

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA

Faculté de Technologie



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق Département de Génie des procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

En Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

Tahir Asmaa Fatna Zohra et Boudahra Wafaa nesrine

Effet d'inhibition de certains composés organiques sur la corrosion de l'acier dans une solution d'acide citrique infectée par des ions chlorures et sulfates.

Soutenu le 18 juin 2023

Devant le jury :

Mr. ADJDIR M.

Professeur

Univ-Saida

Président

Mr. BOUDINAR M.

M.C.B

Univ-Saida

Examineur

Mr. MERAH S .

M.C.B

Univ-Saida

Encadreur

Promotion : 2022-2023

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, nous tenant à remercier **Dr MERAH Salah** pour la confiance qu'il nous a témoignée en acceptant de diriger ce travail et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour l'aboutissement de ce projet.*

*Nous exprimons notre gratitude et remerciement au Mr **M. ADJDIR**, Professeur au département génie des procédés, faculté de technologie à l'université de SAIDA pour avoir accepté de présider notre jury de mémoire.*

*Nos plus grands remerciements vont à Mr **M. BOUDINAR**, maître de conférences au département génie des procédés, faculté de technologie à l'université de SAIDA, d'avoir accepté d'examiner notre travail*

Que mademoiselle zohra Djelouli ingénieur du laboratoire génie des procédés trouve ici mes plus grands remerciements pour m'avoir accepté dans son laboratoire.

Que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de notre estime, de notre reconnaissance et de notre gratitude.

Un merci spécial est adressé à tous les camarades de ma promotion.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, mon frère, ma petite sœur et tous mes proches et amis, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	5
Figure I. 2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.	5
Figure I. 3: Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.....	11
Figure I.4: Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide [12].	13
Figure I.5: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	13
Figure I.6 : schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	17
Figure I.7 : courbes intensité-potentiel et E-log i relatives au métal M dans une solution contenant Red/Ox.....	17
Figure I.8 : Domaine de Tafel.....	18
Figure II .1: Formule développée du PVP.....	23
Figure II. 4 : Les pièces en acier au carbone C38 avant et après le polissage.....	24
Figure II. 5 : Immersion des pièces pendant 3 heures dans le bain thermostatique.	25
Figure II.6 : Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.....	28
Figure.7 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans des solutions naturellement aérées d'acide citrique de concentrations variables à 25°C et à des temps d'immersion variables.....	32
Figure. 8 Courbes de polarisation de l'acier C38 dans acide citrique 0,5M avec addition de NaCl à différentes concentrations à 30°C.	35
Figure.9 Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5M avec addition de Na ₂ SO ₄ à différentes concentrations à 30°C.	35
Figure 10 : Variation de la densité de courant de corrosion, i_{corr} , de l'électrode en acier C38 avec la concentration molaire des anions agressifs dans une solution d'acide citrique 0,5 M.	38
Figure 11 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ NaCl 0,1M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur PVP à des concentrations différentes.	39
Figure 12 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ Na ₂ SO ₄ 0,1M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur PVP à des concentrations différentes.	40
Figure 13 droites d'Arrhenius pour différents systèmes	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: La composition chimique d'acier C38	23
Tableau 2 Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M avec l'ajout de NaCl et Na ₂ SO ₄ à différentes concentrations à 30°C.	36
Tableau 03 : Grandeurs électrochimiques et taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ NaCl et/ou Na ₂ SO ₄ 0,1M sans et avec addition de différentes concentrations en PVP à 30°C.	41
Tableau 4 Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice du PVP en fonction de la température et des milieux corrosifs.	42

Sommaire

INTRODUCTION genrale	1
Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion	4
I.Introduction:	4
I.1.Différentes formes de la corrosion :	4
a. Corrosion uniforme ou généralisée :.....	4
b. Corrosion localisée (par piqûres) :	4
c. La corrosion galvanique :	5
d. la corrosion intergranulaire :	5
e. la corrosion sélective :.....	6
f. corrosion-érosion :.....	6
g. Corrosion par frottement :.....	6
h. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :.....	6
I.2 Lutte contre la corrosion:.....	6
I.2.1. La protection électrochimique:.....	7
a.Protection cathodique :	7
b.Protection anodique :	7
c.Protection par anode sacrificielle :.....	7
I.2.2. Revêtement :.....	7
I.3. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	8
I.3.1. Historique :.....	8
I.3.2. Définition :.....	8
I.3.3 Conditions d'utilisations et propriétés :.....	9
I.4. Les classes d'inhibiteurs :.....	9
I.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :	10
a. Les inhibiteurs organiques :	10
b. Les inhibiteurs minéraux :.....	10
I.4.2. Classement selon le mécanisme d'action :	11
a.Mécanisme d'action électrochimique :.....	12
b. Mécanismes d'action interfaciale :	13
I.4.3 Classement selon le domaine d'application.....	14
I.5. Types d'adsorption :.....	14
a.Adsorption physique:.....	14
b.Chimie sorption :.....	14

I.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :	15
a.angmuir:	15
b.Temkin :	16
I.7. Méthodes d'étude de la corrosion :	16
I.7.1. Méthodes électrochimiques :	17
a.Méthodes stationnaires :	17
b.Méthodes des impédances électrochimiques :	19
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES	22
Introduction	22
II.2- Matériaux utilisés :	22
II.2.1-Acier :	22
II.2.2 -Inhibiteur:	23
II.2.2.1 -Le choix d'un inhibiteur :	23
II. 3- Préparation des échantillons :	24
II. 3.1- Préparation des surfaces :	24
II. 3.2 - Préparation des solutions :	24
II. 4 - Procédure:	25
II. 5 - Étude gravimétrique :	26
II. 5.1 - Les avantages de la méthode [12] :	26
II. 5.2- Les inconvénients de la méthode [12] :	27
II. 6- Les observations :	27
II.7. Mesures électrochimiques :	27
Chapitre III : Résultat et discussion	30
INTRODUCTION	30
I. Effet de la concentration d'acide citrique sur la vitesse de corrosion	32
II.Effet de l'addition des anions agressifs Cl^- et SO_4^{2-}	34
III.Effet du Polyvinylpyrrolidone (PVP) comme inhibiteur de corrosion	38
IV.Influence de la température	42
Conclusion	49

Introduction Générale

INTRODUCTION

La corrosion est un problème global pour toute structure ou matériau métallique, qui est devenu l'un des problèmes les plus courants auxquels il faut s'attaquer à l'heure actuelle. La corrosion entraîne une détérioration considérable des matériaux utilisés dans les équipements et les coûts de remplacement des pièces corrodées ont augmenté au fil des ans. Il est donc impératif de produire de nouveaux revêtements plus résistants à la corrosion, moins chers, plus efficaces et plus faciles à utiliser. La corrosion peut être de plusieurs types, à savoir uniforme, par crevasses, par piqûres, par contraintes, etc. [1]. L'emploi des inhibiteurs de corrosion des métaux et alliages est devenue incontournable.

L'acide citrique (acide 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylique) est l'un des inhibiteurs de corrosion les plus efficaces de l'aluminium en milieu alcalin [2]. L'efficacité de l'acide citrique dans le NaOH 5 M est de 99,4 % pour l'aluminium pur [3]. En outre, de nombreux inhibiteurs de corrosion organiques augmentent la vitesse de corrosion à de faibles concentrations d'inhibiteurs en raison de la formation de cellules galvaniques actives-passives, tandis que l'acide citrique offre toujours un effet d'inhibition positif et son efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs [4]. L'acide citrique est totalement non toxique et peut être obtenu à partir de sources naturelles renouvelables telles que les agrumes, l'ananas, le kiwi, la framboise, la fraise, le cassis et la groseille. Cependant, dans le cas de nombreux autres métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc ou l'étain, l'acide citrique provoque une corrosion accélérée [5].

Le présent travail se veut une contribution dans le domaine de lutte contre la corrosion et de mettre en évidence le comportement de l'acier au carbone C38 dans des solutions d'acide citrique exemptes et contenant les ions agressifs SO_4^{2-} et Cl^- en tant que formateurs de piqûres. Cette étude porte également sur l'utilisation de Polyvinylpyrrolidone (PVP) comme inhibiteur de corrosion.

Le mémoire est scindé en trois chapitres :

Le chapitre 1 est une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre 2 présente les dispositifs expérimentaux, les milieux d'études et le matériau utilisé.

Le chapitre 3 fait état des résultats et discussion relatifs à l'action de l'inhibiteur testés sur la corrosion de l'acier C38 dans différents milieux corrosif. L'influence de la concentration

Introduction générale

d'inhibiteur et de la température a été effectuée. Quelques grandeurs cinétiques et thermodynamiques y ont été déduites.

Notre travail est couronné par une conclusion qui présente les principaux résultats trouvés ainsi que les perspectives d'avenir.

Références

[1] E. Bardal (Ed.) Different Forms of Corrosion Classified on the Basis of Appearance in Corrosion and Protection, Springer, London, 2004, p.89.

[2] B. Müller Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium pigment *Corros. Sci.*(2004)

[3] M. Zerfaoui *et al.* Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids *Prog. Org. Coat.*(2004)

[4] S.S. Abdel Rehim *et al.* Corrosion of tin in citric acid solution and the effect of some inorganic anions *Mater. Chem. Phys.*(2003)

[5] J. Wysocka *et al.* Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring *Electrochimica Acta* Volume 258(2017), Pages 1463-1475.

**Chapitre I : Mise au
point générale sur les
inhibiteurs de
corrosion**

Chapitre I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

I. Introduction:

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement.[1]

On observe différent type de corrosion : sèche, atmosphérique, sous contrainte, humide, bio corrosion, ...

On se limite à la corrosion métallique en solution. Elle se traduit simultanément par réaction d'oxydation du métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif ou oxydant.

Le phénomène de corrosion est essentiellement un phénomène électrochimique.

D'autre part la corrosion est importante d'un point de vue économique (le coût de la corrosion s'élève à environ 4% du PNB) et environnemental (dispersion des ions métalliques dans l'environnement).

I.1. Différentes formes de la corrosion :

a. Corrosion uniforme ou généralisée :

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

b. Corrosion localisée (par piqûres) :

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piquuration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

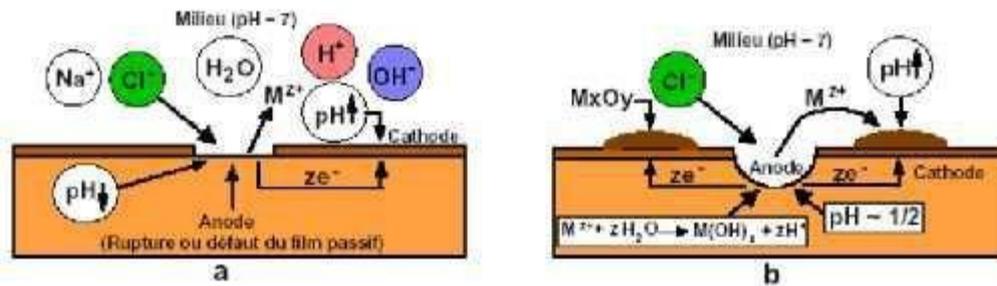


Figure I. 1 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre. .[12]

c. La corrosion galvanique :

Elle est le résultat de la formation de micro-piles où l'on distingue des zones anodiques (attaque du métal) et des zones cathodiques (réduction de l'agent corrosif). Ceci est dû à la présence d'hétérogénéités soit au niveau du métal ou alliage soit au niveau du milieu agressif.

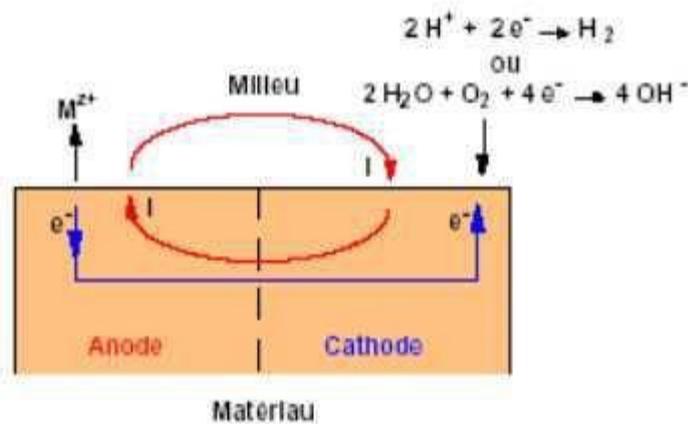


Figure I. 2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion. .[12]

d. la corrosion intergranulaire :

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains.

e. la corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un élément de l'alliage qui est accompagnée par la formation de pores au niveau de la structure métallique.

f.corrosion-érosion :

C'est un phénomène qui se produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif d'une surface métallique. Le frottement et l'usure peuvent intervenir dans ce cas.

g. Corrosion par frottement :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

h. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :

C'est une fissuration du métal qui est provoquée par la synergie d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

I.2 Lutte contre la corrosion:

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [2] :

Prévention par une forme adaptée des pièces.

- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique.

I.2.1. La protection électrochimique:

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité (diagramme de Pourbaix). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

a. Protection cathodique :

La protection cathodique est peut-être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger les métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium contre la corrosion dans tous les sols et pratiquement dans tous les milieux aqueux.

b. Protection anodique :

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique mais la méthode est applicable à d'autres acides.

c. Protection par anode sacrificielle :

Un métal plus corrodable (Al, Mg, Zn....) est intégré dans la structure en contact électrique avec le métal à protéger. Le courant I_{protec} est fixé par l'intersection des droites cathodique du métal et anodique de l'anode. L'anode se consomme et se change régulièrement (coques de bateaux, chauffe-eau....).

I.2.2. Revêtement :

Les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un véhicule organique continu. Les pigments se compose généralement d'oxydes métalliques, par exemple $\text{TiO}_2, \text{Pb}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou d'autres composés tel que : $\text{ZnCrO}_4, \text{PbCO}_3, \text{BaSO}_4, \text{etc} \dots$

Une bonne peinture doit remplir les conditions suivantes :

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

1. Inhiber la corrosion : les pigments incorporés dans le revêtement initial (revêtement immédiatement adjacent au métal) doivent être de bons inhibiteurs de corrosion.
2. Assurer une bonne barrière de diffusion à la vapeur.
3. Durer longtemps et coûter peu.

Comme nous nous intéressons particulièrement à la méthode utilisant les inhibiteurs de corrosion, nous donnerons ci-après quelques généralités sur ces derniers.

I.3. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.3.1. Historique :

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelque méthode de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. Jusqu'à en 1945 la littérature ne comportait qu'un nombre restreint de références se rapportant aux inhibiteurs de corrosion (<30). Dans un article de 1948 [3], Waldrip se référait déjà à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.... Plusieurs articles relatifs à l'inhibition de corrosion ont vu le jour durant la période couvrant 1945 à 1954. Ces articles restent témoins du grand développement technologique en matière d'inhibition qu'a connu cette période.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de papiers et de livres traitant ce sujet a été recensé : par exemple en 1970 quelques 647 articles ayant trait à l'inhibition de corrosion sont dénombrés [4]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

I.3.2. Définition :

Un inhibiteur est « un composé chimique qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentit voire stoppe le processus de corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu»[5].

I.3.3 Conditions d'utilisations et propriétés :

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

- Soit comme protection permanente [6]
- Soit comme protection temporaire.

Un inhibiteur peut être utilisé avec un autre moyen de protection.

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Être stable en présence des autres constituants du milieu
- Être efficace à faible teneur
- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal
- Être peu onéreux
- Être stable aux températures d'utilisation
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolières.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.
- La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

I.4. Les classes d'inhibiteurs :

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons [7] :

- Soit en partant de la nature des composés utilisés comme inhibiteurs : on distingue les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux
- Soit en partant de leur mécanisme d'action électrochimique : on distingue ici les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes
- Soit en partant de leurs mécanismes d'adsorption
- Soit à partir du champ d'utilisation

I.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :

a. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion :

Leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière [8]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

b. Les inhibiteurs minéraux :

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux cations inhibiteurs sont Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates, les molybdates, [9, 10].

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [11].

I.4.2. Classement selon le mécanisme d'action :

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires données dans la figure I.3. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.

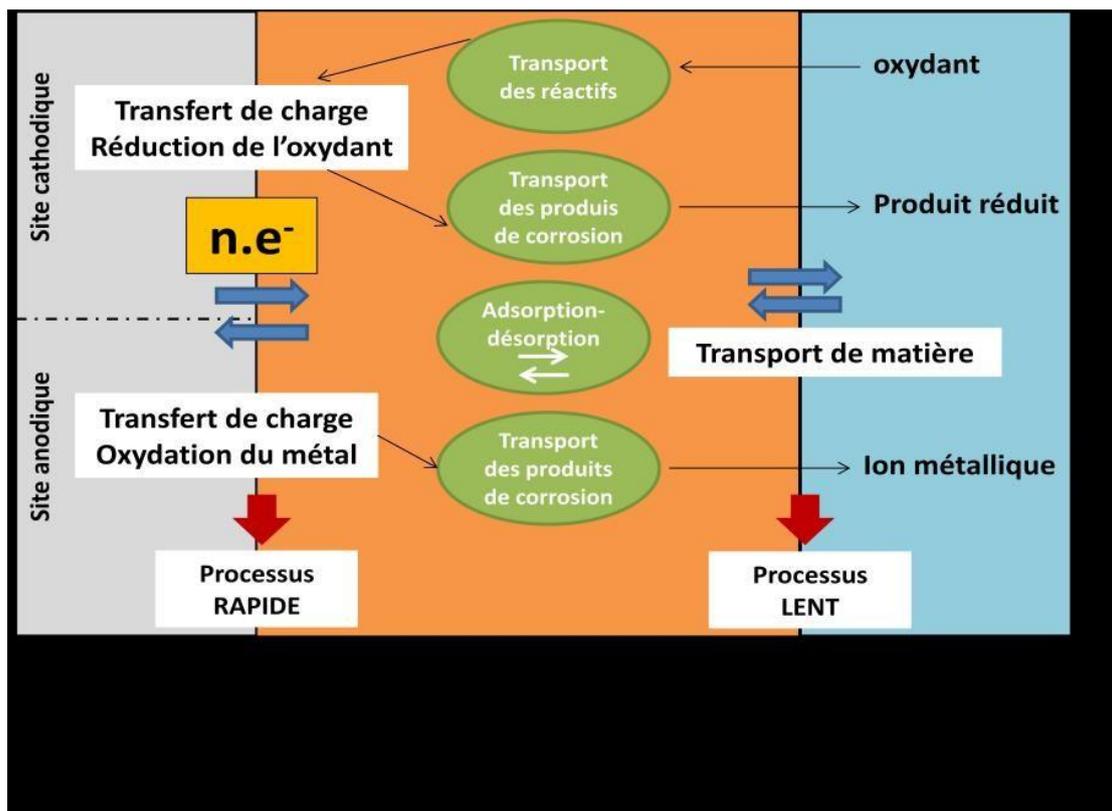


Figure I. 3: Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide. .[12]

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

a. Mécanisme d'action électrochimique :

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

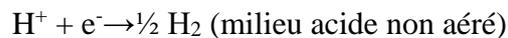
- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



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



Exemple :



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques

(Siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*.

Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure I.4).

Somme toute, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

-L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant

-Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

-La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutres ou alcalins).

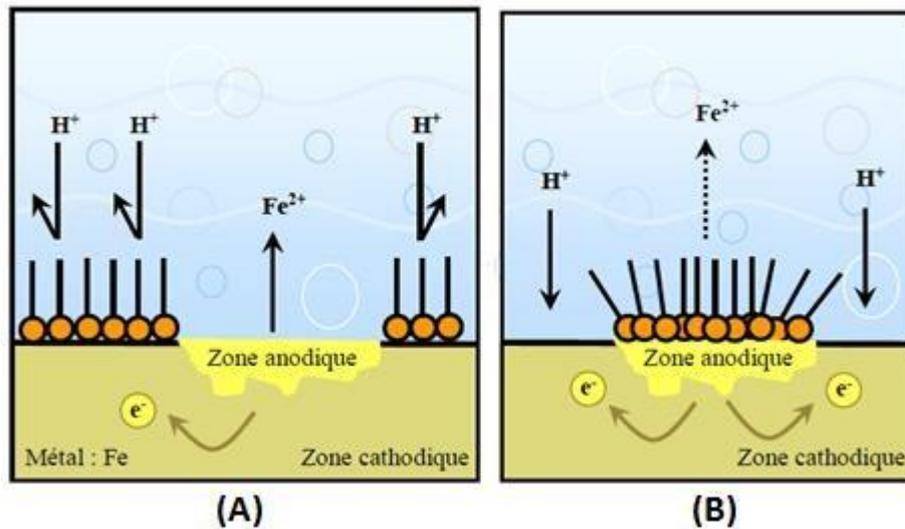


Figure I.4: Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide [12].

b. Mécanismes d'action interfaciale :

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les classe en tenant compte de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue:

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bi dimensionnel).
- les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (films tri dimensionnels).

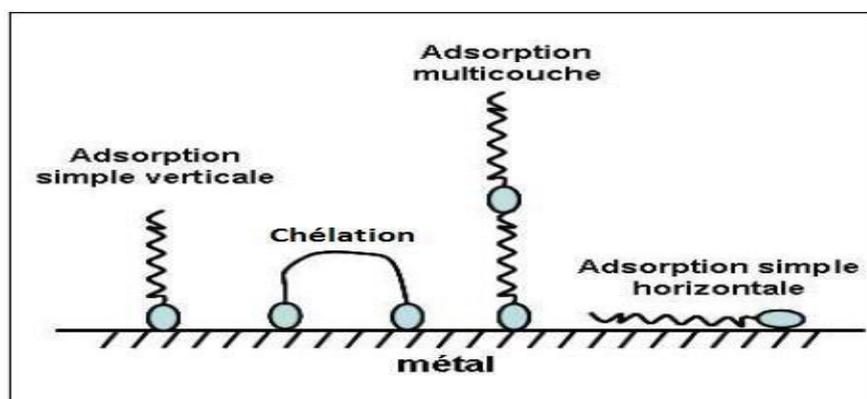


Figure I.5: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.4.3 Classement selon le domaine d'application

On distingue:

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence).
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

I.5. Types d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [13]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.5.

a. Adsorption physique:

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [14]. Si $E_{corr} < E_0$ on observe l'adsorption des cations. Si au contraire $E_{corr} > E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

b. Chimie sorption :

La chimie sorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [15].

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons π [15]. La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [16, 17].

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)...

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

I.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes : Langmuir et Temkin. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent.

a. Langmuir:

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [7].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (1)$$

Où θ : est le taux de recouvrement, C_{inh} : concentration de l'inhibiteur, b : coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = (bC_{inh}) / (1 + bC_{inh}) \quad (2)$$

b. Temkin :

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

L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta) - 1}{1 - \exp[-\alpha(1-\theta)]} \quad (3)$$

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

I.7. Méthodes d'étude de la corrosion :

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important de porter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit ; ceci requiert une simple observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes. Citons :

- a. Des mesures d'épaisseur ou des pesées.
- b. Des mesures de résistance mécanique (traction, compression, torsion, dureté...).
- c. L'analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, telles que les polarographies.
- d. Méthodes électrochimiques

I.7.1. Méthodes électrochimiques :

Parmi ces méthodes citons :

a. Méthodes stationnaires :

Lorsque l'anode et la cathode sont deux zones d'un même métal et ne sont pas séparables, on peut encore faire appel à l'enregistrement des courbes intensités-potentiel. La pièce dont on étudie la corrosion est utilisée comme électrode de travail dans un dispositif potentiostatique (figure I.6) et l'on enregistre les variations de l'intensité qui traverse cette électrode en fonction du potentiel qu'on lui impose. La courbe ainsi tracée est la résultante de la superposition des courbes théoriques (figure 6).

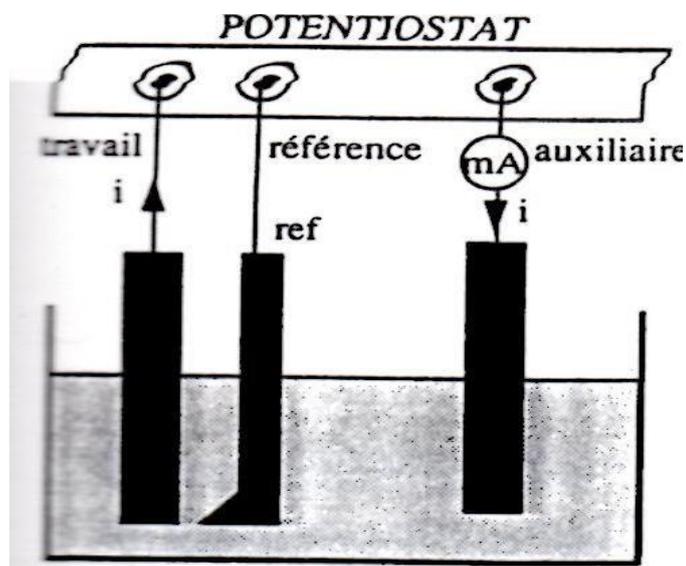


Figure I.6 : schéma de principe d'un montage à trois électrodes

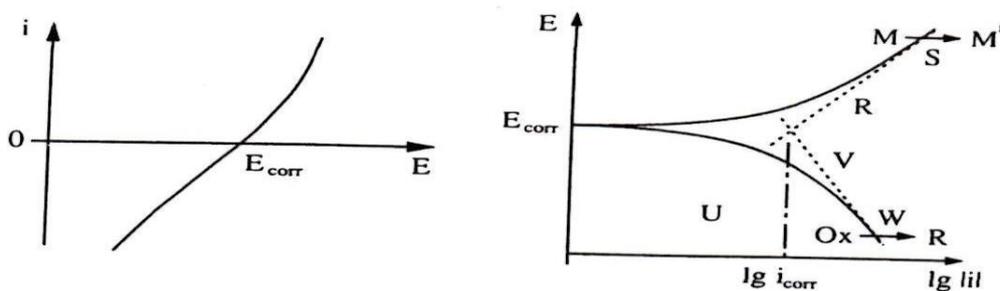


Figure I.7 : courbes intensité-potentiel et E-log i relatives au métal M dans une solution contenant Red/Ox

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

Au potentiel de corrosion E_{corr} , l'intensité est nulle car la vitesse d'oxydation du métal est opposée à celle de la réduction de l'oxydant. Plus on augmente le potentiel appliqué, plus la vitesse d'oxydation du métal est élevée et plus la réduction de l'oxydant est lente. Ainsi, pour des valeurs suffisamment élevées du potentiel, la courbe expérimentale se confond pratiquement avec celle que l'on pourrait tracer si la réduction de l'oxydant était absente (segment RS). Inversement, pour des potentiels suffisamment faibles, la branche cathodique de la courbe expérimentale est pratiquement représentative de la seule réduction de l'oxydant (segment VW). Le prolongement des segments RS et VW qui correspond à une extrapolation linéaire sur la représentation en $\log |i|$, permet donc de déterminer l'intensité du courant de corrosion qui circule entre zone cathodique et zone anodique dans la pièce métallique abandonnée dans la solution (cf. figure 7).

Il est enfin possible de faire une analyse des courbes intensité-potentiel en partant de l'expression générale de l'équation de ces courbes. Une telle exploitation a d'abord été introduite par Stern et Geary puis complétée par Mansfeld et permet un traitement automatisé des données. Elle repose sur l'hypothèse, déjà utilisée ci-dessus, que dans les conditions de corrosion, les intensités des deux réactions électrochimiques varient exponentiellement avec le potentiel (domaine de Tafel, cf figure I.8).

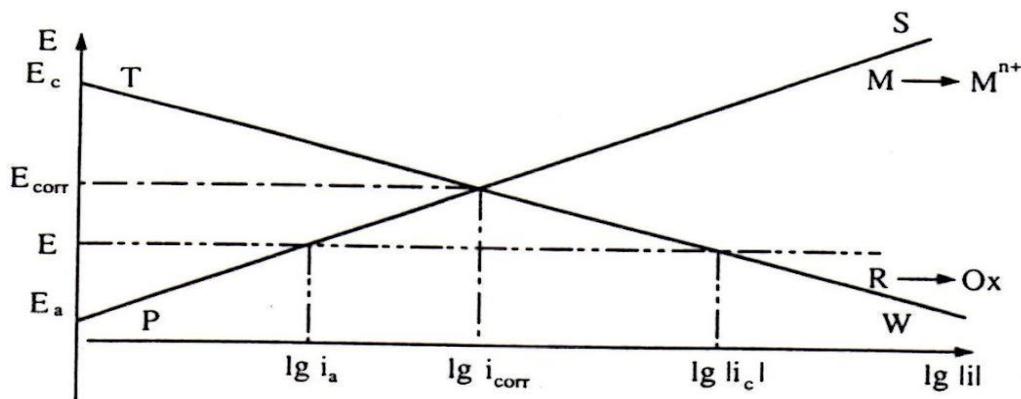


Figure I.8 : Domaine de Tafel

L'équation de la droite PS, de pente b_a , peut s'écrire :

$$b_a = (E_{\text{corr}} - E) / (\lg i_{\text{corr}} - \lg i_a) \quad (b_a < 0) \quad (4)$$

Celle de la droite TW, de pente b_c est :

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

$$b_c = (E_{\text{corr}} - E) / (I_{\text{g}} i_{\text{corr}} - \log|i_c|) \quad (b_c < 0) \quad (5)$$

D'où l'on tire:

$$i_a = i_{\text{corr}} \cdot 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_a} \text{ et } i_c = i_{\text{corr}} \cdot 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_c} \quad (6)$$

Et l'intensité totale:

$$i = i_a + i_c \quad (7)$$

L'équation de la courbe $i = f(E)$ enregistrée est donc :

$$i = i_{\text{corr}} \cdot [10^{(E - E_{\text{corr}})/b_a} - 10^{(E - E_{\text{corr}})/b_c}] \quad (8)$$

E_{corr} est connu: b_a , b_c et i_{corr} sont déterminés par calcul à l'aide de programmes informatiques de moindres carrés, de type simplex ou gradient, pour obtenir la meilleur adéquation possible entre la courbe intensité-potentiel expérimentale et la courbe calculée avec ces valeurs.

b. Méthodes des impédances électrochimiques :

La force de cette technique par rapport aux précédentes est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes (phénomène de diffusion) [18, 19].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui forme le processus global

[20]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation du potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal superposé.

CHAPITRE I : Mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

Référence :

- [1] Paul-Louis FABRE, O. REYNES, électrochimie résumé de cours et exercices corrigés, ellipses 214.
- [2]. D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.
- [3] H.E. Waldrip, Present day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion,4,(1948) 611.
- [4] E.Hammer Norman, Scope and importance of inhibitor technology, Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [5] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection,4, 1,(1965) 79.
- [6] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl. 6, (1975) 432.
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [8] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [9] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [10] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [11] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, (2002) 10179.
- [12] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [13] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [14] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth's, London, (1962)147.
- [15] N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And. Eng. Chem. 46, (1954) 523.
- [16] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. (1979) 279.
- [17] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [18] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitor, In: Ed. By C.C.Nathan, Nace Houston, (1973) 28.
- [19] L.Larabi, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen(2004), Algerie.
- [20] N.Hackerman, H.R. Schimidts, Corrosion,5 (1949) 1161.

Chapitre II :

MATERIEL ET METHODES

Chapitre II : MATERIEL ET METHODES**Introduction**

A cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût relativement bas, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont très utilisés dans l'industrie. Les pièces couramment usinées sont en grande majorité fabriquées à partir de métaux ferreux. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant du coup, vulnérables face à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, s'est avéré un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans les forages pétroliers et pour le nettoyage des équipements industriels. La grande partie des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène. Les données existantes révèlent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend essentiellement de la nature et la charge superficielle du métal, du type de l'électrolyte agressif et de la structure chimique des inhibiteurs. recommande ainsi l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

II.2- Matériaux utilisés :**II.2.1-Acier :**

L'acier trouve un grand nombre d'application. Il se trouve dans la construction de bâtiments, la carrosserie et aussi dans les bateaux. L'acier est utilisé aussi dans les boites de conserve, les puces électroniques. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives diminuant leur efficacité d'utilisation.

L'acier au carbone est un alliage métallique de fer et de carbone de bonne usinabilité, soudabilité médiocre, possédant de bonnes caractéristiques mécanique, mais une faible résistance aux chocs et possède une bonne aptitude au traitement thermique. Domaine d'application de ce type d'acier : la mécanique générale (manette, levier, visserie).

Tableau II .1: La composition chimique d'acier C38

Eléments	C	Mn	Cu	Cr	Ni	Si	S	Ti	Co	Fe
% En poids	0,35-0 ,37	0,068	0,16	0,077	0,059	0,023	0,016	0,011	0,009	balance

II.2.2 -Inhibiteur:

Inhibiteur utilisé lors de cette investigation est le polyvinyle pyrrolidone. Le polyvinyle pyrrolidone (PVP) appelée aussi polyvidone ou povidone, est un polymère organique synthétisé par polymérisation de la N-vinylpyrrolidone. L'inhibiteur PVP est commercial de marque BiochemChemopharma. Sa formule chimique $(C_6H_9NO)_n$, d'une masse molaire approximative 40000 g /mol.

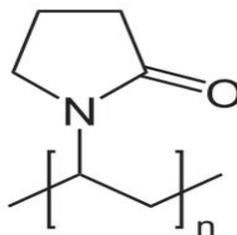


Figure II .1: Formule développée du PVP

II.2.2.1 -Le choix d'un inhibiteur :

Les propriétés physicochimiques sont les plus importants pour choisir un inhibiteur efficace :

- La stabilité thermique est importante.
- Il doit être efficace à faible concentration.
- Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu comme les oxydants.
- Réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les propriétés.
- Être soluble et dispersible dans le milieu.

II. 3- Préparation des échantillons :

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier (C38) sous forme de coupons de dimensions suivantes : 18x10x2mm±2mm

II. 3.1- Préparation des surfaces :

La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par l'opération de polissage. Ce dernier a été effectué avec du papier abrasif de différentes granulométries allant de 80,100, 220, 400, 600,1000 et 1200 afin d'obtenir un état de surface adéquat, lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, à l'aide de pied à coulisse, on prend les dimensions des plaquettes (longueurs L, largeurs l, épaisseurs e) puis on les pèse avec une balance analytique de précision et on calcule la surface selon la relation suivante :

$$S = 2 \times ((L \times l) + (L \times e) + (e \times l)) \text{ en mm}^2 \dots\dots\dots \text{Equation II -1}$$

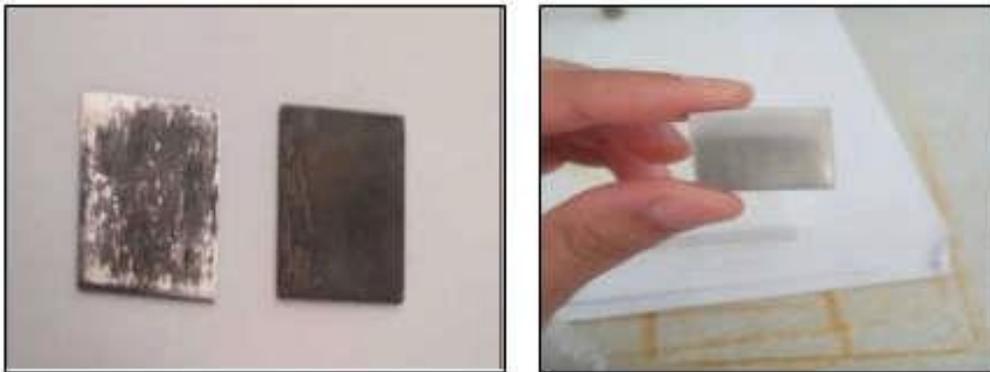


Figure II. 4 : Les pièces en acier au carbone C38 avant et après le polissage.

II. 3.2 - Préparation des solutions :

Les solutions corrosives sont subdivisées au plusieurs systèmes :

- Une solution d'acide citrique de concentration va de 0,005 à 0,5M, obtenue par dissoudre les quantités correspondantes de marque BiochemChomopharma avec de l'eau distillée (système 1).

- Pour voir l'effet des ions Cl^- on a ajouté des concentrations en NaCl au système 1 en dissolvons les masses appropriées (système2).
- De même Pour voir l'effet des ions SO_4^{2-} on a ajouté des concentrations en Na_2SO_4 au système 1 en dissolvons les masses appropriées (système3).
- L'inhibiteur PVP est utilisé à des concentrations entre 50 et 250 ppm, il est ajouté aux systèmes 2 et 3 pour donner les systèmes 4 et 5.

II. 4 - Procédure:

Dans des béchers de 150mL on met à chacun 100 ml de solution corrosive puis on ajoute différentes concentrations de polyvinyl pyrrolidone allant de 50 à 250 ppm et une sans inhibiteur.

Les surfaces préparées sont rincées et dégraissées avec l'acétone pour éliminer toutes les traces, puis ils sont lavés avec l'eau distillée, séchées puis les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant 3 heures dans la solution dans une position incliné, après sont mis dans un bain thermostatique réglé à chaque essai à une température (25°C , 35°C , 45°C et 55°C).



Figure II. 5 : Immersion des pièces pendant 3 heures dans le bain thermostatique.

A la fin de chaque test les pièces testées sont rincées avec de l'eau distillée et séchées ensuite, les pièces sont pesées.

II. 5 - Étude gravimétrique :

C'est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour étudier la vitesse et le taux de Corrosion, même l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur. Son principe est basé sur les calculs de perte de masse Δm par rapport à la surface exposé S pendant un temps désiré dans une solution corrosif [12].

L'utilisation de cette méthode reste limitée à cause de sa productibilité qui n'est pas toujours Appréciable [13].

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{S \times t} = \frac{\Delta m}{S \times t} \dots \dots \dots \text{Equation II -2}$$

Δm : Perte de masse en g

S : Surface exposé en mm²

t : Temps d'exposition dans la solution en heure

V_{corr} : Vitesse de la corrosion en g.mm⁻².h⁻¹.

L'taux inhibition (P%) du composé étudié calculée par la relation :

$$P(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \dots \dots \dots \text{Equation II -3}$$

V_{inh} représente la vitesse de corrosion présence d'inhibiteur.

II. 5.1 - Les avantages de la méthode :

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de la corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.

- Elle est une méthode spontanée.

II. 5.2- Les inconvénients de la méthode :

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destinés aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.

II. 6- Les observations :

Aux cours des expériences on observe :

- Dégagement de gaz.
- Formation d'une couche noire sur la surface du métal.

II.7. Mesures électrochimiques :

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

- Une électrode d'acier inoxydable comme contre-électrode ;

une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence.

-L'acier C38 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque où seule une partie active de $1,4 \text{ cm}^2$ est exposée à la solution agressive, le reste étant recouvert par de la résine.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostatAutolab, type PGSTAT302N piloté par le logiciel NOVA2 (figure II.4).

Les courbes intensité-potentiel ou courbe de polarisation de l'interface métal |solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de - 750 à -200 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de 30 mV /mn. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant une heure.

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

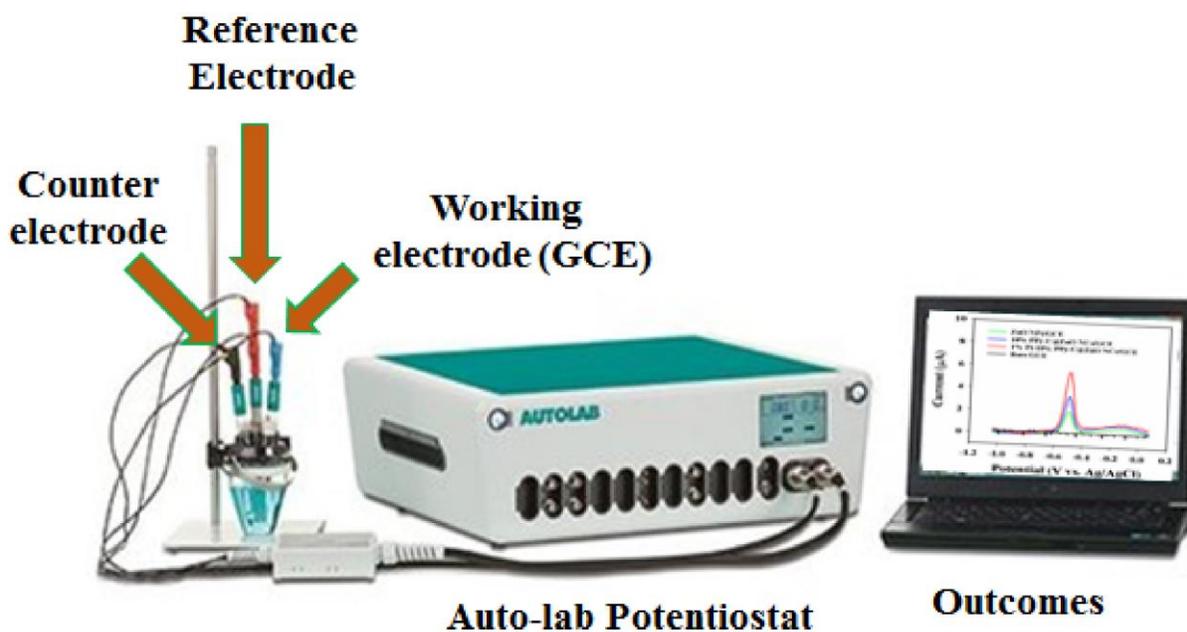


Figure II.6 : Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.

Chapitre III:

Résultat et discussion

Chapitre III : Résultat et discussion**INTRODUCTION**

Le processus de corrosion peut être défini comme la destruction physico-chimique progressive des métaux et des alliages sous l'action de l'environnement. Ce processus commence généralement à la surface des matériaux, mais il peut être évité et contrôlé en utilisant des mesures de blocage appropriées telles que la protection anodique, la protection cathodique, le revêtement métallique et l'utilisation d'inhibiteurs, etc. Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle du processus de corrosion. Les inhibiteurs organiques contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore, etc. présentent une meilleure inhibition de la corrosion en formant une couche protectrice sur la surface du métal. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion suit l'ordre $O < N < S < P$ [1-4]. Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs agissent parfois comme inhibiteurs cathodiques, anodiques ou ensemble comme inhibiteurs cathodiques et anodiques, mais en règle générale, ils agissent par le biais d'une méthode d'adsorption de surface, appelée formation d'un film [5].

La performance d'un inhibiteur organique dépend de :

- i- la structure chimique, tout comme la taille de la molécule organique ;
- ii- le système de conjugaison et/ou l'aromaticité, parce que l'arrangement de la chaîne de carbone ; inhibiteurs de corrosion - idées, mécanismes et applications
- iii- le type et la grande variété d'atomes ou d'entreprises de liaison dans la molécule (à la fois π ou σ) ;
- iv- la nature et les charges de la surface métallique en mode d'adsorption comme l'énergie de liaison au substrat en acier ;
- v- capacité d'une couche à apparaître comme compacte ou réticulée, la fonctionnalité pour former un complexe avec l'atome comme un solide dans le réseau d'acier ;
- vi- la fonctionnalité pour former un complexe avec l'atome comme un solide dans le réseau d'acier ;

L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion organique est associée à la présence d'activités polaires avec des atomes S, O ou N à l'intérieur de la molécule, des composés hétérocycliques et

des électrons π , normalement des composants hydrophiles ou hydrophobes ionisables. La fonction polaire est généralement considérée comme le centre de réaction pour l'établissement de la procédure d'adsorption [6]. L'inhibiteur d'acide organique qui incorpore de l'oxygène, de l'azote et/ou du soufre est adsorbé sur le plancher d'acier et bloque les sites de corrosion. Bien que les inhibiteurs naturels les plus efficaces soient les composés à liaisons π , ils présentent une toxicité organique et des caractéristiques néfastes pour l'environnement [8]. Les composés contenant un atome d'azote peuvent être utilisés comme de bons inhibiteurs dans une large gamme. Ces composés peuvent s'attacher aux surfaces métalliques par transfert d'électrons et formation d'une liaison de coordination, ce qui entraîne un processus d'inhibition [9].

Des expériences de polarisation utilisant des composés organiques montrent que ces composés sont des inhibiteurs cathodiques [10]. La comparaison des efficacités d'inhibition des molécules organiques est variée et comprend, entre autres, la détermination de la perte de poids (gravimétrie), les mesures du potentiel en circuit ouvert, les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique, le calcul des paramètres cinétiques et la détermination des éléments dissous à l'aide des techniques de spectroscopie [11].

Le processus d'inhibition de l'acier au carbone a été remarqué de manière potentielle et statique par plusieurs chercheurs [12], cependant, la plupart des travaux se sont intéressés à l'étude du rôle, du type de groupes fonctionnels des inhibiteurs organiques et à la bonne inhibition de certaines molécules inorganiques en vue d'une protection complète.

L'acide citrique (acide 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylique) est l'un des inhibiteurs de corrosion les plus efficaces de l'aluminium en milieu alcalin [13]. L'efficacité de l'acide citrique dans le NaOH 5 M est de 99,4 % pour l'aluminium pur [14]. En outre, de nombreux inhibiteurs de corrosion organiques augmentent la vitesse de corrosion à de faibles concentrations d'inhibiteurs en raison de la formation de cellules galvaniques actives-passives, tandis que l'acide citrique offre toujours un effet d'inhibition positif et son efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs [15]. L'acide citrique est totalement non toxique et peut être obtenu à partir de sources naturelles renouvelables telles que les agrumes, l'ananas, le kiwi, la framboise, la fraise, le cassis et la groseille. Cependant, dans le cas de nombreux autres métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc ou l'étain, l'acide citrique provoque une corrosion accélérée [16].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés de mettre en évidence le comportement de l'acier au carbone C38 dans des solutions d'acide citrique exemptes et contenant les ions agressifs SO_4^{2-} et Cl^- en tant que formateurs de piqûres. Cette étude a également porté sur l'utilisation de Polyvinylpyrrolidone (PVP) comme inhibiteur de la corrosion.

I. Effet de la concentration d'acide citrique sur la vitesse de corrosion

La figure 1 indique l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier C38 obtenues par des mesures gravimétriques dans des solutions naturellement aérées d'acide citrique de concentrations variables à 25°C et à des temps d'immersion variables. Les résultats montrent qu'avec l'augmentation des concentrations d'acide citrique, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.

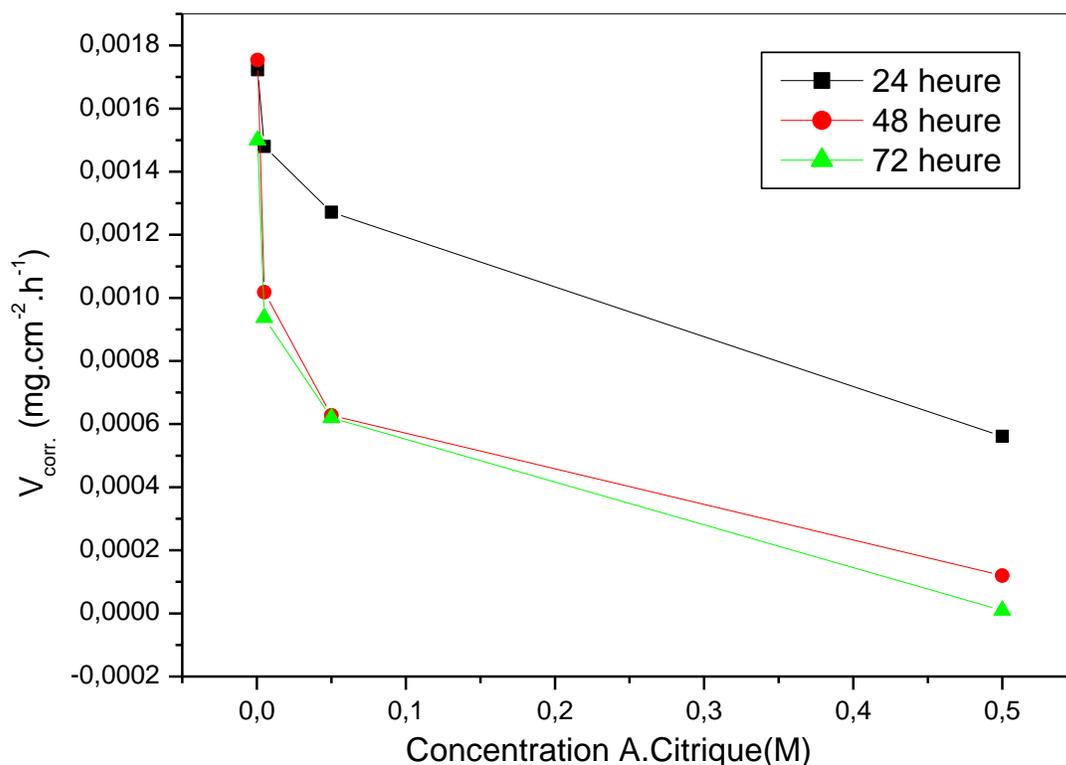


Figure.7 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier C38 dans des solutions naturellement aérées d'acide citrique de concentrations variables à 25°C et à des temps d'immersion variables

Cette performance pourrait facilement être élucidée sur la base de la formation d'un film d'oxyde passivant sur la surface de l'électrode d'acier [17].

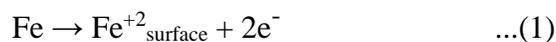
L'acide citrique est un agent chélateur multidenté qui forme des complexes stables avec des ions métalliques tels que Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} dans des solutions aqueuses [18]. Malgré l'importance perçue et les diverses recherches sur l'équilibre métal-citrate, les complexes de citrate de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont restés mal caractérisés. Ces incertitudes résultent de difficultés expérimentales considérables, telles que :

- (i) le nombre et la force des complexes formés,
- (ii) la tendance à former de nombreux complexes ternaires, $\text{Fe}_x\text{Cit}_y(\text{OH})_z$,
- (iii) l'hydrolyse importante du Fe^{2+} et du Fe^{3+} ,
- (iv) l'oxydation facile du Fe^{2+} par l'oxygène atmosphérique et
- (v) l'interaction relativement faible entre le Fe^{2+} et le citrate[19].

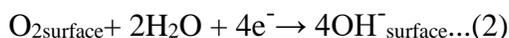
Field et al.[20] ont étudié les constantes de stabilité de différents complexes de Fe^{2+} et de citrate. Selon leur étude, les complexes $[\text{FeHCit}]^-$ et $[\text{FeCit}]^{2-}$ peuvent être formés avec des constantes de dissociation de $2,4 \times 10^{-9}$ et $1,58 \times 10^{-5}$ respectivement. Ces valeurs inférieures ont favorisé la formation de complexes de citrate avec le Fe^{2+} .

D'après les descriptions ci-dessus, nous pouvons maintenant envisager les processus dans le système étudié[21] :

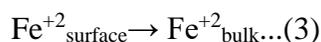
Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Les ions Fe^{2+} résultants diffusent de la surface du métal dans la masse de la solution,



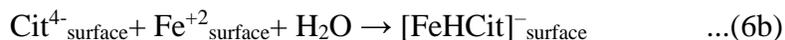
En outre, les ions citrate migrent de la masse de la solution vers la surface de l'électrode :



Une partie des ions citrate de surface est adsorbée sur la surface de l'acier :



En outre, certains d'entre eux forment des complexes avec les ions Fe^{2+} :



Les complexes produits devraient être tenus à l'écart de la surface ; cependant, leur mobilité est inférieure à celle des ions Fe^{2+} plus petits. Ce fait, ainsi que l'adsorption des ions citrate sur la surface du métal, peut diminuer la vitesse de corrosion de l'échantillon d'acier en présence d'acide citrique. Il est également évident que l'augmentation de la concentration renforce l'action inhibitrice, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la concentration de surface du citrate et, par la suite, à l'augmentation de son adsorption sur la surface du métal (éq. 5 et 6)[21].

II. Effet de l'addition des anions agressifs Cl^- et SO_4^{2-}

Les courbes des figures 7 et montrent les courbes de polarisation de l'acier C38 dans des solutions d'acide citrique 0,5M (solution blanc) et en présence de différentes concentrations de NaCl et de Na_2SO_4 . Ces courbes révèlent que l'ajout de concentrations plus élevées de NaCl et de Na_2SO_4 déplace les courbes de polarisation cathodique dans la direction noble et les courbes de polarisation anodique dans la direction la plus active.

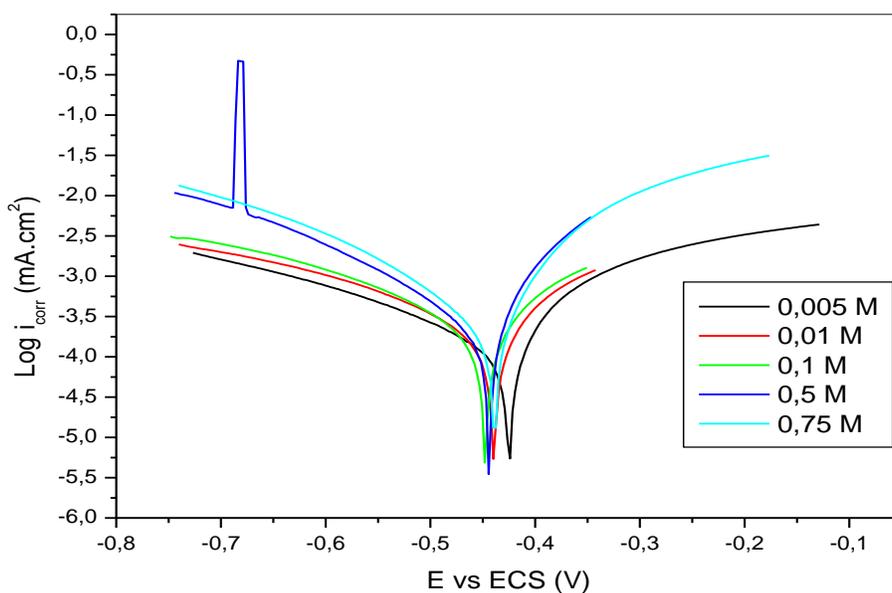


Figure. 8 Courbes de polarisation de l'acier C38 dans acide citrique 0,5M avec addition de NaCl à différentes concentrations à 30°C.

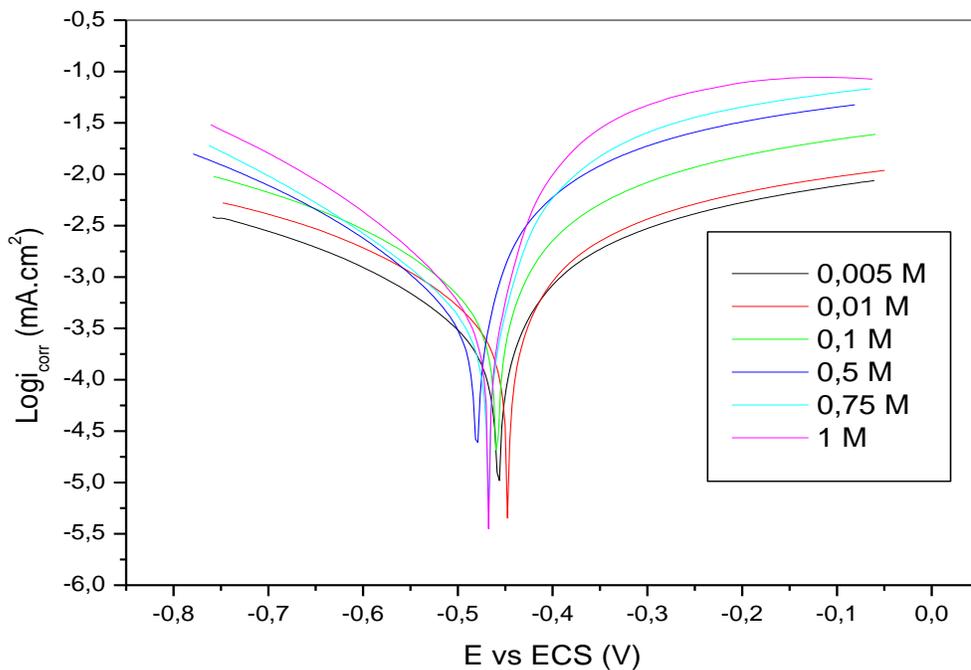


Figure.9 Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5M avec addition de Na₂SO₄ à différentes concentrations à 30°C.

On constate également que les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme de transfert de charge qu'on appelle également d'activation pure.

Les paramètres cinétiques i_{corr} , E_{corr} ainsi que les pentes de Tafel anodiques β_a et cathodiques β_c correspondantes sont indiqués dans le tableau 02 .

Tableau 2 Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M avec l'ajout de NaCl et Na_2SO_4 à différentes concentrations à 30°C.

Conc. (M)	E_{corr} (mV/ECS)		i_{corr} (mA.cm ⁻²)		β_c (mv/dec)		β_a (mv/dec)	
	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
5x10 ⁻³	-424	-457	0,1919	0,4896	107	320	293	185
10 ⁻²	-439	-447	0,2079	0,6970	121	339	224	206
0,1	-447	-458	0,2118	0,7455	116	309	194	165
0,5	-439	-480	0,2807	0,9736	293	249	142	109
0,75	-444	-467	0,2668	1,0490	66	204	160	72
1	-438	-467	0,5759	1,1140	96	190	208	66

L'inspection des données du tableau 2 révèle que la présence des ions SO₄⁻² et Cl⁻ a un effet marqué sur la pente de Tafel anodique, β_a , et la pente de Tafel cathodique, β_c , ce qui montre l'effet croissant des ions SO₄⁻² et Cl⁻ sur la réaction anodique et cathodique. Ainsi, la présence des ions SO₄⁻² et Cl⁻ augmente la facilité de la réaction anodique et cathodique simultanément [22].

L'effet des ions Cl⁻ et SO₄⁻² sur la destruction du film passif sur l'acier peut être expliqué par la présence d'ions Cl⁻ et SO₄⁻². La destruction du film passif sur l'acier peut être déduite sur la base d'un équilibre entre deux processus en compétition sur la surface du métal ; la stabilité du film passif par la formation de complexes et la dissolution du film par l'adsorption d'ions Cl⁻ et/ou SO₄⁻² sur la surface de l'électrode [23].

Un examen plus approfondi des données du tableau 1 révèle que l'agressivité de NaCl et Na₂SO₄ dépend de la concentration des deux espèces. Ainsi, pour une même concentration d'acide citrique, la densité de courant de corrosion rapportée dans le cas du SO₄⁻² est beaucoup plus élevée que celle rapportée en présence de la même concentration d'ions Cl⁻. Ces observations montrent que les ions SO₄⁻² sont plus agressifs que les ions Cl⁻ dans le processus de dégradation du film passif sur la surface de l'acier [24].

La dépendance des densités de courant de corrosion, I_{corr} , par rapport à la concentration des anions agressifs SO₄⁻² et Cl⁻, est illustrée dans la Fig. 8. Il est clair qu'avec l'augmentation de la concentration des anions agressifs, I_{corr} augmente et varie avec $\log C_{agg}$ selon :

$$\text{Log } I_{corr} = X + Y \log C_{agg} \quad (7)$$

Où X et Y sont des constantes. Les courbes de la figure 8 et 9 permettent de conclure qu'avec l'augmentation de la concentration des anions agressifs, les densités de courant de corrosion, i_{corr} , augmentent. On obtient approximativement des courbes en forme de S, ce qui prouve que le mécanisme de dissolution du film passif causé par ces anions est le même.

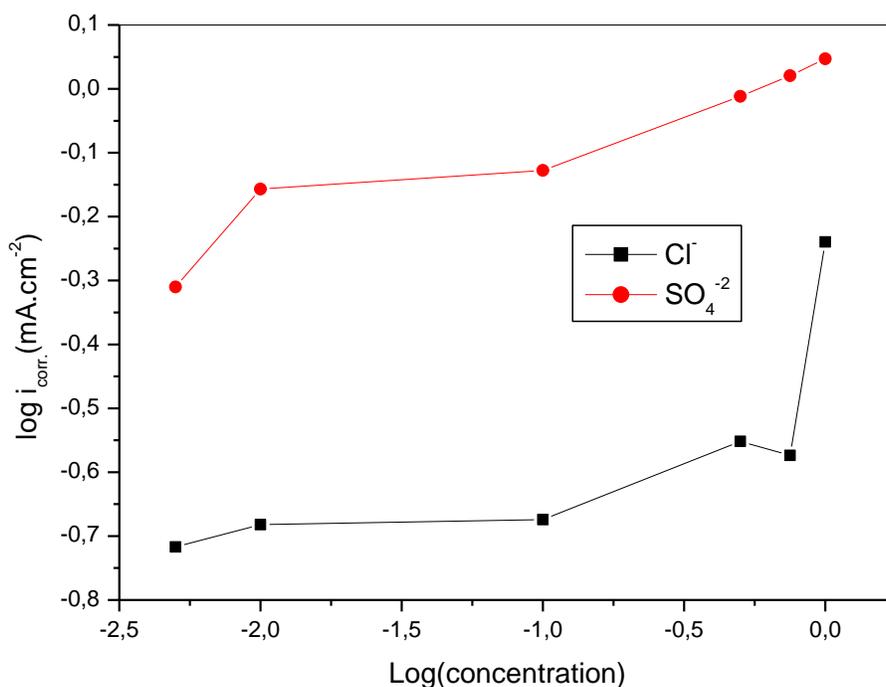


Figure 10 : Variation de la densité de courant de corrosion, $i_{\text{corr.}}$, de l'électrode en acier C38 avec la concentration molaire des anions agressifs dans une solution d'acide citrique 0,5 M.

III. Effet du Polyvinylpyrrolidone (PVP) comme inhibiteur de corrosion

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier C38 en milieu acide citrique 0,5 M + NaCl et/ou Na₂SO₄ 0.1M à 30°C, en absence et en présence du PVP à différentes concentrations, sont présentées dans les figures 11 et 12.

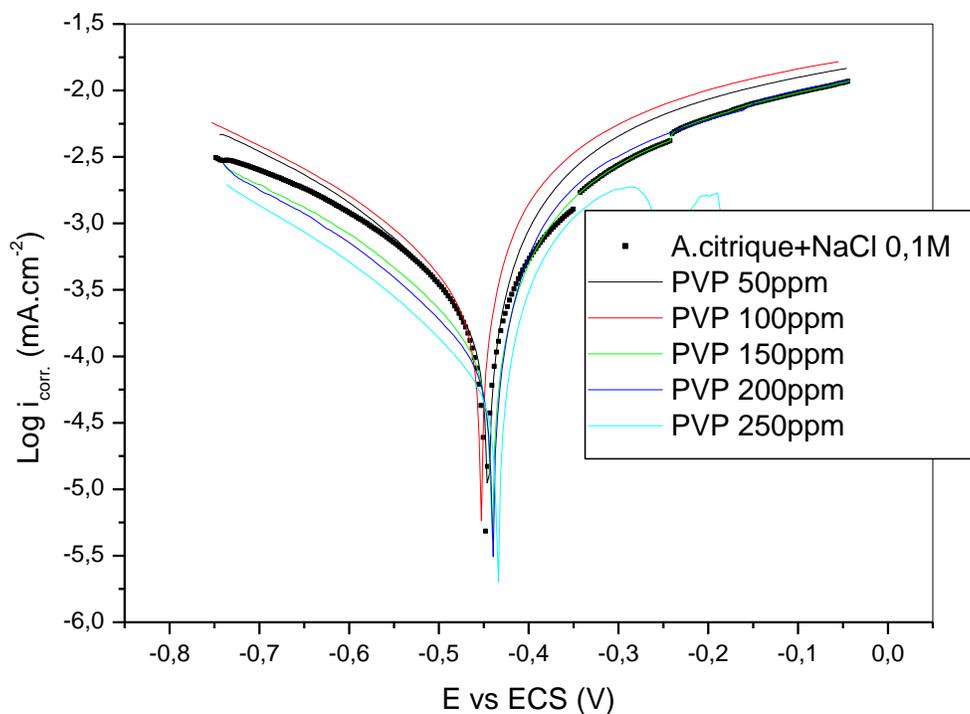


Figure 11 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ NaCl 0,1M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur PVP à des concentrations différentes.

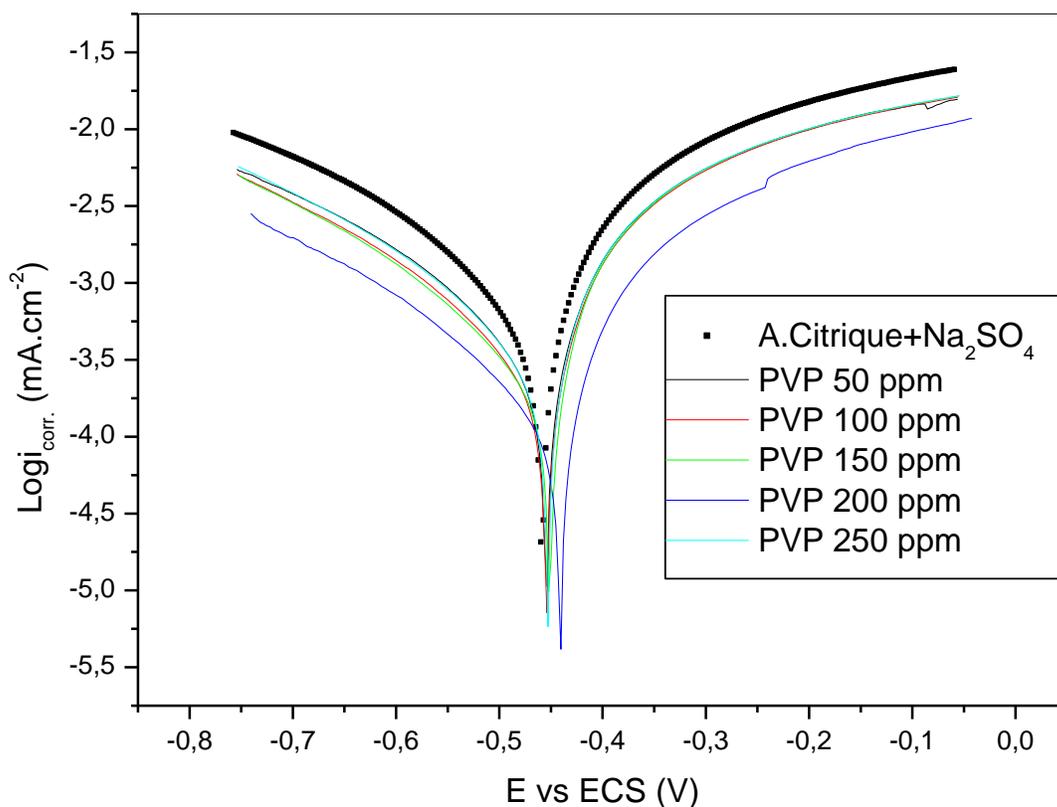
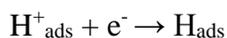


Figure 12 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ Na₂SO₄ 0,1M, obtenues à 30°C sans et avec addition de l'inhibiteur PVP à des concentrations différentes.

On constate que dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur provoque une diminution du courant partiel cathodique (surtout aux concentrations très élevées). La réaction cathodique est la réaction d'hydrogénation correspondant à la décharge des ions H⁺. Il est admis que cette réaction se fait en deux étapes [25]. La première est la réaction de Volmer :



La seconde étape est soit :

- La réaction de Tafel : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$

- La réaction d'Heyrovski : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

On constate également que les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme de transfert de charge qu'on appelle également d'activation pure. L'ajout de la PVP au milieu corrosif se traduit par une très légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c) (tableau 2). Ce résultat nous amène à dire que le mécanisme de réduction du H^+ ne change pas en présence de l'inhibiteur PVP[26].

Dans le domaine anodique, nous constatons que la présence du PVP est accompagnée par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique que le PVP a un effet à la fois cathodique et anodique. Donc, la PVP peut être classée comme un inhibiteur mixte en milieu corrosif étudié. On note même une stimulation de la réaction cathodique et anodique à partir des concentrations faible (50 et 100 ppm) du PVP dans le cas du système (acide citrique 0,5 M+ NaCl 0,1M).

Les résultats déduits à partir des figures 11 et 12 sont résumés dans le tableau 2. Ils nous permettent de faire les remarques suivantes :

Tableau 03: Grandeurs électrochimiques et taux d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans l'acide citrique 0,5 M+ NaCl et/ou Na_2SO_4 0,1M sans et avec addition de différentes concentrations en PVP à 30°C.

Conc. inhibiteur (M)	E_{corr} (mV/ECS)		i_{corr} (mA.cm ⁻²)		b_c (mv/dec)		b_a (mv/dec)		EI (%)	
	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
Blanc	-447	-447	0,2118	0,7455	116	339	194	206	---	---
50	-445	-454	0,4694	0,5281	292	277	127	121	---	29,16
100	-434	-454	0,4374	0,3646	255	247	108	99	----	51,09
150	-440	-454	0,2020	0,3615	279	255	61	93	4,62	51,50
200	-441	-441	0,1859	0,2408	244	283	88	111	12,22	67,69
250	-453	-453	0,0844	0,2120	212	285	94	124	60,15	71,56

Le tableau 03 montre qu'une augmentation de la concentration en inhibiteur conduit à une plus grande efficacité d'inhibition. Il ressort des résultats que les valeurs i_{corr} diminuent

considérablement en présence d'inhibiteur et que la diminution maximale coïncide avec la concentration optimale d'inhibiteur.

IV. Influence de la température

La température est l'un des facteurs pouvant 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. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion [27]. Elle peut également inverser l'action de plusieurs facteurs par exemple, une élévation de la température fait augmenter la vitesse de diffusion et uniformiser les surfaces, empêche l'apparition des zones cathodiques et anodiques bien distinctes.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur le comportement de l'acier C38 dans différentes solutions contenant de l'acide citrique à 0,5M en présence de NaCl et/ou Na₂SO₄ à 0,1M en présence et en absence également du PVP à une concentration de 150ppm. Nous avons réalisé, dans l'intervalle de température allant de 25 à 45°C, des mesures gravimétriques pendant 24h d'immersion. Les valeurs des vitesses de corrosion de différents systèmes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 Valeurs des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice duPVP en fonction de la température et des milieux corrosifs.

T(K)	Vitesse de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)					EI(%)	
	Système1	Système2	Système3	Système4	Système5		
298	0,00266	0,00239	0,00199	0,00087	0,00135	63	32
308	0,00515	0,00461	0,00654	0,00135	0,00236	70	63
313	0,00659	0,01211	0,00924	0,00185	0,00294	84	68
318	0,009199	0,0158	0,01845	0,002359	0,00495	85	73

Système1= Acide citrique 0,5M ; Système 2 = Acide citrique 0,5M + NaCl 0,1M

Système3 = Acide citrique 0,5M + Na₂SO₄ 0,1M ; Système 4 = Acide citrique 0,5M + NaCl 0,1M+150ppm PVP ; Système 5 = Acide citrique 0,5M + Na₂SO₄ 0,1M+150ppm PVP

En analysant ce tableau nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans l'intervalle de 25°C-45°C, ce qui oriente vers la nature chimique de l'adsorption.

La dépendance de la vitesse de corrosion (W) avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$W = K \exp(-E_a/RT)$$

où E_a est l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfait et K une constante.

La Figure 13 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette figure montre que la variation est sensiblement linéaire (les coefficients de régression linéaire varient de 0,97242 à 0,99898) pour les différents systèmes étudiés.

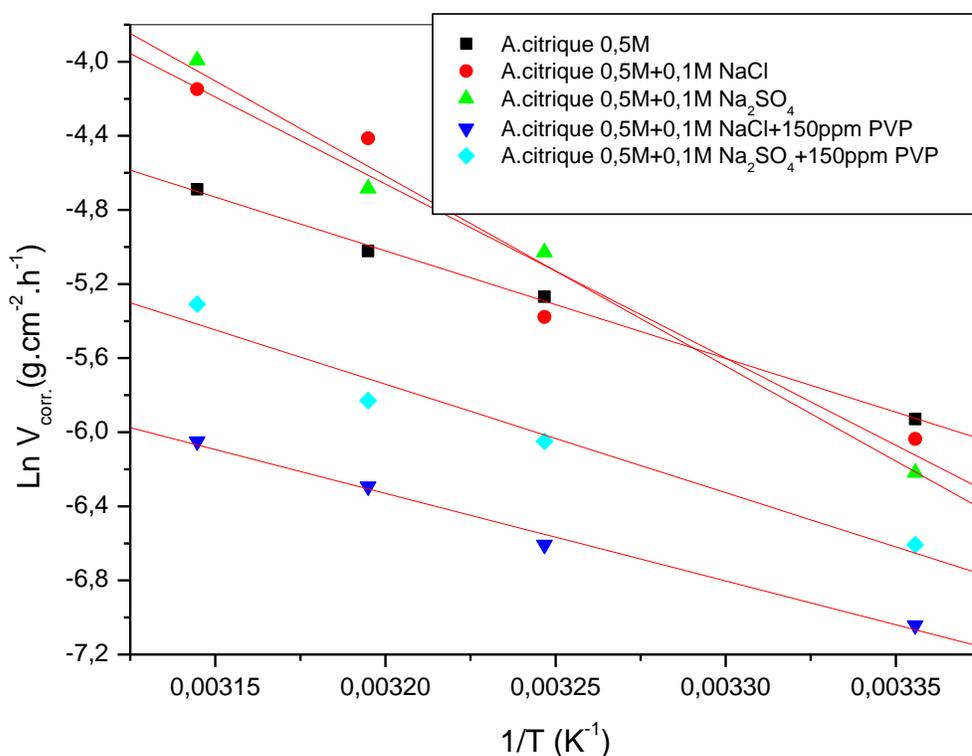


Figure 13 droites d'Arrhenius pour différents systèmes

Les valeurs des pentes des droites obtenues nous ont permis de calculer les différentes énergies d'activations apparentes E_a en utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhenius :

$$\log W = -\frac{E_a}{2,303.RT} + const$$

Les valeurs de E_a trouvées pour les systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau 4.

Systèmes (milieu corrosif)	Énergie d'activation (kJ/mol)
Système1= Acide citrique 0,5M	48,27
Système 2 = Acide citrique 0,5M + NaCl 0,1M	78,14
Système3=Acide citrique 0,5M + Na ₂ SO ₄ 0,1M	85,30
Système 4 = Acide citrique 0,5M + NaCl 0,1M+150ppm PVP	39,32
Système5=Acide citrique 0,5M + Na ₂ SO ₄ 0,1M+150ppm PVP	48,69

De ces valeurs on constate que la présence de l'inhibiteur cause une démunissions de l'énergie d'activation. Ce phénomène est rapporté comme étant une caractéristique d'un phénomène de chemisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Rappelons aussi que, Szauer, Brandt et foroulis [28,29] considèrent que la basse énergie d'activation du processus de corrosion en présence de l'inhibition en comparaison avec celle en son absence est attribuée à la chimisorption contrairement à l'adsorption physique qui est généralement accompagnée par une augmentation de E_a en présence des inhibiteurs.

Il est intéressant de noter dans ce contexte que Radovici [30] a classé les inhibiteurs, selon l'effet de la température, en trois groupes :

* Le premier groupe est formé à partir des inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de E_a dans ce cas est plus grande que celle relative à la solution d'acide exempte d'inhibiteur.

* Le deuxième groupe d'inhibiteurs est caractérisé par une efficacité inhibitrice indépendante de la variation de la température. L'énergie d'activation apparente ne change pas.

* Le troisième groupe d'inhibiteurs concerne ceux dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la température, Ici E_a du processus diminue en présence des inhibiteurs de ce type. Ceci témoigne, de l'existence d'un type d'adsorption spécifique des inhibiteurs.

Références

- [1] Thomas, J.G.N. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy ,**1981**, 453.
- [2]Doneelly, b.D.;Downie, T.C.; Grzeskowiak,C. R.; Hamburg H.R.; Short, D. J. CorrosionScience, **1997**, 38, 109.
- [3]Tadros, A.b.; Abdel-Naby, Y. J, ElectroanalyticalChemistry, **1988**, 224, 433.
- [4]Subramanyam, N.C.; Sheshadri, b.S.;Mayanna, S.M. J. Corrosion Science, **1993**,34, 563.
- [5]Aprael, S.; YaroAnees A.; KhadomRafal, K.;Wael. J. Alexandria Engineering, **2013**, 52(1), 129-135.
- [6] Gentil, V. Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro:ITC, **2003**.
- [7]SANYAL, b. Progress in OrganicCoatings,**1981**, 9, 165-236.
- [8] Mahmoud El-Haddad, N. J. InternationalJournal of Biological Macromolecules,**2013**, 55, 142-149.
- [9] Thomas, J.G.M., Proc. Symp. On Teddington,Februray, National Physicallaboratory.**1979**
- [10]Zor, S. J. Turk Chem., **2002**, 26, 403- 408.
- [11]Khalafalla, S.E.;ShamsEl-Din, A.M.;Marci, S. A. Rec. Trav. Chim. (fromchemical abstract),**1959**, 78, 513-518.
- [12] Saleh, Jalal M.; Al-Saadie, Kh. A. S.;Hikmat,N. A. Iraqi.J. Sci.,**1995**, 36 (3), 803-824.
- [13] B. Müller, Citricacid as corrosion inhibitor for aluminium pigment, Corros. Sci. 46 (2004) 159e167
- [14] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, The aluminumchemistry and corrosion in alkaline solutions, J. Nucl. Mater. 384 (2009) 175e189
- [15] A.A. Al-Suhybani, Y.H. Sultan, W.A. Hamid, Corrosion of aluminium in alkaline solutions, Mater. Werkst. 22 (1991) 301e307
- [16]M.Zerfaoui, H. Oudda, B. Hammouti, S. Kertit, M. Benkaddour, Inhibition of corrosion of iron in citricacid media by aminoacids, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 134e138,
- [17] Abd El-Haleem, S.M.; Diab, A.; AzaaAbd El-Megeed; Elgharabawy, M.IJMTER,**2015**,2(8), 188.
- [18] A. J. C.J. Dodge, Influence of Complex Structure on the biodegradation of Iron-Citrate Complexes, Applied and environmental microbiology,**1993**., 59, 109-113.,in English
- [19] Francis, l.;Königsberger, E.; Königsberger,P.M.; May, G.T. Hefter, J. Inorg. Biochem.,**2000**,78, 175-184.
- [20] Hastings, A.b.;Mclean, F.C.; Eichelberger,l.; lowell Hall J.; Da Costa, E. J. Biol. Chem.,**1934**,107, 351- 370.
- [21] Ashassi-Sorkhabi, H.;Asghar i ,E.;Mohammadi,M.,J. Materials Engineeringand Performance, **2014**, 23 (8), August.
- [22] Ramasubramanian, M.;Haran, b. S.; Popova, S.; Popov, b. N. ; Petrou, b. N. J. Material in Civil Engineering, **2001**, 13 (1), 10-17.
- [23] Saremi, M.;Mahallai, E. J. Cement andConcreteResearch, **2002**, 32, 1915.
- [24] Abd El Kader, J.M.; El Warraky, A.A.; Abd ElAziz, A.M. *J.Br. Corros...*, **1998**,33, 139-144.

- [25] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76, (1988) 36.
- [26] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros.Sci.*, 22, (1982) 611.
- [27] J.Crousier, C. Antonoine, Y. Massiani et J.P.Crousier, *Materials Chemistry*, 7(1982)587.
- [28] T.Szauer, A.Brandt, *Electrochim. Acta.*, 26(1981)1209.
- [29] Z.A.Foroulis, *Proceeding of 7th European Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1990,p144.
- [30] O.Radovici, *Proceeding of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 1965, p178.

Conclusion

Conclusion

Les différents facteurs affectant le comportement de l'acier au carbone C38 dans des solutions d'acide citrique en utilisant des mesures gravimétriques et des mesures de polarisation (les tracés des courbes de polarisations) ont été étudiés. Ces facteurs étaient les concentrations d'acide citrique, la température, l'ajout de NaCl et de Na₂SO₄ et l'ajout de certains composés organiques.

Les conclusions suivantes ont pu être tirées :

- Les résultats montrent qu'avec l'augmentation des concentrations d'acide citrique, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette performance pourrait être élucidée sur la base de la formation d'un film d'oxyde passivant sur la surface de l'électrode d'acier.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique révèlent que l'ajout de concentrations plus élevées de NaCl et de Na₂SO₄ déplace les courbes de polarisation cathodique dans la direction noble et les courbes de polarisation anodique dans la direction la plus active, et que l'agressivité de NaCl et Na₂SO₄ dépend de la concentration des deux espèces.
- L'ajout du PVP à des concentrations croissantes conduit à une plus grande efficacité d'inhibition. Il ressort des résultats que les valeurs i_{corr} diminuent considérablement en présence de l'inhibiteur et que la diminution maximale coïncide avec la concentration optimale de l'inhibiteur.
- L'augmentation de la température montre que ce paramètre peut contrôler l'effet d'inhibition. L'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la température dans l'intervalle de 25°C-45°C, ce qui oriente vers la nature chimique de l'adsorption.
- On compare les valeurs des énergies d'activation des différents systèmes étudiés. On peut conclure que la présence de l'inhibiteur cause une diminution de l'énergie d'activation. Ce phénomène est rapporté comme étant une caractéristique d'un phénomène de chemisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.
- Notamment, il est souhaitable que ce travail soit complété par des mesures d'impédance électrochimique, par une caractérisation de surface et par un calcul théorique pour mieux élucider le mode d'action de l'inhibiteur étudié.

المخلص

الصلب في المحاليل الحمضية بواسطة تقنية الاستقطاب الثابت لجالفانو. تم فحص عواقب تركيزات الحمض ودرجة حرارة المحلول. لقد وجد أن التركيز العالي لحمض الستريك أو انخفاض درجة حرارة المحلول يعزز عملية التخميل. تنخفض قيم الرموز مع تركيزات أعلى من محاليل حمض الستريك وانخفاض درجة حرارة المحلول. كما تمت دراسة إضافة تركيزات متزايدة من الأنيونات العدوانية مثل SO_4^- و Cl^- تؤدي الزيادة في تركيزات هذه الأنيونات إلى تدمير الفيلم السلبي بسبب الزيادة في كثافة تيار التآكل، الرمز، وبالتالي إزاحة إمكانات التآكل، E_{corr} ، إلى المزيد من الإمكانات السلبية. تم إجراء اختبارات لمنع عملية التآكل من خلال تضمين بعض المركبات العضوية مثل اليوريا وبولي فينيل بيروليدون حماية الأصناف النباتية. **الكلمات الرئيسية:** الصلب، حمض الستريك، التخميل،

Résumé

Le comportement chimique de l'électrode d'acier dans les solutions acides a été étudié par la technique de polarisation statique de Galvano. Les conséquences des concentrations d'acide et de la température de la solution ont été examinées. Il a été constaté qu'une plus grande concentration d'acide citrique ou une réduction de la température de la solution favorisent le processus de passivation. Les valeurs d'icor diminuent avec de plus grandes concentrations de solutions d'acide citrique et la réduction de la température de la solution. L'ajout de concentrations croissantes d'anions agressifs tels que Cl^- et SO_4^- a également été étudié. L'augmentation des concentrations de ces anions entraîne la destruction du film passif en raison de l'augmentation de la densité du courant de corrosion, icor, et donc du déplacement du potentiel de corrosion, E_{corr} , vers des potentiels plus négatifs. Des essais ont été réalisés pour inhiber le processus de corrosion en incluant quelques composés organiques tels que l'urée, la Polyvinylpyrrolidone pvp. **Mots clés :** Acier, Acide citrique, Passivation,

Abstract

The chemical behavior of the steel electrode in acid solutions was studied by Galvano's static polarization technique. The consequences of acid concentrations and the temperature of the solution were examined. It has been found that a higher concentration of citric acid or a reduction in the temperature of the solution promotes the passivation process. Icon values decrease with higher concentrations of citric acid solutions and the reduction in the temperature of the solution. The addition of increasing concentrations of aggressive anions such as Cl^- and SO_4^- was also studied. The increase in the concentrations of these anions leads to the destruction of the passive film due to the increase in the density of the corrosion current, icor, and therefore the displacement of the corrosion potential, E_{corr} , to more negative potentials. Tests have been carried out to inhibit the corrosion process by including some organic compounds such as urea, Polyvinylpyrrolidone pvp. **Key words:** Steel, Citric acid, Passivation