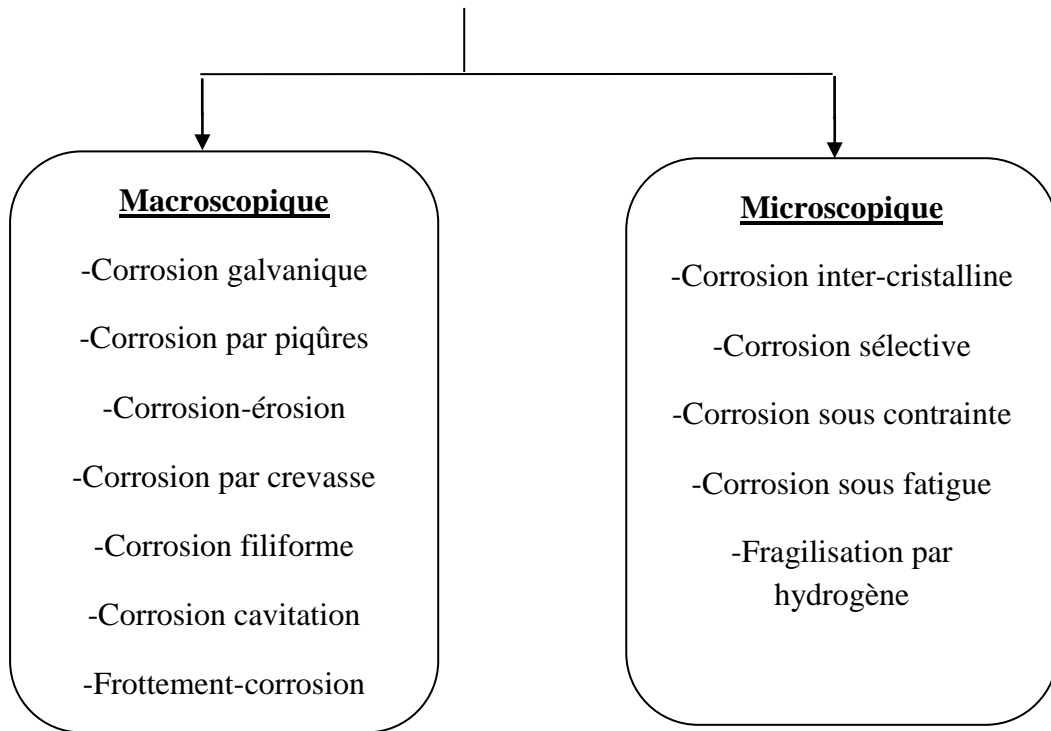


Figure I.3 : les différentes formes de la corrosion localisée [11]

I.5.2.1 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres engendre la formation de petites cavités (piqûre). On distingue une attaque locale d'une surface passive, elle nécessite la présence d'anions agressifs tel que Cl^- , Br^- et I^- , et d'un oxydant. Le nombre et la forme de piqûre de corrosion varient selon les conditions expérimentales [12].

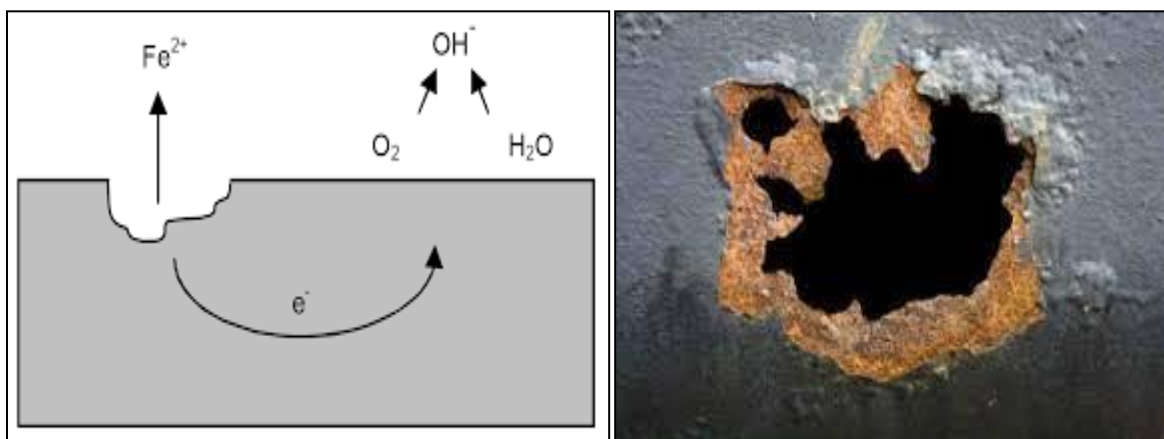


Figure I.4. Type corrosion par piqûre

I.5.2.2 Corrosion par crevasse (ou caverneuse)

Chaque fois qu'il existe une différence de concentration ionique entre deux zones locales d'un métal, une forme localisée de corrosion connue sous le nom de corrosion cavernueuse peut se produire, au moins au départ, la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûre [13].

I.5.2.3 Corrosion galvanique

Lorsqu'il existe un contact électrique entre deux métaux électrochimiquement différents et se trouvant dans un environnement électrolytique, une corrosion galvanique peut survenir. Il fait référence à la dégradation d'un de ces métaux au niveau d'un joint ou d'une jonction. Un bon exemple de ce type de corrosion serait la dégradation qui se produit lorsque le cuivre, dans un environnement d'eau salée, entre en contact avec l'acier [14].

I.5.2.4 Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [15].

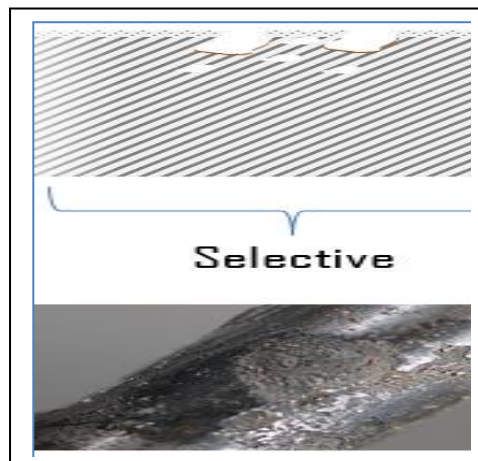


Figure I.5 La corrosion sélective

I.5.2.5 La fissuration par corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte peut être abrégée en « SCC » et fait référence à la fissuration du métal résultant de l'environnement corrosif et de la contrainte de traction exercée sur le métal. Cela se produit souvent à des températures élevées [16].

I.5.2.6. Fragilisation par hydrogène

Il s'agit d'une corrosion de la tuyauterie par des rainures formées en raison de l'interaction d'un agent corrosif, de composants corrodés de la tuyauterie et de bulles d'hydrogène gazeux. Les bulles enlèvent généralement le revêtement protecteur une fois qu'il entre en contact avec le matériau [17].

I.5.2.7 Corrosion inter-granulaire

La corrosion inter- granulaire se produit en raison de la présence d'impuretés dans les joints de grains qui séparent les grains formés lors de la solidification de l'alliage métallique. Cela peut également se produire via l'épuisement ou l'enrichissement de l'alliage au niveau de ces joints de grains.

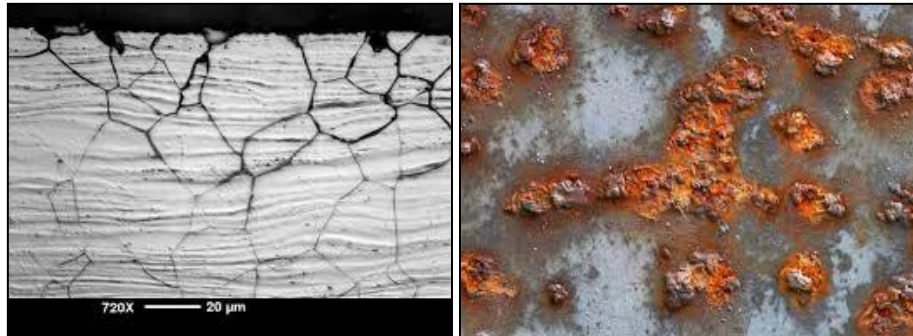


Figure I.6 La corrosion inter-granulaire

I.6. Mécanisme de la corrosion

La corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueuse a différents formes est de nature électrochimique. Les mécanismes d'apparition de ces corrosions sont un groupe de réactions qui se produisent à une interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

-Réaction anodique de dissolution du métal (M) :



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O) :



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour comprendre la plupart des phénomènes possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique. La science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de

explique la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [18].

I.7 Protection contre la corrosion

Lorsqu'on travaille avec un équipement soumis à un environnement difficile, la capacité à prévenir la corrosion des métaux est indispensable. Pour cela, il existe différentes méthodes et techniques. Les principales modes de protection contre la corrosion sont [19].

I.7.1 Protection par revêtements

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. À cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons.

Il existe trois classes de revêtements :

- ✓ Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- ✓ Revêtements non métalliques (peintures, vernis, film de matière plastique...).
- ✓ Des oxydes protecteurs.

I.7.1.1 Protection cathodique

La protection cathodique est également une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

I.7.1.2 Protection anodique

Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passivés. Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive).

I.7.2.3 Protection par inhibition

Un inhibiteur de corrosion est un produit (additif, catalyseur), un système ou un objet (ex. : anode) destiné à réduire l'exposition d'un contenant, d'une coque ou d'un objet à la corrosion. Cette dernière peut provenir du contact du matériau avec un gaz, un liquide ou un matériau visqueux ou granulaire. Elle peut aussi être due à des différences de potentiel électrochimique, dans ce cas on peut aussi chercher à réduire les espèces électroactives présentes dans le fluide (oxygène dissous le plus souvent) ou son grain, etc. Dans les cas des moteurs, l'inhibiteur est ajouté dans l'huile motrice, l'huile de boîte de vitesses [20].



Chapitre II

Généralités sur l'inhibition de la corrosion

II. 1. Introduction :

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen "simple" de lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente soit à une protection provisoire. Les activités du laboratoire en la matière sont principalement centrées sur le développement de nouvelles formulations d'inhibiteurs en lien avec les préoccupations industrielles [21-22].

II.2 Propriétés d'inhibiteur:

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides.
- être stable dans le domaine de températures utilisé.
- être efficace à faible concentration peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [23].

II.3. Classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs sont souvent considérés comme la première ligne de défense contre la corrosion, ils sont organisés en fonction de la nature des molécules de l'inhibiteur, du mécanisme d'action électrochimique ou du mécanisme d'action interfaciale mis en jeu. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [24].

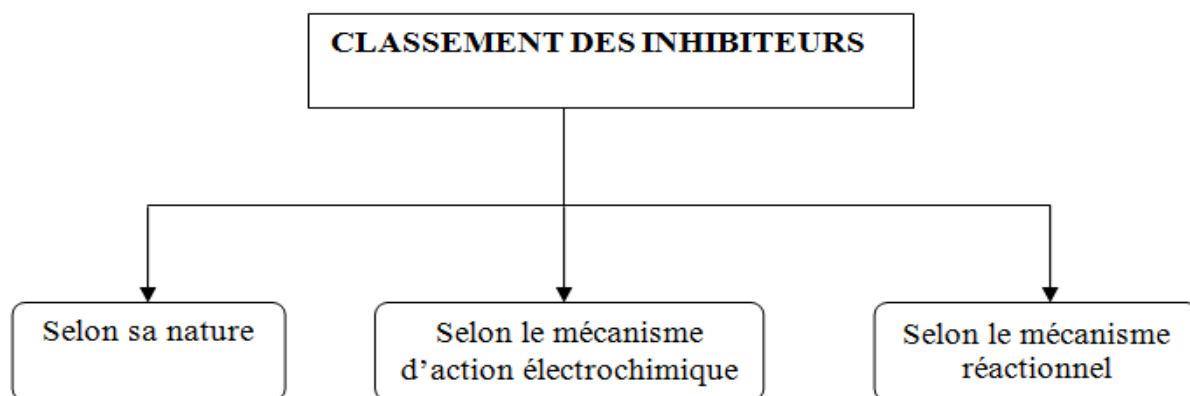


Figure. II.1. Classement des inhibiteurs de la corrosion.

II.3.1. Nature des molécules d'inhibiteur :

❖ Les Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition etc. Selon la nature de l'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes : Les composés azotés (amines, les pyridines et les sels), Les composés soufrés, Les composés oxygénés [25].

❖ Les Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO_{x-4} ($x=1, 2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates, ...etc.) et non passivant (phosphates et poly phosphates, phosphonates, sels de zinc, ...etc.). Les inhibiteurs minéraux peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal [26].

II.3.2. Mécanismes d'action électrochimique :

❖ Inhibiteurs anodiques :

Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs anodiques déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif et diminuent la densité de courant de dissolution du métal [27].

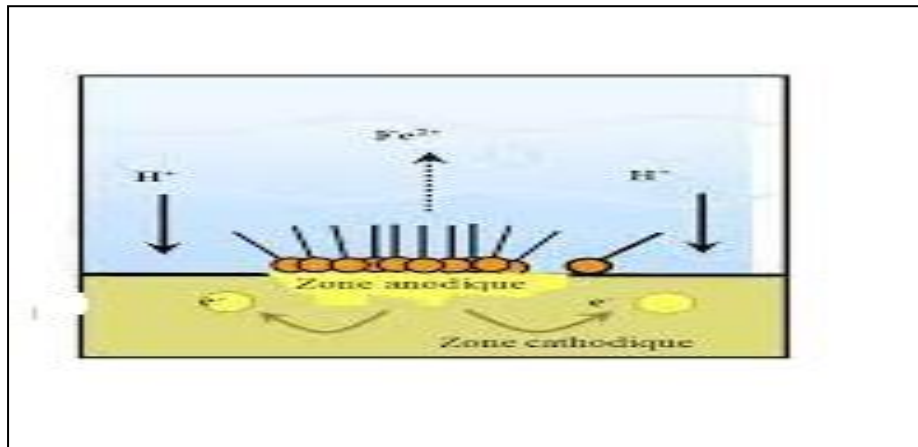


Figure .II.02 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

❖ Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Les inhibiteurs cathodiques, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif [28].

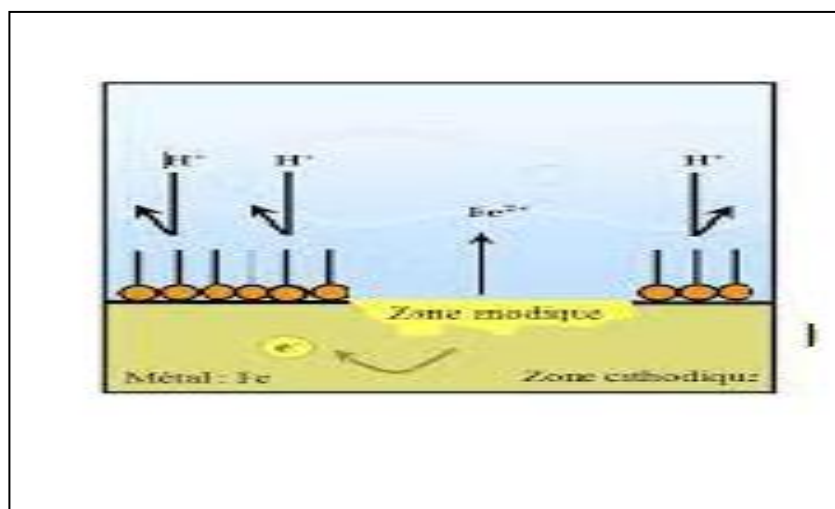


Figure. II.03. Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

❖ Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes qui ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques, diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant légèrement le potentiel de corrosion [29].

II.3.3.Mécanisme d'action inter faciale (réactionnel):

a) Inhibiteur de corrosion par adsorption :

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [30].

b) Inhibiteur de corrosion par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique [31].

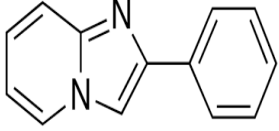
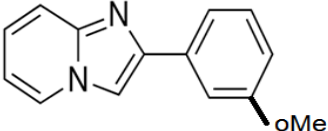
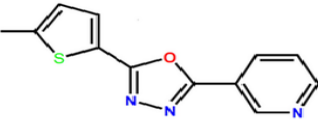
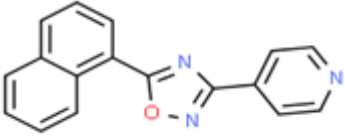
c) Inhibiteur de corrosion par précipitation :

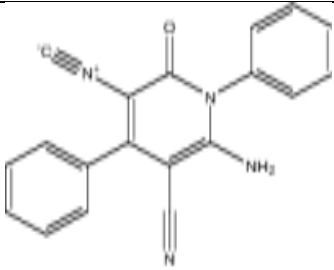
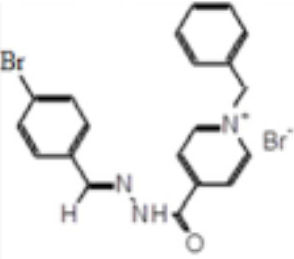
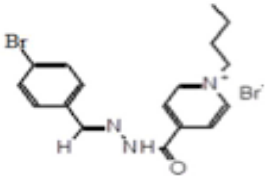
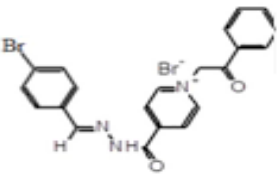
Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [32].

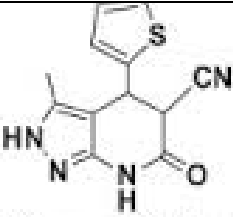
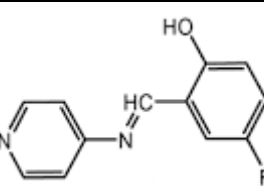
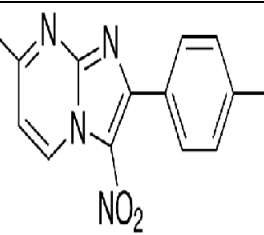
II.4. Inhibition en milieu acide.

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles 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 $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active. D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal [33].

II.5. -Dérivés pyridiniques tant qu'inhibiteurs dans les environnements acides :

Structure chimique	Principale caractéristique
 <p>2-phenyl imidazo [1,2-a]pyridine(PPI)</p>	<p>- le PPI inhibent adsorbant sur la surface métallique(XC38) dans solution HCL1M</p> <p>-efficacités maximal de 95.3%</p> <p>A une concentration 10^{-3}M. a T=303K</p>
 <p>2-(m-methoxyphenyl) imidazo [1,2-a]pyrimidine(MIP)</p>	<p>-le MIP inhibe adsorbant sur la surface métallique(C38) dans solution HCL1M</p> <p>-efficacités maximale de 98.8% a une concentration 10^{-3}M. à T=303K [34].</p>
 <p>2-(5-methylthiophen-2-yl)-5-(pyridine-3-yl)-1,3,4-oxadiazol (MTPO),</p>	<p>-le MTPO inhibent adsorbant sur la surface métallique(C38) dans solution HCL1M</p> <p>-efficacités maximale de 98.8% a une concentration 4.10^{-2}M. à T=303K [35].</p>
 <p>3-(5-naphthalen-2-yl-[1,3,4]oxadiazol-2-yl)pyridine (NOP)</p>	<p>-le NOP inhibent adsorbant sur la surface métallique(C38) dans solution HCL1M</p> <p>-efficacités maximale de 92.57% a une concentration. 5.10^{-2}M. a T=303K [36].</p>

 <p>6-Amino-2-oxo-1,4-diphenyl-1,2-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile (PDC-H)</p>	<p>-lePDC-H inhibent adsorbant sur la surface d'acier au carbone dans solution HCL1M</p> <p>-efficacité maximale de72.7% a une concentration 10^{-4}M. à T=298K [37].</p>
 <p>4-(4-bromo-benzylidene-hydrazinocarbonyl)-1-phenyl-pyridinium bromide(B1)</p>	<p>- B1 inhibent adsorbant a la surface d'acier dans solution H₂SO₄ 1M</p> <p>-efficacité maximale de66.19% a une concentration 10^{-2}M. à T=293K</p>
 <p>4-(4-bromo-benzylidene-hydrazinocarbonyl)-1-phenyle-pyridinium bromide(B2)</p>	<p>B2 inhibent adsorbant a la surface d'acier dans solution H₂SO₄ 1M</p> <p>-fficacité maximale de95.93% a une concentration 10^{-2}M à T=293K.</p>
 <p>-(4-bromo-benzylidene-hydrazinocarbonyl)-1-phenyl-pyridinium bromide(B3)</p>	<p>-B3 inhibent adsorbant a la surface d'acier dans solution H₂ SO₄ 1M</p> <p>-efficacité maximale de97.27% a une concentration 10^{-2}M à T=293K [38].</p>

 <p>3-méthyl-6-oxo-4-(thiophen-2-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b] pyridine-5-carbonitrile (TPP)</p>	<p>-TPP inhibent adsorbant a la surface d'acier dans solution HCl 1M.</p> <p>-efficacité maximale de 95.75% a une concentration 10^{-5}M. a T=298K [39].</p>
 <p>N-(2-hydroxybenzylidene) pyridine-4-amine (HBPA)</p>	<p>- HBPA inhibent adsorbant a la surface d'acier X 70 dans solution HCl 1M</p> <p>-efficacité maximale de 96% a une concentration 10^{-3}M. à T=303K [40].</p>
 <p>(E)-N-(7-méthyl-2-phénylimidazo[1,2-a]pyridin-3-yl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine (Imid)</p>	<p>-Imid inhibent adsorbant a la surface dans solution HCl 1M</p> <p>-efficacité maximale de 86% a une concentration 10^{-3}M. à T=303K [41].</p>

II. 6. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.

II. 6. 1. La gravimétrie :

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

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (II.1)$$

V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

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

$$EI\% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (II.2)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur. [42].

II. 6. 2. Méthodes électrochimiques :

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

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

II. 6. 2. 1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation :

La courbe de polarisation (**Figure II. 04**) 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. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (**Figure II. 5**). 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.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**Figure II. 04**).

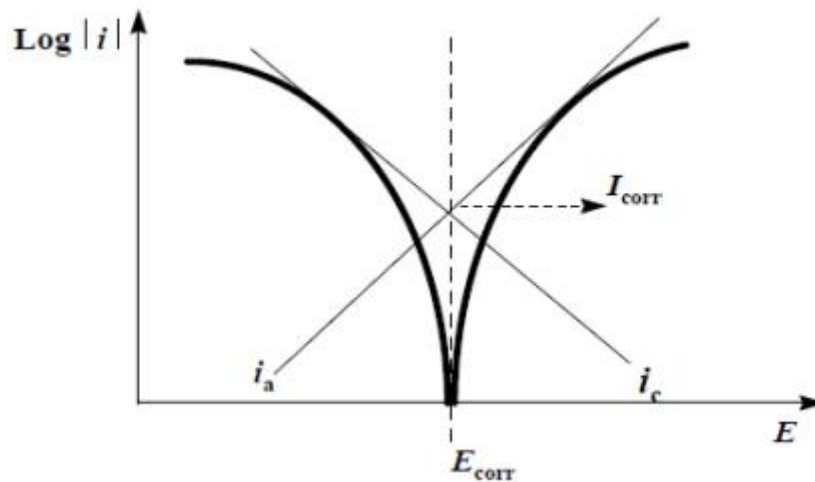


Figure II. 04 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. [43].

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (**Figure. II. 05**) est 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. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

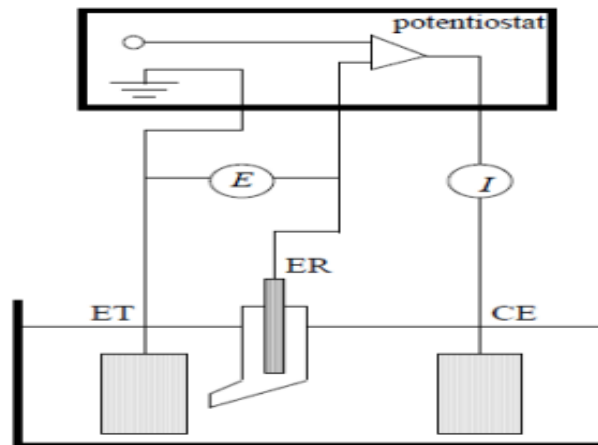


Figure II. 05 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: Électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

II. 6. 2. 2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [44] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution,

sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. Est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

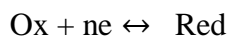
- ✓ La photo électrochimie.
- ✓ L'interface semi-conducteur / électrolyte.
- ✓ L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption.
- ✓ La bio électrochimie.
- ✓ La corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global [45].

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

□ Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe

Considérons une réaction d'ordre p , du type:



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par:

$$I = nFKC^p \exp \left(\frac{bE}{RT} \right) \quad (\text{II.3})$$

Avec: I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

p : ordre de la réaction,

b : coefficient de Tafel,

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

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 la S.I.E., la perturbation ΔE est de faible amplitude, dans ce cas, la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Taylor limité au premier ordre:

$$\Delta I = \left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) C \Delta E + \left(\frac{\delta f}{\delta C}\right) E \Delta C \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left(\frac{1}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) C} - \frac{\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right) E}{\left(\frac{\delta f}{\delta E}\right) C} \right) \cdot \frac{\Delta C}{\Delta I} \quad (\text{II.5})$$

Avec

$$\left(\frac{\delta f}{\delta C}\right) E = \Delta F K p C^{p-1} \exp(bE) \quad (\text{II.6})$$

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- Un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_t ,
- Un autre, dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F (**Figure II.06**).

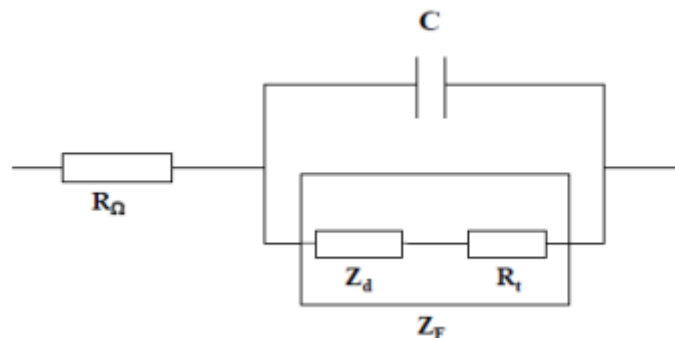


Figure II. 06. Circuit électrique équivalent pour l'impédance faradique.

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C , avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_Ω (**Figure II.06**).

✓ Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'impédance d'un circuit électrique [46].

Aujourd'hui, on utilise le plus souvent un analyseur de fonction de transfert (TFA, transfer function Analyzer).

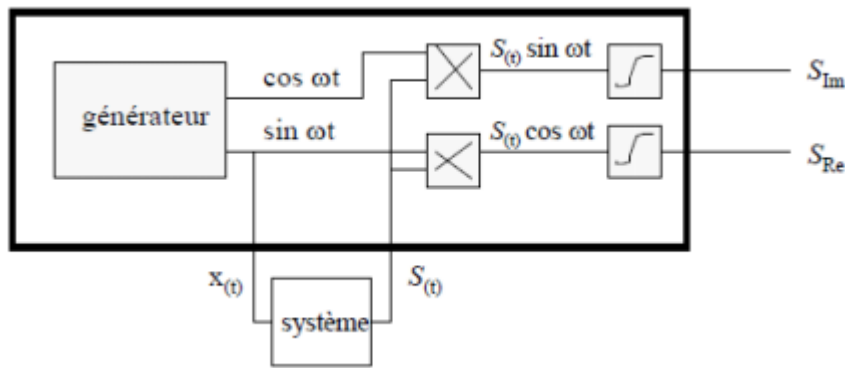


Figure II. 07. Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

La figure II.07 montre le principe de la méthode. Un générateur fournit un signal Sinusoïdal :

$$x(t) = x_0 \sin \omega t. \tag{II.7}$$

La Réponse du système étudié est un signal $S(t)$ qui diffère de $x(t)$ par sa phase et son amplitude. L'analyseur multiplie $S(t)$ avec un signal de référence, en phase avec $x(t)$ ou décalé de 90° . L'intégration entre 0 et (t') , (t') étant un multiple de la période du signal, fournit la partie réelle S_{Re} et imaginaire S_{Im} du signal $S(t)$ [47].

$$S_{Re} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \sin(\omega t) dt \tag{II.8}$$

$$S_{Im} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \cos(\omega t) dt \tag{II.9}$$

L'intégration élimine les harmoniques de $S(t)$ et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration t' soit suffisamment long. En pratique, il faut trouver un compromis entre la précision de la mesure et la durée d'intégration.

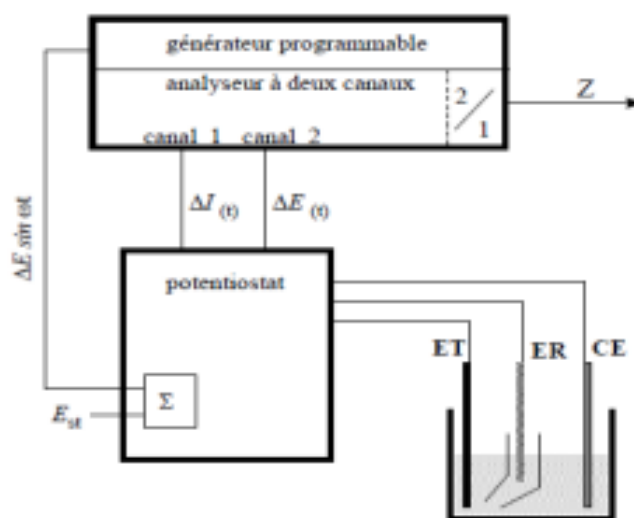


Figure II. 08. Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous Contrôle de potentiel.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat modèle Z Computer et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (système Tacussel) (**Figure II.08**). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités selon la méthode décrite auparavant, puis, par division, calcule l'impédance Z du système électrochimique. Les données sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur, ce qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist) (**Figure II.09**). Les fréquences balayées lors de mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode. Le temps de réponse du potentiostat et les capacités associées à la cellule ainsi qu'au circuit électrique déterminent la fréquence maximum utilisable.

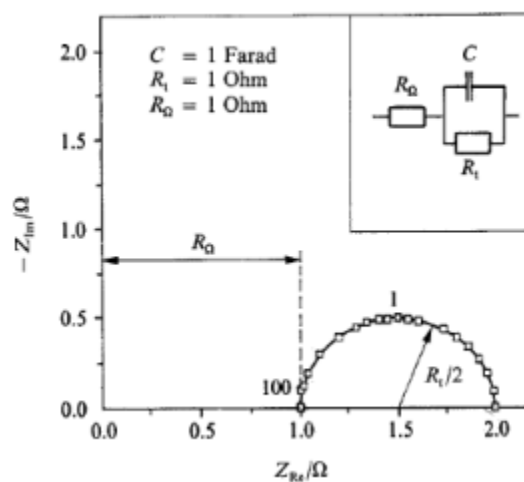


Figure II. 09 : Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte.

II.7. Méthodes d'analyse de surface :

II.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon générant l'émission d'un spectre de particules sous forme de rayonnements: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X. Le traitement de ces différents rayonnements apporte de l'information sur la matière dont est constitué l'échantillon [48].

✓ **Isothermes de Langmuir :**

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{II.10})$$

Avec :

C : concentration de l'inhibiteur M

θ : Taux de recouvrement

K : constante de Langmuir.

✓ **Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (\text{II.11})$$

Où

α : Constante d'interaction entre particules adsorbées,

K : le coefficient d'adsorption

C : la concentration de l'inhibiteur

✓ **Modèle de Temkin :**

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} + \frac{1}{\alpha} \log C \quad (\text{II.12})$$

Où α est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur [50].

✓ **Isotherme de Frumkin :**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{c(1-\theta)}{\theta}\right) = \ln K + \alpha C \quad (\text{II.13})$$

Où α est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur [51].



Chapitre III

Résultats et Discussions

III. 1 Introduction

L'acier est un matériau bien connu et est largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit 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. Leurs grandes applications sont dans les bains de décapages de métaux et le nettoyage des installations industrielles. 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 [50-53], tandis que ceux contenant l'azote [54-56] sont efficaces en milieux chlorhydriques.

Dans le but d'élargir l'étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés pyridiniques, nous présentons dans cette étude de l'effet d'inhibition de deux dérivés pyridiniques : diethyl 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate (**Ddd**) et diethyl 4-ethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydro pyridine-3,5-dicarboxylate (**DEDD**) pour protéger l'acier X38 contre la corrosion dans un milieu acide (HCl 1M). Cette étude a été réalisée par différentes méthodes, à savoir, les mesures de perte de masse, la méthode de courbe de polarisation, la mesure de résistance de polarisation, et spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M. En plus nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.

III. 2 Etude de l'inhibition du Ddd et DEDD dans le HCl 1M

III. 2. 1. Conditions expérimentales

III.2.1.1 Synthèse des deux inhibiteurs

La synthèse des deux dérivés de 1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle a été réalisée en faisant réagir deux équivalents de l'acétoacétate d'éthyle(1) avec l'aldéhyde correspondant (2) dans l'éthanol comme solvant et en présence de l'ammoniac (3) comme base et catalyseur.

La réaction nécessite un chauffage à reflux à une température 90 C° (Schéma III. 1). Le mécanisme de cette réaction passe par trois étapes ; la première conduit à la formation de l'imine par action de l'ammoniac sur la fonction cétone de l'acétoacétate d'éthyle, qui par effet de tautomérisation, l'imine se transforme en un énamine, en suite la deuxième étape

consiste à la formation de l'énolate par l'arrachement du proton labile en (α) de la fonction ester de l'acétoacétate par la base NH_3 , puis l'anion énolate se condense avec l'aldéhyde pour fournir le dérivé arylidène correspondant qui est appelé aussi le produit de Knoevenagel. La dernière étape consiste à la réaction entre l'énamine et le produit de Knoevenagel pour aboutir à un dérivé 4-aryl (ou 4-alkyl) 1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle.

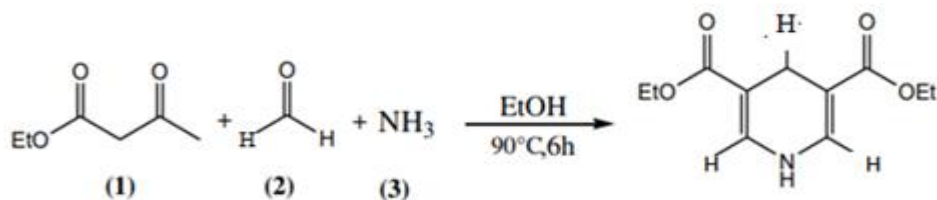


Schéma III.1. La réaction de Hantzsch de synthèse de Ddd

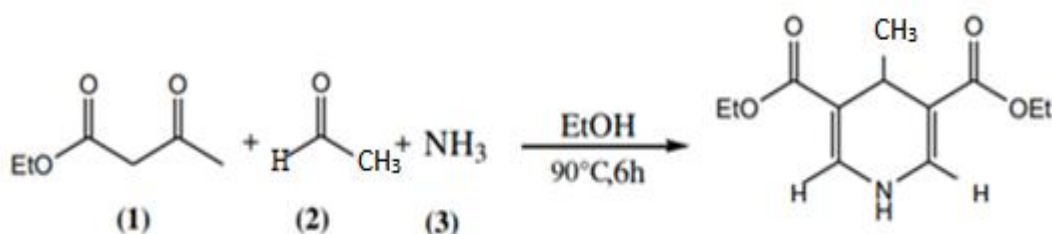


Schéma III.2 La réaction de Hantzsch de synthèse de DEDD

III.2.2 Analyses RMN et IR des deux inhibiteurs

Il est à noter que les spectres IR et RMN ont été réalisés à l'UMET-Université de Lille (France)

-Inhibiteur 1 (Ddd)

Le composé considéré est représenté par la structure suivante :

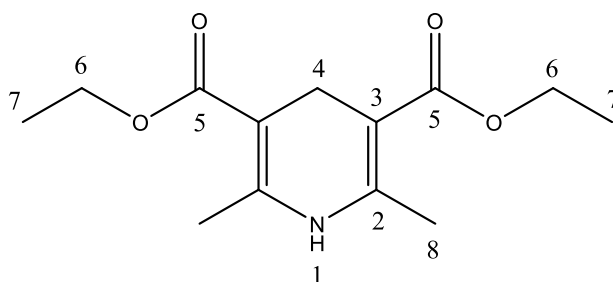


Schéma III.3 Diéthyle 2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate (Ddd)

Le spectre Infrarouge du composé Ddd est représenté dans la **figure III.1**

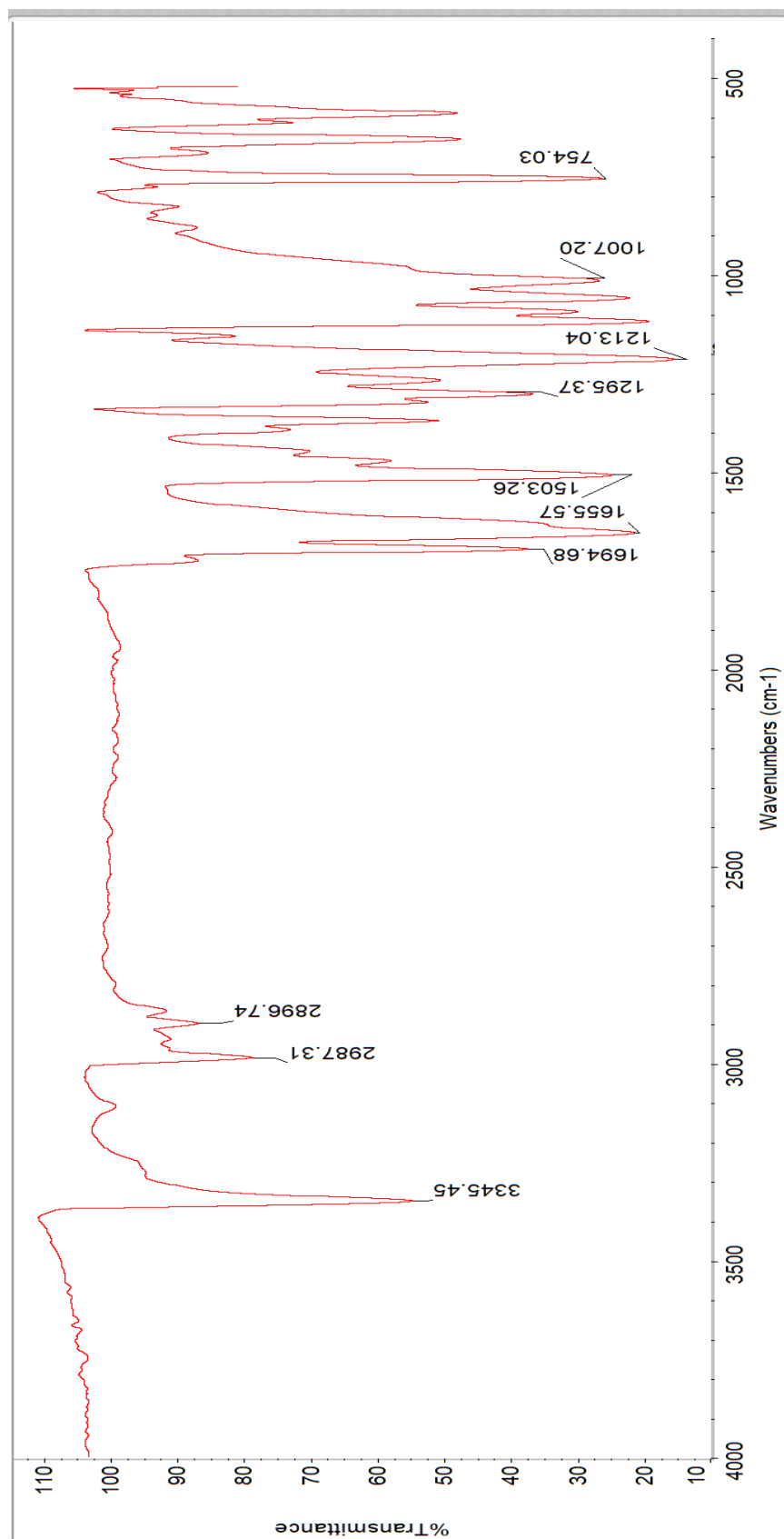


Figure III.1 Spectre infrarouge du composé Ddd

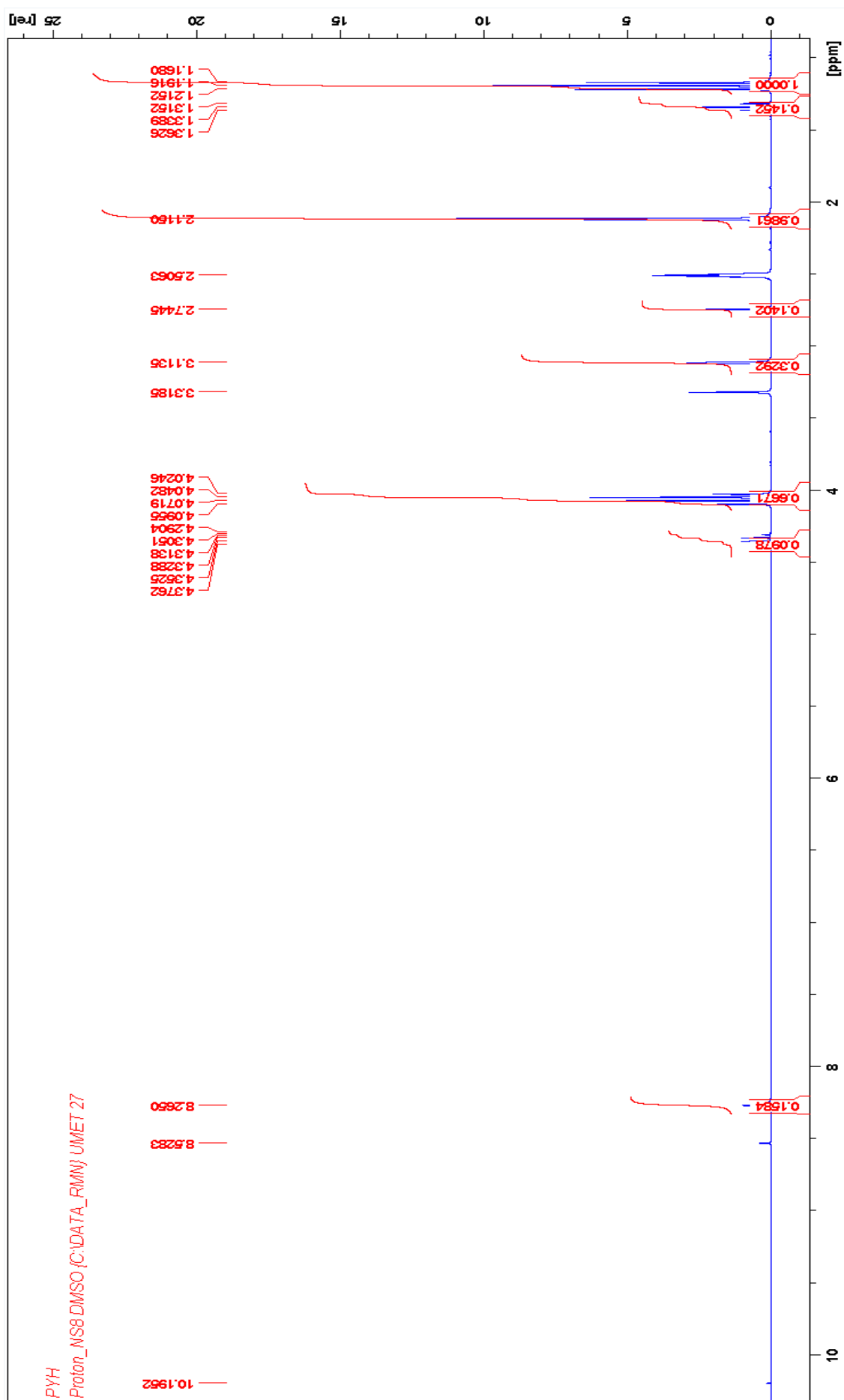


Figure III.2 spectre de RMN du composé Ddd

D'après l'allure des bandes de spectre IR on remarque :

Une forte bande d'absorption entre environ 1700-1750 cm^{-1} correspondant aux C=O des esters.

Une bande d'absorption plus faible à environ 1250-1300 cm^{-1} associée aux liaisons C—O des esters.

Des bandes d'absorption entre 1500 et 1600 cm^{-1} peuvent être observées pour les vibrations de type C=C aromatique dans la pyridine.

Les substituants méthyle peuvent présenter des bandes d'absorption plus faibles dans la région 2800-3000 cm^{-1} pour les vibrations C-H.

- Des bandes d'absorption dans la région 2800-3000 cm^{-1} pour les vibrations C-H.
- Une bande d'absorption à environ 1450 cm^{-1} pour les vibrations C-C.

Pour confirmer l'obtention du composé considéré le spectre RMN (300MHz) ont été établies.

La figure suivante présente le spectre ainsi obtenu

-Les pics caractéristiques :

RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) : 8.25 (s, N-H pyridine), 4.02-4.37 (q, 2H de C6, OCH_2CH_3), 3.11 (s, 2H de C4), 2.11 (s, 3H de C8), 1.16-1.21 (t, 3H de C7, OCH_2CH_3).

-Inhibiteur2 (DEDD):

Le composé considéré est représenté par la structure suivante :

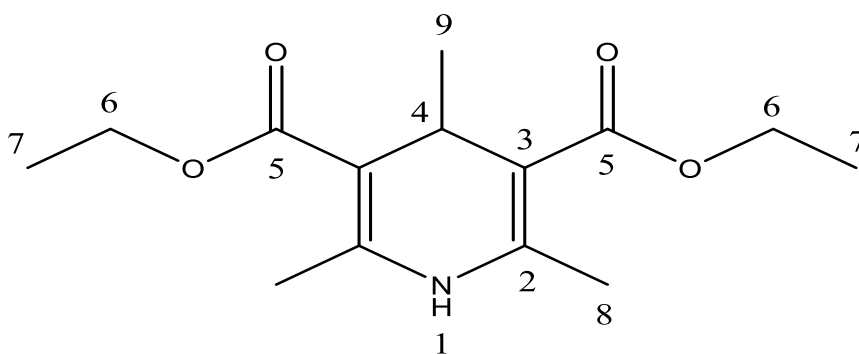


Schéma III.4. Diethyl 4-ethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (DEDD)

le spectre Infrarouge du composé **DEDD** est représenté dans la **figure III. 3**

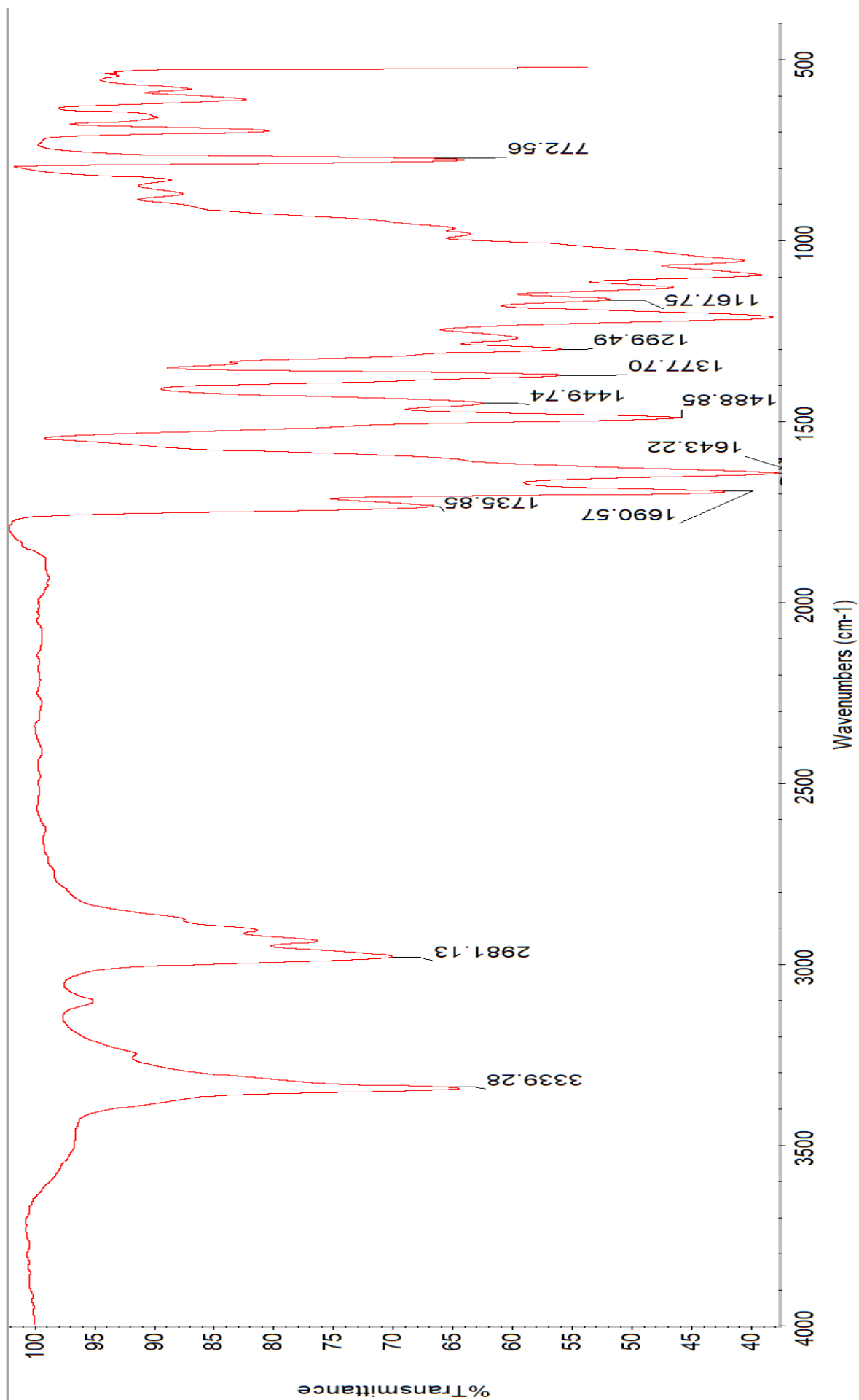


Figure III. 3 Spectre infrarouge du composé **DEDD**

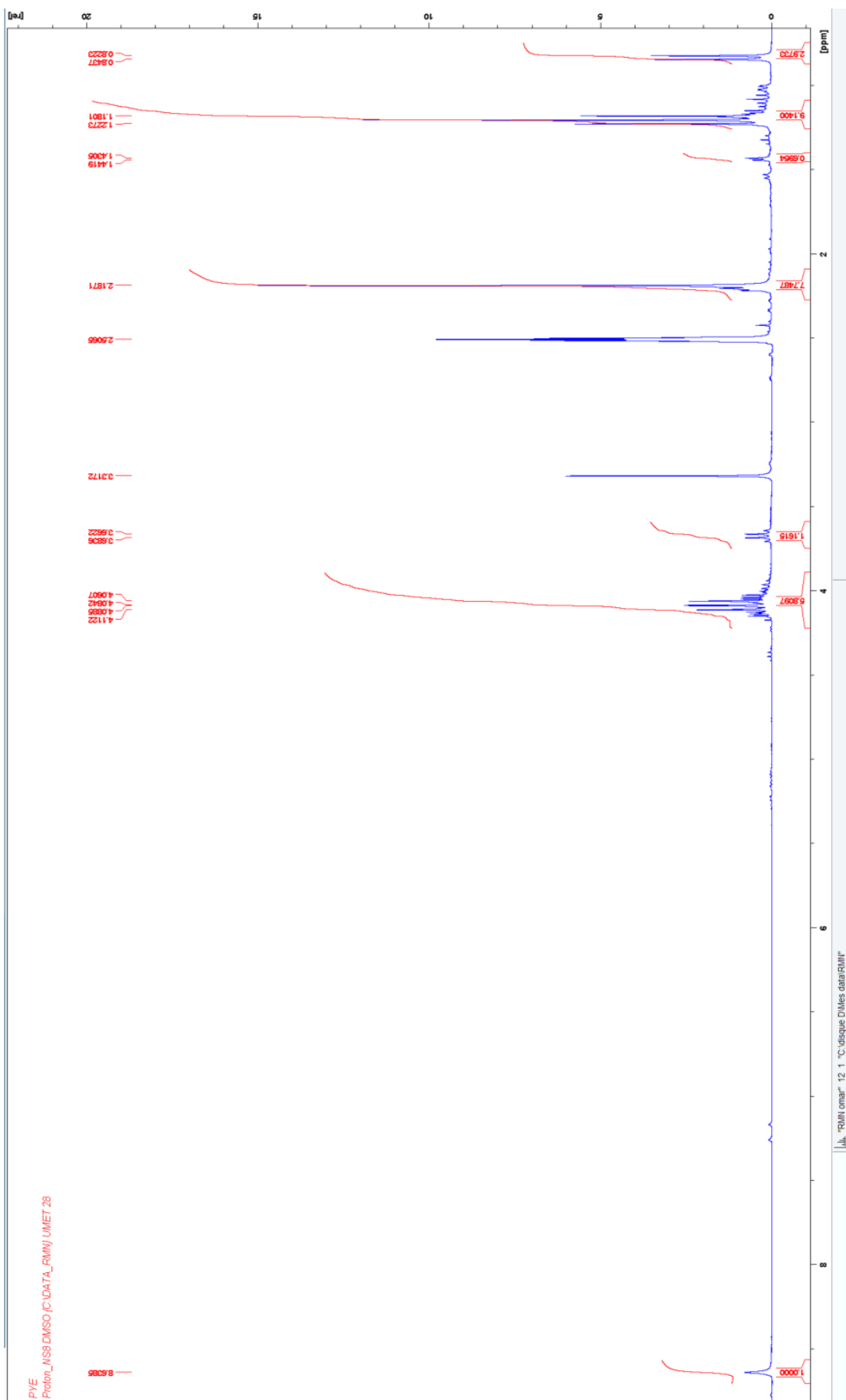


Figure III.4 spectre de RMN du composé DEDD

-D'parés Le spectre IR on remarque clairement qu'il y a :

Une forte bande d'absorption entre environ 1700-1750 cm^{-1} correspondant aux C=O d'esters.

Une bande d'absorption plus faible à environ 1250-1300 cm^{-1} associée aux liaisons C-O des esters.

Des vibrations de type C=C aromatique dans le pyridine sont caractérisées par bandes d'adsorption entre 1500et 1600 cm^{-1}

Des bandes d'absorption dans la région 2800-3000 cm^{-1} pour les vibrations C-H.

Une bande d'absorption à environ 1450 cm^{-1} pour les vibrations C-C.

Des bandes d'absorption caractéristiques pour les liaisons C-H des cycles aliphatiques

Pourraient également être présentes.

Les pics caractéristiques

RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) :8.63 (s, N-H pyridine), 4.06-4.11 (q, 2H de C6, OCH_2CH_3), 3.66-3.68 (q, 1H de C4), 2.18 (s, 3H de C8), 1.18-1.22 (t, 3H de C7, OCH_2CH_3), 0.82-0.84(d, 3H de C9).

III.2.2.3 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail était de l'acier (XC38) de composition suivante:(échantillons fournie par UMET-Université de Lille(France))

Tableau III.1 Composition massique de l'acier doux

Element	%C	%Si	%Mn	%S	%Cr	%Ti	%Ni	%Cu	%Fe
Composition	0.37	0.23	0.68	0.016	0.08	0.011	0.06	0.016	Balance

Les échantillons utilisés, ont été découpés à partir d'une plaque d'acier. Pour calculer la vitesse de corrosion, nous avons fixé une pièce d'acier avec une pince et nous l'avons immergée dans une bécher (en position incliné) contenant une solution de HCl 1M. la solution est maintenu a température constante à l'aide d'un bain thermostaté.



Figure III.5 Échantillons l'acier XC38 immergés dans HCl 1M

III.2.2.4 Polissage

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier ver de différentes granulométries: 240, 400, 600, 800 et 1000. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés et pesés, ils ont été de nouveau rincés avec l'eau distillée et l'acétone, puis ont été immergés.

III.2.2.5 Préparation des solutions

a. Solutions d'HCl 1 M

Les solutions d'acide HCl 1M ont été obtenues par dilution de 82.8 ml d'HCl concentré dans 1 litre d'eau distillée.

b. Solutions inhibitrices

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail:

-Inhibiteur 1 (**Ddd**) : sa formule chimique est ($C_{13}H_{17}NO_4$) et sa masse moléculaire est $M = 251.28\text{g/mol}$.

-Inhibiteur 2 (**DEDD**) : sa formule chimique est ($C_{15}H_{23}NO_4$) et sa masse moléculaire est $M=281.35\text{ g/mol}$.

-La concentration 10^{-4} M de l'inhibiteur1 a été obtenue par solubilisation de 0.0062 g et dans 5ml de DMSO dans un 250 ml de HCl 1M.

-Pour l'inhibiteur 2 ont été obtenus par 0.0035 g soluble dans 5 ml de DMSO l'ensemble et dilué dans 250 ml de HCl 1M. Ce qui correspond à une concentration de 5.10^{-5} M .

Les autres concentrations ont été obtenues par dilution des solutions mères.

III. 3 Résultats et discussions

III. 3. 1 Effet d'inhibition de la corrosion du Ddd

III. 3. 1.1 Effet de la concentration du Ddd

a. Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier sont $8.2 \times 11.5 \times 3\text{ mm}$. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de **Ddd**. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion, à des températures de 30°C .

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$EI\% = \frac{V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement les valeurs des vitesses de corrosion de l'acier XC38 après 1h d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur testé $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$.

Le **tableau III. 2** donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du **Ddd** en milieu HCl 1M à $T=30^\circ\text{C}$.

Tableau III. 2 Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différents concentration de Ddd pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M

Conc. (M)	V_{corr} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	EI (%)	Θ
Blanc	1	-----	-----
10^{-6}	0.58	42	0.42
$5 \cdot 10^{-6}$	0.47	53	0.53
10^{-5}	0.36	63	0.63
$5 \cdot 10^{-5}$	0.175	82.5	0.825
10^{-4}	0.13	87	0.87

Nous remarquons que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 87% en présence d'une concentration de 10^{-4}M . Cela prouve que cet inhibiteur est efficace même à faible concentration (42% d'inhibition à une concentration de 10^{-6}M).

b. Etudes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons

que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule double paroi en pyrex de 500 ml en volume, équipée d'un montage à trois électrodes ; l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail. Les courbes intensité - potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine de surface égale 1 cm². Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type metrohm, piloté par un logiciel Nova. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire avec une surface active étant de 1.3 cm². Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps égal à 30 min. La détermination des résistances de polarisation est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de ± 20 mV centré au potentiel d'abandon. Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes milieux avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon de 10 mV crête à crête, avec 5 points par décade. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante.

b.1 Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans des solutions de HCl 1M avec et sans addition de différentes concentrations de **Ddd** sont montrés dans **la figure III. 6**.

L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (I_{corr}) [58].

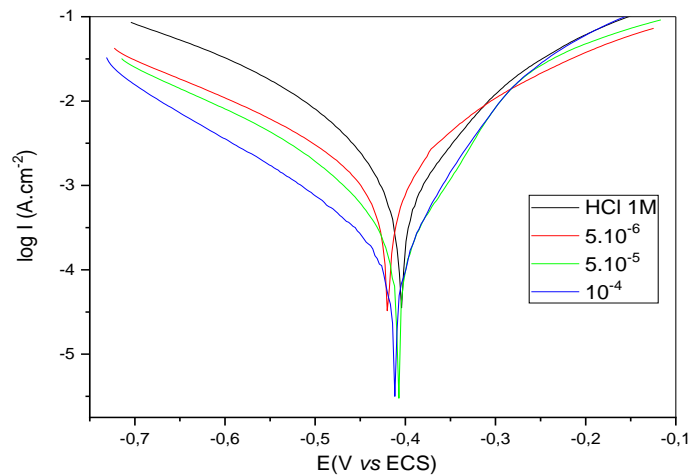


Figure III. 6 Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le HCl 1M sans et avec addition du **Ddd** et a $T=30^{\circ}\text{C}$

Le **Tableau III. 3** montre les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} et b_c) obtenus à partir de droites de Tafel pour l'électrode en acier XC38 dans une solution de HCl 1M sans et avec différentes concentrations de **Ddd**.

Les valeurs I_{corr} ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition, $EI(\%)$ (**Tableau III. 3**), en utilisant l'équation suivante:

$$EI\% = 1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Où I_{corr} et I'_{corr} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après 30 min immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [58].

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



L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



Soit électrochimique:



Le **Tableau III. 3** rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en milieu acide.

Tableau III. 3 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du **Ddd** à 30°C

Conc. (M)	E_{corr} (V vs SCE)	b_c (mV dec ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	EI (%)
Blanc	-0,404	206	3,66	----
5x10 ⁻⁶	-0,417	216	1,94	47.00
5x10 ⁻⁵	-0,419	225	0.72	80.33
10 ⁻⁴	-0,410	162	0.52	85.79

D'après la figure III.6 et le tableau III. 3, Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur :

- ✓ Les densités de courant de corrosion I_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,
- ✓ L'addition du **Ddd** modifie légèrement les valeurs d' E_{corr} , et on remarque que l'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- ✓ Les valeurs du potentiel de corrosion varient vers les potentiels cathodiques en présence d'inhibiteur. Cette observation montre clairement que le **Ddd** peut être classé comme inhibiteur cathodique.
- ✓ Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient dans l'intervalle 206-162 mV/décade. Ceci indique que la présence de l'inhibiteur agit pas sur le mécanisme de la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Ces chercheurs attribuent ce comportement à un phénomène d'activation pure [59-60].
- ✓ L'addition du **Ddd** au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint approximativement 85.79 % à 10⁻⁴ M.
- ✓ Dans le domaine anodique, on remarque que la présence du **Ddd** se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que le **Ddd** a un effet cathodique et anodique. Donc, cet inhibiteur peut être classé comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique.

b.2 La technique de la résistance de polarisation

La technique de la résistance de polarisation linéaire a été réalisée dans HCl 1M en absence et en présence de **Ddd**. Les données correspondantes de R_p sont données dans le **tableau III.4**. Il est évident qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, les valeurs de R_p augmentent. L'efficacité d'inhibition, EI_{R_p} (%), est calculée par la relation suivante :

$$EI \text{ (%) } = \frac{R_p - R'_p}{R_p} \times 100 \quad \text{(III.6)}$$

où R_p et R'_p sont la résistance de polarisation d'une électrode en acier XC38 avec et sans inhibiteur, respectivement.

Tableau III.4 Résistance de polarisation et efficacité d'inhibition pour le système : acier XC38 / HCl 1M en absence et en présence **Ddd** à 30°C.

Conc. (M)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
Blanc	10,97	----
5×10^{-6}	22.10	50.36
5×10^{-5}	67.52	83.75
10^{-4}	89,03	87.67

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, l'EILPR (%) augmente et atteint 87,67% pour 10^{-4} M.

b. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

De nombreux travaux [61- 62] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire [63-66] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accédons à R_t, C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de résistances de transfert de charge R_t sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe

des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [67, 68]. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist.

Le modèle du circuit équivalent employé pour ce système est déjà décrit dans le premier chapitre [69-72]. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations du **Ddd** sont présentés dans la figures III. 7. Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [73], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [74- 75].

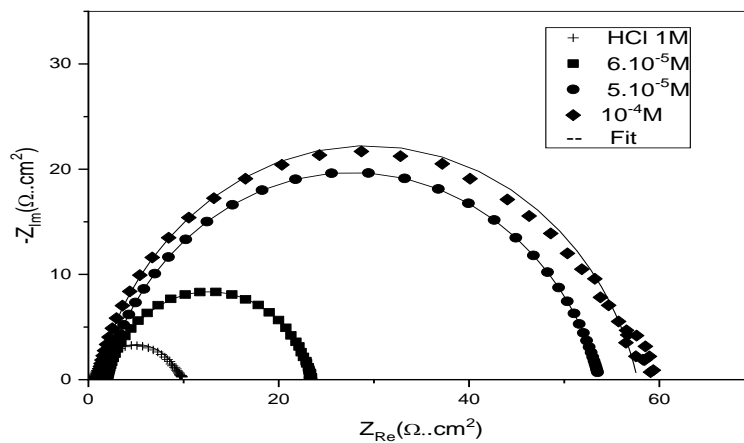


Figure III.7 Spectres d'impédance de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du **Ddd** à $T=30^{\circ}\text{C}$

Nous remarquons, pour toutes les concentrations en **Ddd**, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la résistance de transfert de charge (R_t). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité de la double couche (C_{dl}) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du **Ddd** dans les conditions opératoires considérées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche (C_{dl}) est déterminée à partir l'élément constant de phase (CPE). Considérant qu'un CPE peut être considéré comme un combinaison parallèle d'un condensateur pur et d'une résistance qui est inversement proportionnelle à la fréquence angulaire, la valeur de la capacité, C_{dl} , peut ainsi être calculée pour un circuit parallèle composé d'un CPE (Q) et d'une résistance (R_t), selon la formule suivante [76, 77] :

$$Q = \frac{(CR_t)^n}{R_t} \quad (\text{III.7})$$

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

$$EI (\%) = 1 - \frac{R'_t}{R_t} \times 100 \quad (\text{III.8})$$

Où (R_t) et (R'_t) sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après 30 min d'immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Ainsi le Circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la **figure III. 8**, un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeurs correspondante à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

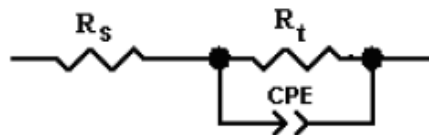


Figure III. 8 Le circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du **Ddd** pour la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont données dans le **tableau. III. 5**.

A partir de ce tableau, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- ✓ Les valeurs de la résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du **Ddd**. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges (R_t) et atteint une valeur maximale de 82.87% à 10^{-4} M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures des courbes de polarisation et gravimétriques.
- ✓ Avec l'addition du **Ddd**, la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue et passe de 182 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour le blanc, à 148 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 10^{-4} M du **Ddd**. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [78-80]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du 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 :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{e} S \quad (\text{III.8})$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ε_0 est la permittivité du milieu et ε est la constante diélectrique.

Tableau III. 5 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes Concentrations du **Ddd** pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M

Conc. (M)	n	Q (s ⁿ Ω ⁻¹ .cm ⁻²)	C _{dl} (μ F.cm ⁻²)	R _t (Ω.cm ²)	EI (%)
Blanc	0.80	0.000640	182	10.14	-----
5.10 ⁻⁶	0.82	0.000495	180	20.30	50.05
5.10 ⁻⁵	0.82	0.000396	169	52.07	80.52
10 ⁻⁴	0.846	0.000307	148	58.90	82.78

III.3.1.2 Influence de la température et du temps d'immersion

Le temps d'immersion et la température sont des paramètres qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente par exemple L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [81]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ces deux paramètres sur l'efficacité inhibitrice du **Ddd**, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour des températures égales à 30, 40, et 50°C et à différents temps d'immersion.

Les résultats obtenus de perte de masse de l'acier sans et avec l'inhibiteur **Ddd** (10⁻⁴M) sont présentés sur la figure suivante:

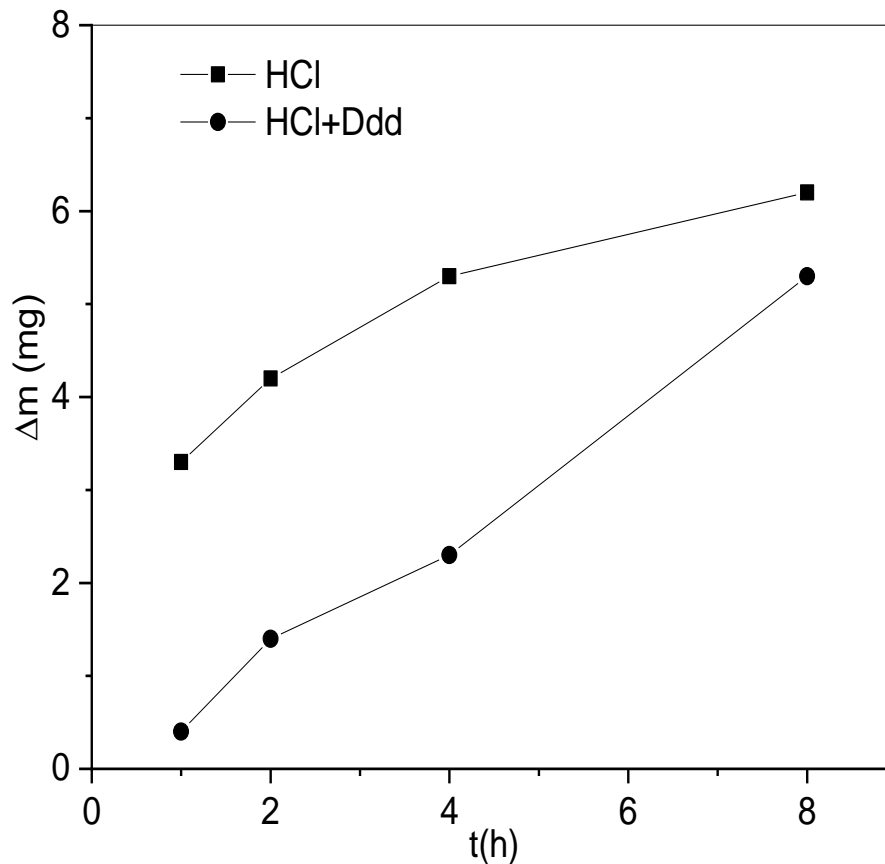


Figure III.9 Evolution perte de masse pour différents temps d'immersion du **Ddd** (10^{-4}M) pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M à $T=30^{\circ}\text{C}$

D'après cette figure, on remarque clairement la perte de masse augmente en fonction du temps d'immersion que ce soit en absence ou en présence de l'inhibiteur testé. Cela est attribué au fait qu'il a une relaxation du film protecteur formé par les molécules inhibitrices en fonction du temps.

D'après l'allure de cette figure on remarque clairement que les vitesses de corrosion augmentent en fonction de la température toute en vérifiant la loi d'Arrhenius.

Les vitesses de corrosion de l'acier XC 38 ainsi que les taux d'inhibition en présence de l'inhibiteur **Ddd** à 10^{-4}M à différent temps d'immersion et à différent températures sont représenté dans le **tableau III.6** et la **figure III.10**.

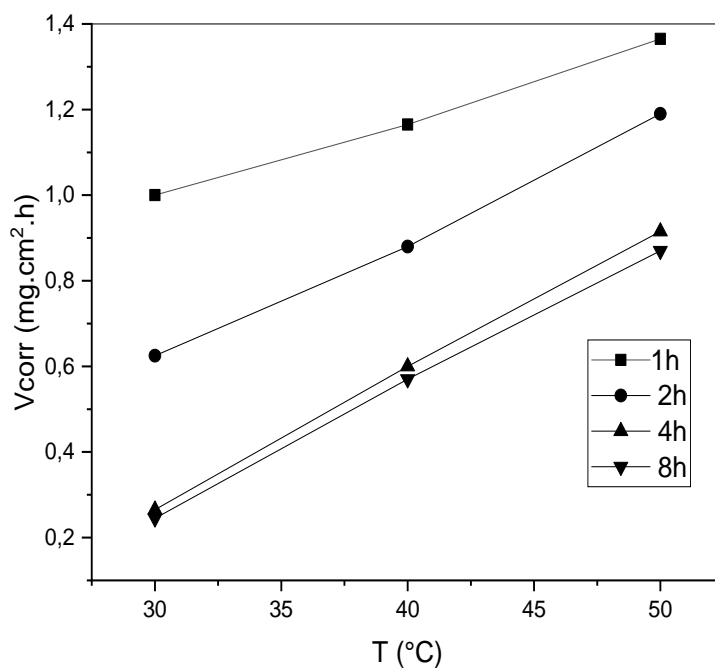


Figure III.10 Evolution des vitesses de corrosion d'acier XC38 sans **Ddd** à différents temps d'immersion et à différentes températures

Tableau III.6 Vitesses de corrosion pour les différents temps et différentes températures pour le système : XC38 /HCl 1M / **Ddd** (10^{-4} M)

		t (h)	1	2	4	8
T = 30 °C	V_{corr} (mg/cm ² .h)		0.13	0.22	0.195	0.20
T = 40 °C	V_{corr} (mg.cm ² .h)		0.23	0.32	0.45	0.48
T = 50 °C	V_{corr} (mg.cm ² .h)		1.02	0.91	0.88	1.10

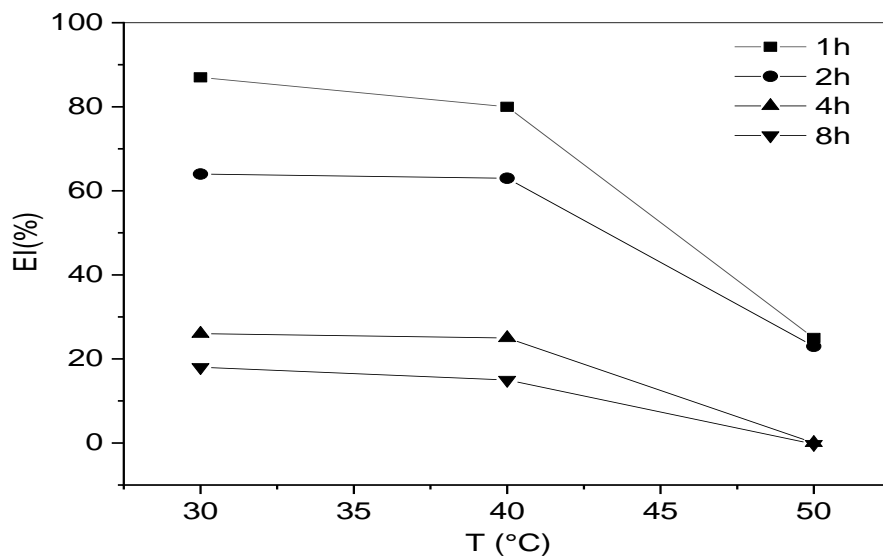


Figure III.11 Evolution de l'efficacité d'inhibitrices du **Ddd** en fonction de la température dans la solution 1M HCl à différentes temps

En examinant les résultats présentés dans le **tableau III. 6** et **figure III.11**, on remarque que :

- ✓ l'inhibiteur **Ddd** possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M à basse température et faible temps d'immersion.
- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion pourrait résulter de l'augmentation de la concentration de **Ddd** en se fixant sur la surface du métal.
- ✓ Au sein de la plage de températures étudiée, il a été noté que l'élévation de celle-ci induit une augmentation de la vitesse de corrosion, entraînant ainsi une diminution du taux de recouvrement et, par conséquent, une réduction de l'efficacité inhibitrice. Ceci suggère une modification de l'interaction métal-inhibiteur par la température. alors qu'à des températures plus élevées, la structure de surface de l'acier peut être modifiée, ce qui peut affecter l'interaction entre l'acier et l'inhibiteur. Par exemple, à des températures élevées, des phénomènes tels que la formation de films d'oxyde ou de dépôts peuvent se produire sur la surface métallique, ce qui peut interférer avec l'action de l'inhibiteur [83].

III.3.1.3 Isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer le mécanisme d'adsorption du **Ddd** sur la surface métallique, diverses isothermes d'adsorption ont été testées et le meilleur ajustement a été obtenu à partir de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation décrite dans le chapitre II.

Les courbes $C/\theta = f(C)$ de système étudié sont représentées dans la **figure III.12**.

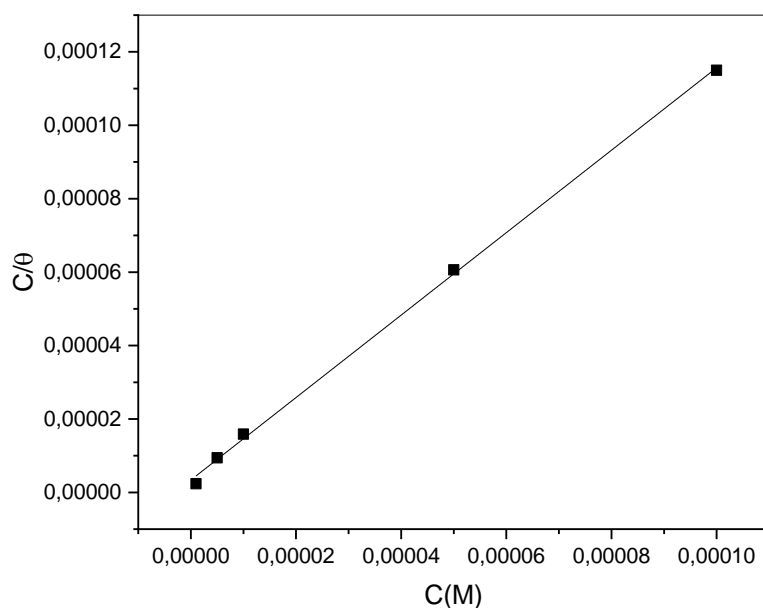


Figure III.12 Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de **Ddd** à T= 30°C

Les courbes de C/θ en fonction de la concentration en **Ddd** est linéaire, ce qui confirme que l'adsorption de **Ddd** sur la surface de l'acier XC38 dans HCl 1M obéit au modèle de Langmuir avec une pente égale 1.12.

L'analyse de la valeur de la pente montre l'existence d'écart par rapport à l'unité (1), ce qui implique de l'isotherme de Langmuir ne peut pas être strictement applicable. Cette déviation de la pente indique une certaine divergence par rapport à l'adsorption d'une monocouche et peut être attribué aux interactions entre les molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier doux [82-86]. De plus, les données d'adsorption seront décrites en utilisant l'isotherme de Langmuir modifiée proposé par Villamil et al [87], qui est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad (\text{III.9})$$

À travers ces isothermes, on peut déterminer plusieurs grandeurs thermodynamiques qui caractérisent l'adsorption de l'inhibiteur testé tels que ΔG_{ads} (l'enthalpie libre d'adsorption).

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

R: est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : est la température en Kelvin.

Afin de confirmer les résultats obtenus par l'isotherme de Langmuir modifié, nous avons pensé à tracer d'autres isothermes (Frumkin et Temkin).

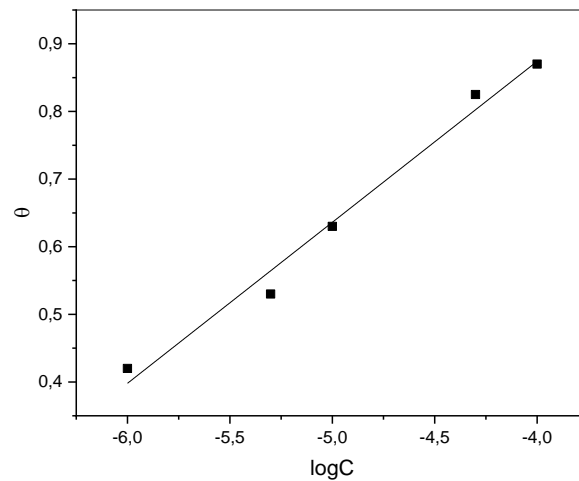


Figure III.13 Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Temkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de **Ddd** à T= 30°C

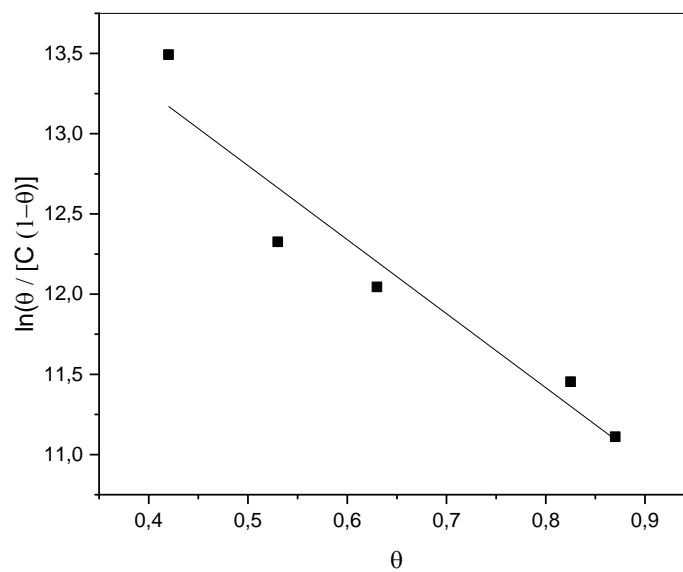


Figure III.14 Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Frumkin de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de **Ddd** à T= 30°C

Le **Tableau III. 7** fournie les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de **Ddd** sur la surface de l'acier CX38 à température 30°C.

Tableau III. 7 Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de **Ddd** sur la surface de l'acier CX38 à température 30°C.

Modèle d'isotherme	R ²	K _{ads}	ΔG _{ads} (kJ/mol)
Langmuir (modifié)	0.999	2.83.10 ⁶	-48.28
Temkin	0.993	1.09.10 ⁸	-54.72
Frumkin	0.967	1.26.10 ⁷	-47.96

L'interprétation des valeurs de ΔG_{ads} enseigne sur le mode d'adsorption, différents travaux de recherches montrent que les valeurs allant jusqu'à -20 KJ/mol favorise l'adsorption physique, tandis que des valeurs plus négatives que -40 KJ/mol impliquent un partage ou un transfert d'électrons entre les sites actifs de l'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes du métal pour former une liaison de coordination (liaison de covalence), il s'agit d'une chimisorption à cette température (30°C) [88-90].

Dans le contexte de cette étude, les valeurs de ΔG^o_{ads} supérieures de -40 kJ/mol, ce qui nous laisse pensé que confirme que **Ddd** est chimisorbé sur la surface métallique.

III. 3.1.4. Paramètres d'activation

L'équation d'Arrhenius est une relation empirique couramment utilisée pour décrire la dépendance de la vitesse d'une réaction chimique sur la température. Elle est exprimée par l'équation :

$$V_{\text{corr}} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{III.11})$$

Où V_{corr} est la vitesse de corrosion, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en kelvins.

Le transformé logarithmique de la relation précédente, on obtient :

$$\ln V_{\text{corr}} = -E_a/RT + \ln A \quad (\text{III.12})$$

A partir de cette relation, on peut calculer $\ln A$ et E_a dans les gammes de Température : 30-40 °C et 40-50 °C.

Tableau III. 8 Energie d'activation et $\ln A$ en absence et en présence du **Ddd**

	Températures (°C)			
	30-40		40-50	
	lnA	E _a (kJ/mol)	lnA	E _a (kJ/mol)
Blanc	2.51	6.33	1.14	13.5
Ddd (10⁻⁴M)	7.46	24.17	43.44	113.33

D'après les résultats listés dans le **Tableau III.8**, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente en présence de l'inhibiteur par rapport à son absence. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [90-91] pour les températures supérieures à 30°C.

la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier XC38 dans 1M HCl en présence de Ddd ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la température comme un paramètre accélérateur de la corrosion, qui peut modifier l'interaction métal inhibiteur **Ddd** dans le milieu corrosif [92-93].

III. 3. 2. Effet d'inhibition de la corrosion du DEDD

II. 3. 2.1. Effet de la concentration du DEDD par étude gravimétrique

Pour la mesure de perte masse. On a suivi les mêmes étapes mentionnées précédemment avec l'inhibiteur **DEDD**. Le tableau III. 9 présente les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du **DEDD** en milieu HCl 1M à T= 30°C.

Tableau III.9 Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de **DEDD** pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M.

Conc. (M)	V_{corr} (mg/cm².h)	EI (%)	Θ
Blanc	1	-----	-----
10 ⁻⁶	0.57	43	0.43
5.10 ⁻⁶	0.425	57.5	0.575
10 ⁻⁵	0.31	69	0.69
5.10 ⁻⁵	0.125	87.5	0.875
10 ⁻⁴	0.195	80.5	0.805

D'après les résultats de ce tableau, on constate que lorsque la concentration en inhibiteur augmente, la vitesse de corrosion diminue progressivement tandis que l'efficacité inhibitrice augmente.

Cette tendance est particulièrement notable lorsque la concentration atteint 5.10⁻⁵M, où l'efficacité inhibitrice atteint son maximum à 87.5%. Même à des concentrations plus faibles,

telles que 10^{-6} M, l'inhibiteur montre une efficacité significative, avec une inhibition mesurée à 43%.

III.3.2.2. Influence de la température et du temps d'immersion

Dans le but d'étudier l'impact de ces deux paramètres sur l'efficacité inhibitrice du **DEDD**, nous avons mené des mesures gravimétriques à des températures de 30, 40 et 50°C, et à divers moments d'immersion. Les résultats de la perte de masse de l'acier XC38 avec et sans l'inhibiteur **DEDD** (à une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M), sont illustrés dans la figure

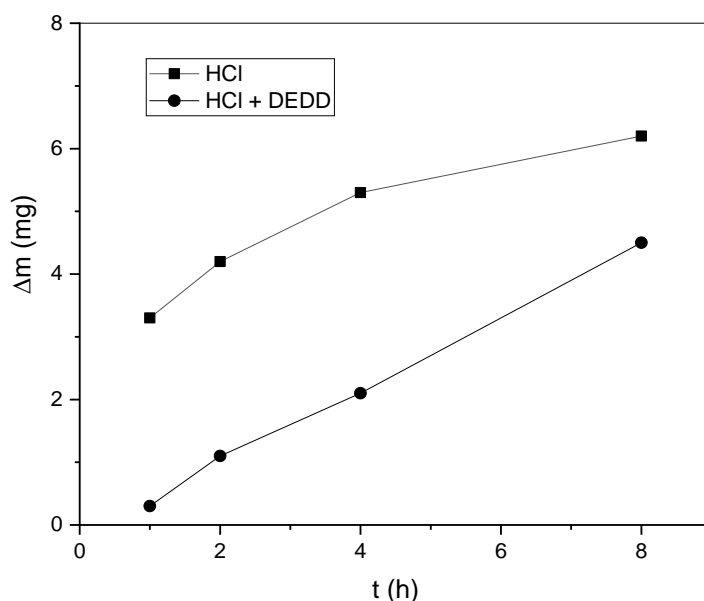


Figure III.15. Évolution de la perte de masse pour différents temps d'immersion de **DEDD** ($5 \cdot 10^{-5}$ M) pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M à $T=30^{\circ}\text{C}$.

D'après ces deux figures, on constate que l'augmentation des vitesses de corrosion en fonction de la température, en accord avec la loi d'Arrhenius, indiquant ainsi une augmentation de l'activité des espèces réactives impliquées dans le processus de corrosion à des températures plus élevées.

Les données relatives aux vitesses de corrosion de l'acier XC 38, ainsi qu'aux taux d'inhibition en présence de l'inhibiteur **DEDD** à une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$, ont été recueillies à différents temps d'immersion et à différentes températures. Ces informations sont représentées dans le **tableau III. 10** et la figure **III.16**.

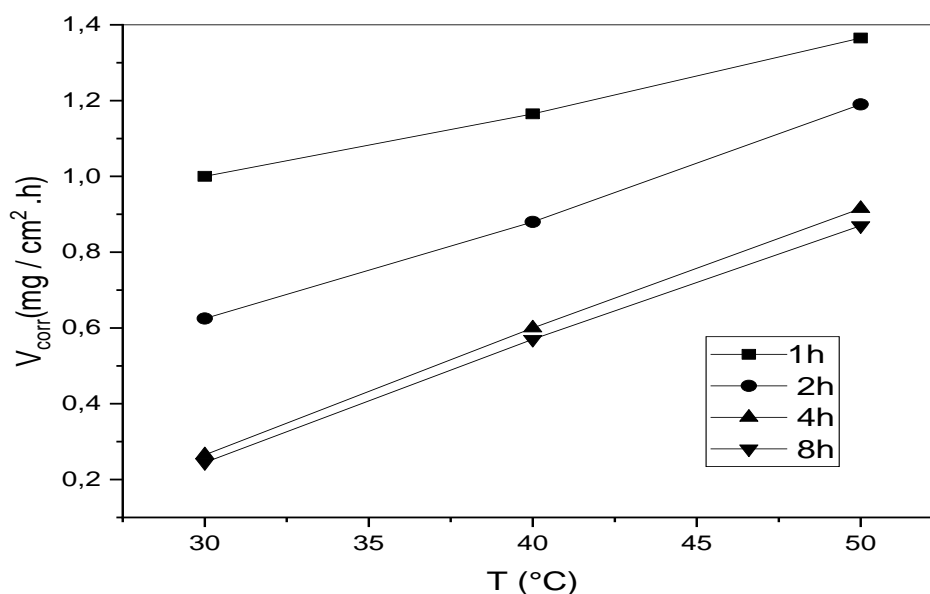


Figure III.16. Variations de vitesses de corrosion d'acier XC38 sans **DEDD** à différent temps d'immersion et à différent températures

Tableau III.10 : vitesses de corrosion pour les différents temps et différentes températures pour le système : XC38 /HCl 1M / **DEDD** ($5.10^{-5}M$)

	t (h)	1	2	4	8
T = 30 °C	V_{corr} (mg/cm ² .h)	0.125	0.215	0.165	0.185
T = 40 °C	V_{corr} (mg.cm ² .h)	0.186	0.315	0.42	0.45
T = 50 °C	V_{corr} (mg.cm ² .h)	0.95	0.81	0.86	0.97

D'après les résultats illustrés dans le tableau et la figure précédente on constate que :

- Il semble que l'augmentation du temps d'immersion d'acier XC38 dans la solution corrosive entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier et une diminution de l'efficacité de l'inhibiteur, cela est dû à la relaxation des films par les molécules inhibitrices par phénomène de désorption. Donc la désorption d'inhibiteur réduit sa concentration effective dans l'interface métal/solution, ce qui diminue son efficacité inhibitrice.
- l'augmentation de la température a un impact significatif sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité de l'inhibiteur. À des températures plus élevées, la structure de surface de l'acier peut être modifiée, ce qui peut affecter l'interaction entre l'acier et

l'inhibiteur. Par exemple, à des températures élevées, des phénomènes tels que la formation de films d'oxyde ou de dépôts peuvent se produire sur la surface métallique, ce qui peut interférer avec l'action de l'inhibiteur [94].

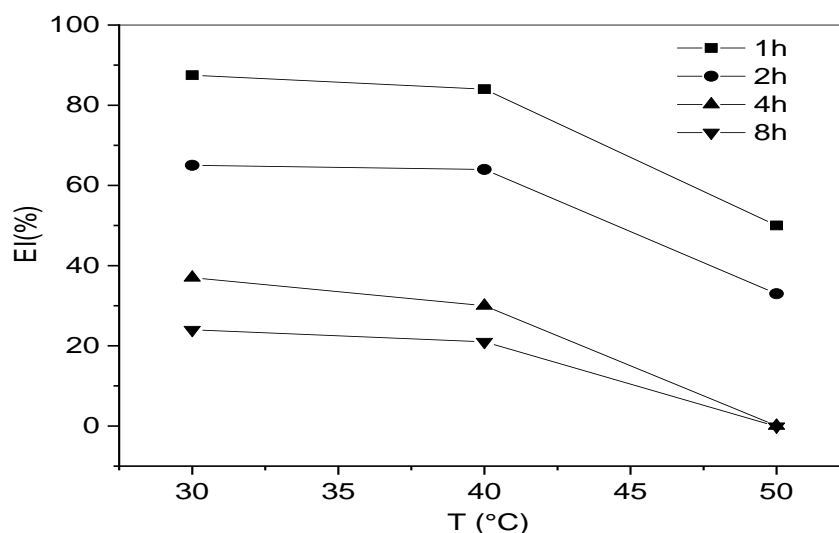


Figure III.17. Evolution de l'efficacité d'inhibitrices pour **DEDD** en fonction de température dans la solution 1M HCl à différentes temps.

III.3.2.3. Paramètres d'adsorption et d'activation

Le tracé de $C/\theta = f(C)$ permet d'avoir une droite comme il est bien décrit auparavant avec une pente proche de l'unité (1) et l'ordonnée à l'origine nous a permis de voir la constante d'adsorption K_{ads} et ΔG_{ads} .

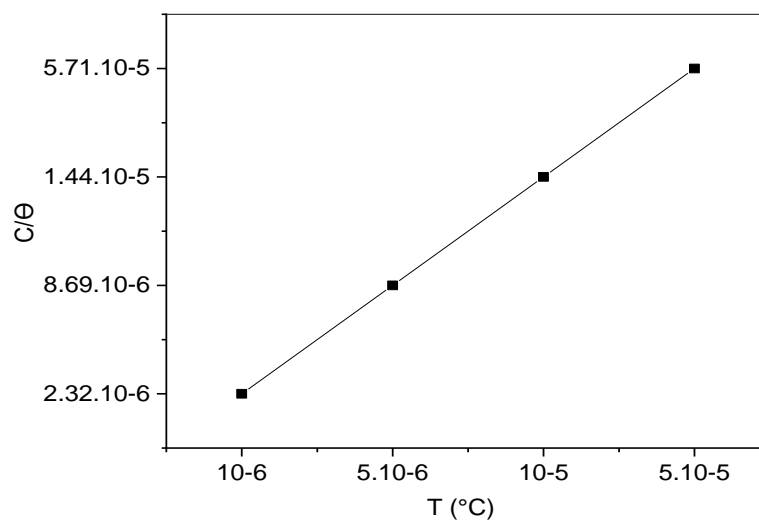


Figure III.18 Isotherme d'adsorption de Langmuir du système DEDD/XC38/HCl 1M

Une valeur de $\Delta G_{\text{ads}} = -46.81 \text{ kJ/mol}$ nous laisse penser que l'adsorption de DEDD sur la surface métallique est de nature chimique.

Pour la détermination d'énergie d'activation et en se servant des équations détaillées dans le cas de l'inhibiteur **Ddd**, nous avons pu accéder aux valeurs des énergies d'activation en absence et en présence de la concentration optimale de **DEDD**. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.10**.

Tableau III. 11 Paramètres d'énergie d'activation et $\ln A$ en absence et en présence du **DEDD**

	Températures (°C)			
	30-40		40-50	
	$\ln A$	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	E_a (kJ/mol)
Blanc	2.51	6.33	1.14	13.5
DEDD ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)	6.86	22.5	39.5	110.00

D'après les données de tableau on remarque, il y a une augmentation des valeurs des énergies d'activation des systèmes étudiés en présence de **DEDD** par rapport à son absence dans les gammes de température étudiées, cela confirme que l'adsorption est de nature chimique à basse température (30°C) et qui devient de nature physique vers les températures plus élevées (40 et 50°C).



Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu HCl 1M par l'exploitation de deux inhibiteurs de corrosion le diethyl 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate (**Ddd**) et le diethyl 4-ethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**DEDD**). Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de mesures : gravimétries (perte de masse) et électrochimiques : les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 sont comme suit :

- Le **Ddd** est un inhibiteur efficace contre la corrosion de XC38 a HCl 1M et que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre a valeur optimal égale 87% pour une concentration de 10^{-4} M .
- Le **DEDD** a montré une efficacité plus importante avec le même acier et dans le même milieu. L'efficacité de cet inhibiteur augmente avec sa concentration et atteint une valeur optimale de 87.5% à une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M.
- Les résultats des courbe de polarisation montrent que le **Ddd** et le **DEDD** joue le rôle d'un inhibiteur mixte.
- Les résultats d'impédance électrochimique montrent une augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de polarisation (qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion) lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Cela prouve qu'il y a formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.
- L'adsorption de ces deux inhibiteurs sur la surface de l'acier est chimique et suivent les modèles d'isothermes d'adsorption Langmuir, Temkin et de frumkin.
- L'étude cinétique montre que le **Ddd** et le **DEDD** sont efficace à faible temps d'immersion (1h).
- L'étude thermodynamique montre les deux inhibiteurs sous investigation sont efficace à basse température (30°C).

Référence Bibliographie

- [1] G. James. " Oil and Gas Corrosion Prévention: From Surface Facilities to Refineries ". Gulf Professional .Edition 1st. ISBN. 9780128004159.150p(2014).
- [2]A.Oulabbas. Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de Doctorat en Sciences Option Chimie-physique des matériaux, Université Mokhtar Badji- Annaba (2019).
- [3]R.R.Pierre. "Corrosion Engineering: Principales and Practice". McGraw-Hill. Education1st. ISBN. 978-0071482431 .754p (2008).
- [4] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh. Corr. Sci 52. p1317-1322 (2010).
- [5]K. Rouibah. Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle. Mémoire de Magistère. USTHB. Alger(2003).
- [6] P. Lorbeer, Lorenz. W.J. Electrochim. Acta. 25- 375 (1980).
- [7] J. Lin, R, Ballim. Biocorrosion control: Current strategies and promising Alternatives. J. African. Bio. Techno. Vol. 11(91). p15736- 1574 (2012).
- [8]C.Dariva, G. Galio. Corr. Inh. Principales Mécanismes and Applications. In Tech. Chapter (16). p367-372 (2014).
- [9]K.Kenniche. Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5L X52. Mémoire de Master. Université de Hassiba Ben Bouali - Chlef (2014).
- [10]C.A. Smith, The Corrosion Story .Zink Lead and Aluminum. Anticorr. Part 3. Vol. 24. p13-15(1977).
- [11]C. Vargel. " Corrosion de l'aluminium". Edition. Dunod. ISBN. 2-10- 006569-6.528p (2002).
- [12] A.Lekoui. Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins. Mémoire de Magister. Université de 20 Aout 1955 de Skikda (2014).
- [13]A. Azzedine. Etude du comportement a la corrosion de l'Aluminium dans différents milieux, Mémoire de Master.. Département de Génie Mécanique. Université de Batna2- Algérie (2017).
- [14] S. Pineau, I. Dupont. Mat. Tech. N° 9. p10 (2002).
- [15] F. Bellenger., Etude et Contrôle de la Corrosion Feuilletant des Alliages d'Aluminium 2024 et 7449 par Bruit Electrochimique. Thèse de Doctorat. Université de Lyon (2002).
- .

Référence Bibliographie

- [16] R .G .Buchhet, A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phase in aluminium alloys. J. Electrochem .soc.(1995)
- [17] J. Lamoureux. Précis de Corrosion. Edition Beau Chemin. Canada (1994).
- [18]P.Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion. Thèses de Doctorat .université de Lyon (2005).
- [19]Z. Laggoun. Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de dérivés azolés, Mémoire de Master, Université de Biskra- Algérie (2021).
- [20]R. Moussaoui. Protection cathodique de l'acier au carbone par un courant impose et anode sacrificielle (Al-5%Zn-0,4%Sn) dans NaCl 3%. Mémoire de Master. Université de Tizi-Ouzou. Algérie(2013).
- [21] F. Z. Mennad. Etude de corrosion de l'acier API5CTGradN 80 dans des puits d'injection d'eau par l'inhibiteur N-(2-aminoéthyl), mémoire de Master. Université Kasdi Merbeh. Ouargla-Algérie (2015).
- [22] F.Christian. 'Protection des tuyauteries contre la corrosion', techniques de L'ingénieur. Corr. p660 (2006).
- [23]E.H. Norman. "Glossary of Corrosion Terms". Mat. Pro. Vol. 4. N°1. p79(1965).
- [24] F. Constantin .Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement. Thèse de Doctorat. Université Pitesti-Roumaine. INSA. Lyon (2011).
- [25] S. Bradford. Corr. Prot. Van No strand Reinhold. New York. 6-78(1992).
- [26] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo. 10179(2002).
- [27] E. Schaschl. Corr. Inh. USA. National Association .Corr. Engin. p32(1973).
- [28]. M.H.H. Nkunya. Natural chemicals for disease and insect management. Professorial Inaugural Lecture. University of Dar es Salaam (2002).
- [29] I. Ichchou. Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto assemblées d'un dérivé de la thio-urée. vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Mémoire de Magister. Université de Tlemcen- Algérie(2011).
- [30] B. Mezhoud. Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Thèse de Magister. Université de Constantine – Algérie(2011).
- [31] K. Amel. Synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier. Mémoire de Magister. Université Saad Dahlab. Blida- Algérie(2011).
- [32]A. Zaabar. Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5M et NaCl 3%, Mémoire de Magister. Université A. Mira- Bejaia (2010).

Référence Bibliographie

- [33] A. Abdul Azim, S. H. Sanad. *Electrochim. Corr. Sci.* p 13- 869 (1973).
- [34] A. Ghazoui, R. Saddik. *Int. J. Electrochem. Sci* 7. p7080 - 7097(2012).
- [35] P, Singh. M, Quraishi. A, Gupta, S. L. & Dandia. *J. Taibah Univ. Sci*10, 139–147 (2016).
- [36] L. M. Vraca and D. M. Drazi, *Corr. Sci.* vol. 44. N°8. p1669–1680(2002).
- [37] S. Turgoose. *Chemical Inhibitors for corrosion control. Organizers. The royal. Soc. Chem. Industrial division and UMIST.* p107(1988).
- [38] K.H. Rania, M .S. shihab. *J .Al-Nahrain. Sci. Vol.24 (3).* p 1-82021(2021).
- [39] M. Batros, N. Hakerman. *J. Electrochem. Soc* 2.139-3429(1992).
- [40] P, Singh, M, Quraishi. A., Gupta, S. L. & A, Dandia. *J. Taibah Univ. Sci*10, 139–147 (2016).
- [41]A. Elyoussfi, W. Daoudi. *J. Appl. Electrochem.* p2169–2184(2023).
- [42] B, Nkem. *Experimental and quantum chemical studies. Pub. Online. Iran. Chem. Soc.* p57(2021).
- [43] O.L, Riggs. *Theoretical aspects .Corr. Inh. C.C. Nathan, Ed. NACE, Houston,* p7-27, (1973).
- [44] B.Lefevre. *Corrosion des aciers revetues de Zinc dans les zones confiees des carrosseries automobiles, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie. Paris VI.* (2014).
- [45] C. Gabrielli, M. keddami. *Electrochim. Acta.* p19- 355 (1974).
- [46] C.Grabreille. *Identification of electrochemical proecesses by frequency Response analyse. Solution Schlumberger. Paris.* p1(1980)
- [47] G. Achary, H.P. Sachin. *Mat. Chem. Phys.* p107- 44(2008).
- [48] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda. *Mat Chem. Phys.* p 93 (2005).
- [49] T. Monsempès. «Corrosion de l’acier par des pétroles contenant des acides Naphteniques : recherche d’une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.» *Thèse de Doctorat. Ecole Doctorale Matériaux de Lyon-France* (2000).
- [50] M. Faustin. *Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M .Thèse de Doctorat Université des Antilles et de la Guyane Institut de l’Enseignement Supérieur de la Guyane*(2013).
- [51] Note d’information. *Centre belge d’études de la corrosion (Cebelcor, 1986).*
- [52] R. Gasparac, E. Stupnisek. *Corr.* p 55- 1031 (1999).
- [53] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Ind. Chem. Soc.* p54 -815. (1997).
- [54] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.* p 20- 497 (1985).
- [55] G. Reihard, U. Rammelt, *Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh.* p873-883 Ferrara (1990).

Référence Bibliographie

- [56] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. P895 Ferrara (1990).
- [57] A. Frignani, M. Tasinari, G. TrabANELLI. 1st Inter. Symp. E.I.S. Bombannes. CS. P12 (1989).
- [58] S. Abd EI-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled. J. Appl. Electrochem. p29-593 (1999).
- [59] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet. Mat .Tech. Corr. p36(1988).
- [60] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee. Corr. Sci. p51 (2009).
- [61] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee. Appl. Surf. Sc. p253 -3696(2007).
- [62] R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirk. Disc. Faraday Soc. p56- 244(1973).
- [63] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, J. Electroanal. Chem. p 77- 287(1977).
- [64] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée Ind. Engng. Chem. Res. p39- 3732 (2000).
- [65] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez. Corr. Sci 41.p 789(1999).
- [66] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, Corros. Sci. p32- 743(1991).
- [67] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci. 42- 703(2000).
- [68] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, J. Jap. Soc. Corros. Engng. p27- 573(1978).
- [69] D. Landolt. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. 1st Edn. Alden Press. Oxford. p495 (1993).
- [70] F. Mansfeld, M.W. Kending, W.J. Lorenz. Electrochem. Soc. p 132-290 (1985).
- [71] G. TrabANELLI, L. Meszaros, B Lengyel, T. Garai, A. Frignani.6th Eur. Symp. Corr. Inh. Ann. Univ. Ferrara. Italy. p473 (1985).
- [72] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunovo, G. TrabANELLI. Ibid. p2- 1519(1985).
- [73] K. Aramaki et H. Nishihara. Electrochem. Soc. p134 - 1059(1987).
- [74] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai. Corr. p37- 301(1981).
- [75] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva. 7th Eur. Symp. Corr. Inh. Ann. Univ. Ferrara. Italy. p149 (1990).
- [76] W.J. Lorenz. Dechema monographs. VerlagChemie. Weinheim. p101-185 (1986).
- [77] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. V. K. Iyer. J. Electrochem. Soc. p142 -1478 (1995).
- [78] O. Benali, H. Benmehdi, O. Hasnaoui, C. Selles, R. Salghi, J. Mater. Environ. Sci. 4 p127-138 (2013).

Référence Bibliographique

- [79] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, O. Benali, F. Fadel, H. Zarrouk, B. Hammouti. *J Inter. Ind. Chem.* p3- 25 (2012).
- [80] M. Bobina, A. Kellenberger, J. P. Millet .*Corr. Sci.* 69. p389-39 (2013).
- [81] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee. *Corr. Sci.* p51-1628 (2009).
- [82] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee. *Appl. Surf. Sc.* p253 -3696 (2007).
- [83] R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirk. *Disc. Faraday Soc.* p56 -244 (1973).
- [84] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe. *J. Electroanal. Chem.* p77 -287 (1977).
- [85] G. Butler, H. Ison, *Corrosion and Prévention in water.* K. V. Pub. Co. N. Y (1978).
- [86] J. Schreifels, Larine, R. Gailey et AL. *Corr.* 45(5). p420 (1989).
- [19] B.M, Larkin et I.L. Rozenfeld, *Mec. act. corr.inh. Prot. Métal.* 17(4). p329(1981).
- [88] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Ind. Engng. Chem. Res.* p39-3732 (2000).
- [89] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corr. Sci.* p41-789 (1999).
- [90] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée. *Corr. Sci.* p32 -743 (1991).
- [91] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée. *Corr. Sci.* p42- 703 (2000).
- [92] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu. *J. Jap. Soc. Corr. Engng.* p27 - 573 (1978).
- [93] M.A. Quraishib, A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh. *Mat. Chem .Phys.* p122- 114–122(2010).
- [94] F. Mansfeld, M.W. Kending, W.J. Lorenz. *Electrochim. Soc.* p132 - 290(1985).