

Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques
Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé (RNES)

THÈSE

Présentée par

Hanane BOUBEKRAOUI

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie - Physique

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M par des composés organiques de type indazoles et par des extraits naturels de variétés de dattes et de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge*

Soutenue le 26/06/2021 devant la commission d'examen composée de :

Président	: Pr. El Mostapha RAKIB	PES	FST-Béni Mellal
Rapporteurs	: Pr. Rachid TOUIR	PH	CRMEF- Kenitra
	Pr. Abdelkader ZARROUK	PH	FS - Rabat
Examineurs	: Pr. Khalid BENBOUYA	PH	EST - Salé
	Pr. Mohamed BERKANI	PES	FST - Béni Mellal
	Pr. Mustapha BOULGHALLAT	PES	FST - Béni Mellal
Co-Directeur	: Pr. Abdelouahed ALAOUI MEDAGHRI	PES	FST - Béni Mellal
Directeur de thèse	: Pr. Issam FORSAL	PH	EST - Béni Mellal

***A ma famille et à tous ceux
qui me sont chers***

Remerciements

Ce travail a été effectué dans deux laboratoires, premièrement on a commencé dans Laboratoire de Chimie Organique et Analytique (LCOA) à la Faculté des Sciences et Techniques Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, puis Laboratoire de l'Ingénierie et Technologie Appliquées (LITA) à l'Ecole Supérieure de Technologie Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane.

En premier lieu, je souhaiterais remercier mon directeur de thèse le Professeur Issam FORSAL qui m'a guidé tout au long de mes recherches. Ses précieux conseils m'ont éclairée durant ces années de thèse. Je le remercie sincèrement pour son soutien et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche.

Un immense merci également à mon co-directeur de thèse, Professeur Abdelouahed MEDAGHRI ALAOUI, pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses précieux conseils qui m'a également beaucoup apporté pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur El Mostapha RAKIB pour m'avoir accueillie avec un très grand enthousiasme au sein de l'équipe du Laboratoire de Chimie Organique et Analytique (LCOA) de la Faculté des Sciences et Technique de Beni Mellal, et pour avoir accepté de lire et juger cette thèse.

Ma gratitude s'adresse à Monsieur Said MELLIANI, doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal et directeur de CED « Sciences et Techniques » Faculté des Sciences et Techniques.

Je remercie Monsieur Rachid TOUIR, Professeur à CRMEF de Kenitra, et Monsieur Abdelkader ZARROUK, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je les remercie d'avoir consacré une partie de leur temps à la lecture approfondie du manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Khalid BENBOUYA, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examineur.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur Mohamed BERKANI et Monsieur Mustapha BOULGHALLAT Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à tous les enseignants de la Faculté des Sciences et Techniques, en particulier, au Professeur Abderrafia HAFID, au Professeur Mohammed CHIGR...

Je suis extrêmement reconnaissant à ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé à tout moment.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à tous mes collègues du Centre de Recherche de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal et particulièrement l'équipe du laboratoire de chimie organique et analytique et à aux personnes qui m'ont soutenue et aidée durant les années consacrées à la réalisation de ce travail.

Merci

Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M par les composés indazoles et par des substances naturelles en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux mesures électrochimiques stationnaires et transitoires. Ces études sont complétées par d'autres méthodes de caractérisation de surface, telle la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les composés indazoles possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et nous avons enregistré des efficacités 80, 79, 78 et 91 % respectivement pour les composés indazoles 51K2, R₁, R₂, et R₃ à partir des concentrations de l'inhibiteur de 10⁻² M. Le tracé des courbes de polarisation montre que le composé 51K2 est de type mixte avec prédominance cathodique, tandis que les composés R₁, R₂, et R₃ sont des inhibiteurs de type mixte. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus présentent une seule boucle capacitive qu'après modélisation est attribuée aux processus de transfert de charge. L'examen de l'effet de la température pour les composés R₁, R₂, et R₃ a permis déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques liées aux processus de corrosion et d'inhibition. L'adsorption des composés d'indazoles testés à la surface de l'acier se fait selon le modèle de Langumir et les analyses de surface au microscope à force atomique (AFM) ont confirmé la formation des couches protectrices sur l'acier pour les composés R₁, R₂, et R₃.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée aux substances naturelles, l'addition des extraits de dattes, et de l'huile essentielle de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge* (LAV), inhibent efficacement la corrosion de l'acier avec des efficacités 91% et 84% successivement pour la concentration de 1 % en volume des extraits de dattes et de LAV. L'analyse des courbes de polarisation montre que ces extraits naturels sont des inhibiteurs de type mixte avec prédominance cathodique. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimiques ont permis de confirmer les résultats ainsi obtenus et de proposer un circuit électrique équivalent au processus d'inhibition. Les analyses de surface au microscope électronique à balayage (MEB) ont confirmé la formation des couches protectrices sur l'acier dans les conditions d'inhibition pour les deux extraits étudiés.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, acier au carbone, Indazole, dattes, *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge*.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Partie 1.....	3
Synthèse bibliographique.....	3
Introduction.....	4
Chapitre I:	5
Généralités sur la corrosion	5
1 Généralités sur la corrosion	6
1.1 Définition.....	6
1.2 Aspect économique de la corrosion.....	6
1.3 Mécanisme de corrosion.....	7
1.4 Facteurs de corrosion.....	9
1.5 Les différents modes de corrosion	9
1.6 Morphologies de la corrosion	10
1.6.1 Corrosion généralisée ou uniforme	11
1.6.2 Corrosion localisée	11
1.6.2.1 Corrosion par piqûres	13
1.6.2.2 Corrosion par crevasse	14
1.6.2.3 Corrosion galvanique	14
1.6.2.4 Corrosion sélective	15
1.6.2.5 La corrosion sous contrainte.	15
1.6.2.6 La fatigue-corrosion.	16
1.6.2.7 Fragilisation par l'hydrogène	17
1.7 Diagramme de POURBAIX	10
2 La corrosion des aciers au carbone.	18
3 Protection et lutte contre la corrosion.....	21
3.1 Applications de revêtements.....	21
3.2 Emploi d'alliage passivable	21
3.3 Protection par inhibition	21
Chapitre II :.....	22
Les inhibiteurs de corrosion.....	22
1 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	23
1.1 Définition	23

1.2	Propriétés des inhibiteurs.....	23
1.3	Utilisations industrielles courantes.....	24
1.4	Classification des inhibiteurs	24
1.4.1	Classement selon le domaine d'application.....	25
1.4.2	Classement selon la nature de la molécule inhibitrice	25
1.4.2.1	Les inhibiteurs organiques	10
1.4.2.2	Les inhibiteurs minéraux.....	26
1.4.2.3	Les inhibiteurs écologiques	26
1.4.3	Classement selon les réactions électrochimiques partielles.....	26
1.4.3.1	Les inhibiteurs anodiques.....	28
1.4.3.2	Les inhibiteurs cathodiques.....	28
1.4.3.3	Les inhibiteurs mixtes	28
1.4.4	Classification par mécanisme réactionnel	29
1.4.4.1	Inhibition par passivation.....	29
1.4.4.2	Inhibition par précipitation	29
1.4.4.3	Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	30
1.4.4.4	Inhibition par adsorption	30
1.4.4.4.1	Adsorption physique ou physisorption.....	31
1.4.4.4.2	L'adsorption chimique ou chimisorption	10
1.5	Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	32
1.5.1	Isotherme Langmuir	32
1.5.2	Isotherme Temkin	33
1.5.3	Isotherme Frumkin	33
1.5.4	Isotherme Freundlich.....	34
1.6	Effet de la température	34
2	Des composés hétérocycliques de synthèse utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	36
3	L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles	41
	Chapitre III :	44
	Techniques d'étude et conditions Expérimentales	44
1	Matériau et électrolyte.....	45
1.1	Matériau	45
1.2	Electrolyte.....	45

2	Techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion.....	46
2.1	Méthodes gravimétriques.....	46
2.2	Méthodes électrochimiques	46
2.2.1	Appareillage	46
2.2.2	Mesures électrochimiques stationnaires	47
1.2.2.1	Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	47
1.2.2.2	Courbes de polarisation.....	48
2.2.3	Mesures électrochimiques transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique).....	51
2.3	Techniques d'analyse de surface.....	55
2.3.1	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
2.3.2	La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM)	55
	Conclusion	57
	Références bibliographiques.....	58
	Partie 2:	66
	Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M par les Indazoles	66
	Introduction.....	67
	Chapitre I :	68
	Propriétés anticorrosives du composé Nitroindazole-acrylonitrile pour l'inhibition de corrosion de l'acier de carbone dans HCl 1M	68
1	Inhibiteur utilisé	69
2	Etude gravimétrique	69
3	Etudes électrochimiques	71
3.1	Les courbes de polarisation potentiodynamique (PDP)	71
3.2	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	73
4	Comparaison des efficacités	75
5	Isothermes d'adsorption	76
	Chapitre II:	79
	Composés hybrides: Indazole-pyrrole et Indazole-pyrones comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans un milieu acide chlorhydrique	79
1	Synthèse des inhibiteurs	80
2	Effet de la concentration des molécules indazole	81
2.1	Courbes de polarisation	81

2.2	Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	84
3	Effet du temps d'immersion	87
4	Effet de la température	90
5	Etude thermodynamique.....	92
6	Isothermes d'adsorption	96
7	Analyse de surface par microscope à force atomique (AFM)	101
	Conclusion	103
	Références bibliographiques.....	105
	Partie 3.....	111
	Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par des substances naturelles en milieu HCl 1M	111
	Introduction.....	112
	Chapitre I:	113
	Extraits de dattes comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M.....	113
1	Préparation de l'extrait des dattes	114
2	Études électrochimiques	114
2.1	Courbes de polarisation	114
2.2	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	117
3	Analyse de la surface.....	119
	Chapitre II:.....	122
	Huile essentielle de Lavandula intermedia Walberton's Silver Edge : inhibiteur vert de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M.....	122
1	Présentation de la matière végétale	123
1.1	Botanique	123
1.2	Hydrodistillation	124
2	Etude électrochimique	124
2.1	Courbes de polarisation	124
2.2	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	126
3	Effet du temps d'immersion	128
4	Analyse de surface	131
	Conclusion	135
	Références bibliographiques.....	136
	Conclusion générale.....	142

Liste des figures

<u>Figure 1.1</u> : Mécanisme de corrosion des aciers en présence de chlorure	8
<u>Figure 1.2</u> : Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal	12
<u>Figure 1.3</u> : Les différentes formes de la corrosion localisée	12
<u>Figure 1.4</u> : Corrosion par piqûres d'un alliage d'aluminium (avant et après décapage)	13
<u>Figure 1.5</u> : schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable 316L immergé en eau de mer artificielle à 333K	14
<u>Figure 1.6</u> : Conditions requises à la corrosion galvanique.....	15
<u>Figure 1.7</u> : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope	16
<u>Figure 1.8</u> : Défaillance par la fatigue- corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression	16
<u>Figure 1.9</u> : Diagramme de Pourbaix à 25°C	18
<u>Figure 1.10</u> : Diagramme de phase fer-carbone.....	19
<u>Figure 1.11</u> : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	24
<u>Figure 1.12</u> : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le un milieu acide	27
<u>Figure 1.13</u> : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion cathodique, anodique ou mixte [45].	29
<u>Figure 1.14</u> : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	30
<u>Figure 1.15</u> : Représentation de l'appareillage électrochimique	47
<u>Figure 1.16</u> : Evolution du potentiel en fonction de temps d'immersion	48
<u>Figure 1.17</u> : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel	50
<u>Figure 1.18</u> : Déphasage(α) observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.....	52
<u>Figure 1.19</u> : Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.....	53
<u>Figure 1.20</u> : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	53
<u>Figure 1.21</u> : Diagramme de Nyquiste	54
<u>Figure 2.1</u> : Réaction synthétique du composé 51K2.	69
<u>Figure 2.2</u> : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M avec différentes concentrations de 51K2	72
<u>Figure 2.3</u> : Spectres d'impédance de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du 51K2 ...	74
<u>Figure 2.4</u> : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte en présence de 51K2 ...	75
<u>Figure 2.5</u> : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir du courbe de polarisation (PDP) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (IES) et la gravimétrie pour Le composé 51K2 étudié.....	76

<u>Figure 2.6</u> : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence du composé 51K2 (obtenues à partir de la Gravimétrie) à 289K	78
<u>Figure 2.7</u> : synthèse de N-alkyle-6-nitroindazole	80
<u>Figure 2.8</u> : Structures des composés R1, R2 et R3	81
<u>Figure 2.9</u> : Potentiodynamique courbes de polarisation de l'acier doux dans la solution 1 M HCl en l'absence et la présence de différentes concentrations de R1, R2 et R3 à 298 K	82
<u>Figure 2.10</u> : Diagrammes de Nyquist d'acier au carbone en HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de R1 (a), R2 (b) et R3 (c) à 298 K	84
<u>Figure 2.11</u> : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte HCl 1M et en présence des composés R1, R2 et R3	85
<u>Figure 2.12</u> : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M (+ 10 ⁻² de R1 (R1) ; + 10 ⁻² de R2 (R2) et +10 ⁻² de R3 (R3))	87
<u>Figure 2.13</u> : Variation de l'efficacité d'inhibition avec le temps d'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M à 289K (mesures de spectroscopie électrochimique d'impédance)	89
<u>Figure 2.14</u> : Effet de la température sur les réponses cathodiques et anodiques pour l'acier au carbone dans HCl 1M, et en présence de 10 ⁻² de R1, R2 et R3	90
<u>Figure 2.15</u> : Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone pour HCl 1M (blanc) et pour la concentration 10 ⁻² des composés R1, R2 et R3	93
<u>Figure 2.16</u> : Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone pour HCl 1M (blanc) et pour la concentration 10 ⁻² des composés R1, R2 et R3	95
<u>Figure 2.17</u> : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R1 à 298K	98
<u>Figure 2.18</u> : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R2 à 298K	99
<u>Figure 2.19</u> : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R3 à 298K	100
<u>Figure 2.20</u> : Images AFM de la surface d'acier au carbone à 289K: (a) nue sans immersion dans les solutions de test; (b) après 24 h d'immersion dans 1 M HCl sans inhibiteur; (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M +10 ⁻² R1; (d) après 24 h d'immersion dans HCl 1M +10 ⁻² R2; (e) après 24 h d'immersion dans HCl 1M + 10 ⁻² R3	101
<u>Figure 3.1</u> : Courbes de polarisation de l'acier au carbone en HCl 1M contenant diverses concentrations de Kha, Td, La et le mélange de trois variétés de dattes à 298 K	115
<u>Figure 3.2</u> : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de Kha, La, Td, et le mélange d'extrait des dattes	117
<u>Figure 3.3</u> : Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extraits de dattes	119
<u>Figure 3.4</u> : Analyse MEB de l'acier au carbone avant et après 24h d'immersion dans 1 M HCl en absence et en présence de 1% de différents extraits de dattes	120
<u>Figure 3.5</u> : La plante Lavandula intermedia Walberton's Silver Edge (LAV)	123

<u>Figure 3.6</u> : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et la présence de différentes concentrations de LAV	125
<u>Figure 3.7</u> : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de LAV	127
<u>Figure 3.8</u> : Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extrait de LAV.	128
<u>Figure 3.9</u> : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M contenant 1% en LAV en fonction du temps d'immersion	130
<u>Figure 3.10</u> : Variation de la résistance de transfert de charges (R_t) en fonction du temps d'immersion .	130
<u>Figure 3.11</u> : Variation de l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ pour une concentration de 1% en LAV en fonction du temps d'immersion	131
<u>Figure 3.12</u> : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier, (A) avant immersion et (B) après 24 h d'immersion à 298K dans HCl 1M	132
<u>Figure 3.13</u> : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier, après 24 h d'immersion à 298 K dans HCl + 1% d'extrait de LAV	Error! Bookmark not defined. 132
<u>Figure 3.14</u> : Spectres EDX de la surface de l'acier au carbone (A) avant immersion et (B) après immersion dans HCl 1M à 298 K (C) en présence de 1% en extrait de LAV	133

Liste des tableaux

<u>Tableau 1.1</u> : Principaux facteurs de corrosion.	9
<u>Tableau 1.2</u> : Les inhibiteurs verts de la corrosion de l'acier en milieu HCl	43
<u>Tableau 1.3</u> : Composition de l'acier au carbone étudié	45
<u>Tableau 2.1</u> : Paramètres gravimétriques de l'acier au carbone en HCl 1M à 289K en absence et en présence de différentes concentrations de 51K2 après 24 h d'immersion	71
<u>Tableau 2.2</u> : Paramètres de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence et en absence de 51K2	72
<u>Tableau 2.3</u> : Paramètres d'impédance obtenus pour l'acier au carbone en solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de 51K2	74
<u>Tableau 2.4</u> : Paramètres de polarisation et efficacité d'inhibition correspondante pour l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de R1, R2 et R3 à 298 K	83
<u>Tableau 2.5</u> : Paramètres de l'IES pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de R ₁ , R ₂ and R ₃ à 298K	86
<u>Tableau 2.6</u> : Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimiques de l'acier au carbone en présence de 10 ⁻² M d'inhibiteurs étudiés	Error! Bookmark not defined. 88
<u>Tableau 2.7</u> : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'électrode d'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec présence des composés R ₁ , R ₂ et R ₃	91
<u>Tableau 2.8</u> : Paramètres thermodynamiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et en présence de 10 ⁻² de R ₁ , R ₂ et R ₃	95
<u>Tableau 3.1</u> : Paramètres de polarisation pour l'acier au carbone en 1 M HCl en présence et absence d'extrait de dattes (Kha, La, Td) et le mélange à 298 K	116
<u>Tableau 3.2</u> : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations d'extrait de dattes (Kha, La, Td) et le mélange.	118
<u>Tableau 3.3</u> : Paramètres de polarisation de l'acier au carbone en 1 M HCl en l'absence et présence de différentes concentrations de LAV	125
<u>Tableau 3.4</u> : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en LAV	127
<u>Tableau 3.5</u> : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier au carbone immergé dans 1 M HCl 1M avec et sans 1% de LAV à différents temps d'immersion.....	131
<u>Tableau 3.6</u> : Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence de 1% d'extrait de LAV	133

Liste des symboles et abréviations

E_0 : Potentiel de charge nulle.	W' : Valeur de perte de masse de l'acier avec l'ajout de l'inhibiteur.
C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.	t : Le temps d'immersion.
θ : Taux de recouvrement de surface.	E : Potentiel global.
K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.	E_{corr} : Potentiel de corrosion.
V_{des} : Vitesse de désorption.	i : Densité du courant global.
K_{des} : Constante d'équilibre de désorption.	i_{corr} : densité du courant de corrosion.
b : Coefficient d'adsorption.	i_a : Densité du courant partiel anodique.
a : Constante d'interaction entre les particules adsorbé.	i_c : Densité du courant partiel cathodique.
E_a : l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur.	b_a : Valeur de pente anodique.
E_a° : l'énergie d'activation en absence d'inhibiteur.	b_c : Valeur de pente cathodique.
A : un facteur pré-exponentiel.	F : La constante de Faraday.
N : le nombre d'Avogadro.	T : La température.
h : la constante de Planck.	I' : Le courant corrigé de la diffusion.
R : la constante des gaz parfait.	IL : Le courant limite de diffusion.
S : La surface totale de l'acier en cm^2	ZI : L'inductance d'impédance.
ΔG_{ads} : L'énergie libre d'adsorption standard (kJ/mol)	$Z(w)$: L'impédance
ΔH_a : l'enthalpie.	$ Z $: Le module de l'impédance
ΔS_a : l'entropie.	Z_r : La partie réelle de l'impédance
$w\%$: Composition en pourcentage massique.	Z_j : La partie imaginaire de l'impédance
CR : Taux de corrosion.	IE : Efficacité d'inhibition
W : Valeur de perte de masse de l'acier sans l'ajout de l'inhibiteur.	R_t : Résistance de transfert de charge
α : le coefficient de transfert de charge.	C_{dl} : Capacité de double couche
ω : La pulsation angulaire	Q_{dl} : paramètre caractéristique du CPE de la double couche.
η_a : surtension anodique	j : Le nombre imaginaire
η_c : surtension cathodique	f : la fréquence angulaire
	φ : Le déphasage

Abréviations

ISO : Organisation internationale de normalisation.

PVC : Polychlorure de Vinyle

pH : potentiel d'hydrogène

CSC : corrosion sous contrainte.

OCP: potentiel en circuit ouvert.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

ECS : électrode au calomel saturé.

CEE : Circuit électrique équivalent.

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance.

THF : Tétrahydrofurane.

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique.

PDP : Les courbes de polarisation potentiodynamique.

MEB : microscopie électronique à balayage.

XPS : spectroscopie de photoélectrons X.

AFM : La Microscopie à Force Atomique.

Introduction générale

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autres part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle.

Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide (donc du type de la base conjuguée), de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Dans cette étude, nous examinons l'action de l'ajout d'inhibiteurs organiques et naturels sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et également à haute température, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxiques possible.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de nouveaux composés organiques synthétisés (indazole) et des substances naturelles (extrait de dattes et de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge*) vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en solution acide chlorhydrique 1M. Cette étude a été menée par couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires et transitoires.

Cette thèse comporte trois parties :

Dans la première partie, nous avons présenté une synthèse bibliographique relative aux phénomènes de corrosion, des généralités sur les inhibiteurs, et une description de matériaux et de méthodes expérimentales.

L'effet de l'inhibition du (3Z)-3-(1-(2-méthyl-2H-indazol-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R1), (3Z)-3-(1-(2-allyl-2H-indazole-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R2), 2-éthyl-6-(2,5-diméthyl-1H-pyrrol-1-yl)2H-indazole (R3), qui sont des composés organiques synthétisés dérivés d'indazole, vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M a fait l'objet de la deuxième partie.

La troisième partie a été consacrée à l'étude des propriétés inhibitrices de la corrosion du même acier par des extraits naturels de trois variétés des dattes et de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge* (LAV).

Partie 1

Synthèse bibliographique

Introduction

Cette partie donne un aperçu bibliographique succinct de la corrosion, inhibiteurs et l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude. Elle comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à des généralités sur la corrosion comme sa définition, leur aspect économique et modes et morphologie. Aussi la corrosion des aciers au carbone.
- Le deuxième chapitre décrit les inhibiteurs de la corrosion et un aperçu bibliographique sur les composés hétérocycliques de synthèse et les substances naturelles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.
- Le troisième chapitre a pour but de donner une description de matériau et de l'électrolyte, et de présenter les méthodes expérimentales, gravimétrique, électrochimiques et d'analyse de surface, utilisées dans cette étude.

Chapitre I :

Généralités sur la corrosion

1 Généralités sur la corrosion

1.1 Définition

Le terme de « corrosion » du point de vue étymologique provient du mot latin « *corroder* » qui signifie ronger attaquer [1]. La norme ISO a défini la corrosion comme : interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Evans [2] puis Wagner et Traud [3] sont les premiers qui définissent la corrosion en présence d'une phase liquide, comme un processus d'interaction de nature électrochimique en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. La corrosion affecte tous les matériaux, il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4].

1.2 Aspect économique de la corrosion

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [5]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les matériaux tels que les polymères et les céramiques..., elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion sont quelque peu trompeurs car le niveau zéro de corrosion est inaccessible. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après :

- Arrêt de la production.
- Coût de l'entretien et du contrôle.
- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Contamination du produit et de l'environnement par les produits de corrosion solubles.
- Gaspillage de matière et d'énergie.
- Perte d'efficacité.
- Augmentation des coefficients de sécurité.

1.3 Mécanisme de corrosion

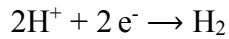
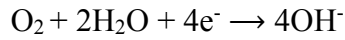
Le phénomène de corrosion débute avec la création d'une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires simultanées. Dans la zone anodique, on a par exemple :

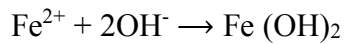


Les ions ferreux Fe^{2+} passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir

l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène :



Les ions hydroxyde OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations des ions ferreux et hydroxyde le permettent :



Ce composé peut ensuite s'oxyder pour former de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté ou de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goethite ou lépidocrocite, respectivement α ou $\gamma\text{-FeOOH}$. Ces composés, en recouvrant la surface métallique, forme une couche de passivation qui peut s'avérer protectrice selon son étanchéité. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion.

Une cellule de corrosion n'existe que lorsqu'un potentiel électrochimique est présent. Le potentiel électrochimique peut être généré de deux façons, soit par une différence dans la nature des métaux ou par une différence de concentration de certains ions au voisinage de l'acier (cas des Cl^-). La figure 1.1 présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers en présence de chlorure [6]

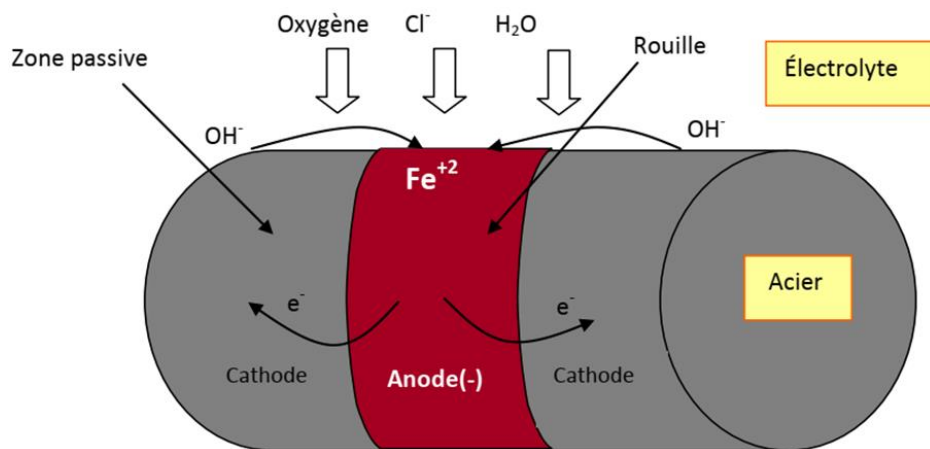


Figure 1.1: Mécanisme de corrosion des aciers en présence de chlorure [6].

1.4 Facteurs de corrosion.

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le tableau 1.1 résume les principaux facteurs de corrosion.

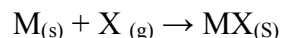
Tableau. 1.1 : Principaux facteurs de corrosion [7] .

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

1.5 Les différents modes de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

✚ **Corrosion chimique:** ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant.

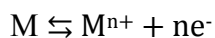


Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme exemples de corrosion chimique :

- En milieu liquide; l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution organique (Al dans CCl₄).
- En milieu sec; la corrosion de l'acier ordinaire par l'oxygène atmosphérique à haute température.

✚ **Corrosion électrochimique** : elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites anodiques et cathodiques du métal.

La réaction est accompagnée par la formation des piles (formées par des anodes et des cathodes) qui sont le siège de circulation d'un courant électrique due au transfert d'électrons entre les deux pôles. Dans ce cas, la réaction de corrosion correspond à l'oxydation anodique du Métal de valence n selon la demi-équation d'oxydation suivante :



Les cations M^{n+} passent en solution où ils vont se solvater par un certain nombre de molécules d'eau. Alors que les " ne^{-} " restent dans le métal qui se charge ainsi négativement et exerce des forces électrostatiques attractives sur les cations de la solution. Dans le cas où ces électrons peuvent être consommés en d'autres endroits de la surface métallique (réduction cathodique), cette réaction se poursuit avec le temps.

A la cathode, il y'a réduction d'un oxydant de valence m à la surface du métal selon la demi-équation de réduction suivante :



Quand le champ électrostatique est suffisamment intense, donc peut s'opposer au départ d'autres ions à partir de la surface métallique, la dissolution est ralentie si non stoppée. Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément.

✚ **Corrosion bactérienne**: la corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure et de H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

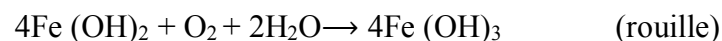
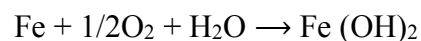
1.6 Morphologies de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

1.6.1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus banale et la plus courante, elle 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). Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps. Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré (pour les aciers on a sensiblement $1 \text{ g.dm}^{-2}.\text{an}^{-1} = 12 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$).

La littérature scientifique montre bien que la plupart des métaux sont susceptibles, à divers degrés, à la corrosion généralisée. Ainsi, un matériau affichant une vitesse de corrosion inférieure à 0,1 mm par an sera jugé possédant une excellente résistance à cette forme de corrosion [8]. Une tôle de fer, en milieu électrolytique conduit à la formation de la rouille, par la mise en place d'une réaction anodique couplée à une réaction cathodique, selon le mécanisme suivant :



1.6.2 Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température)

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande

cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif ou dans les conditions physico-chimiques existantes à l'interface.

Contrairement à la corrosion uniforme, l'attaque s'effectue sur des sites discrets de la surface du métal exposé à un environnement agressif [5], on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (figure 1.2).

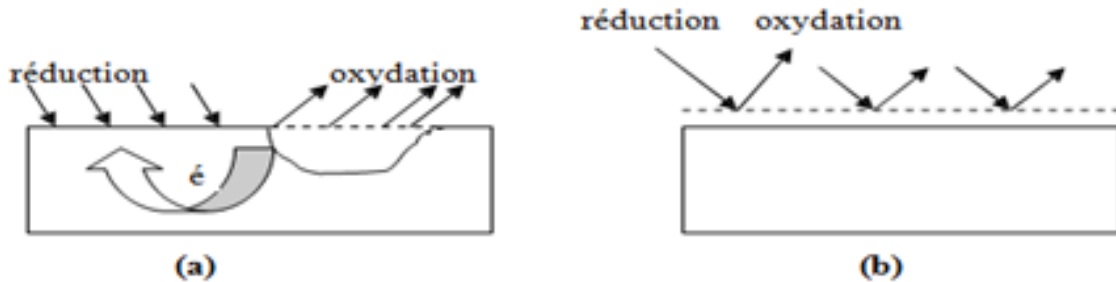


Figure 1.2 : Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal [5].

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée, que nous pouvons schématiser comme suit :

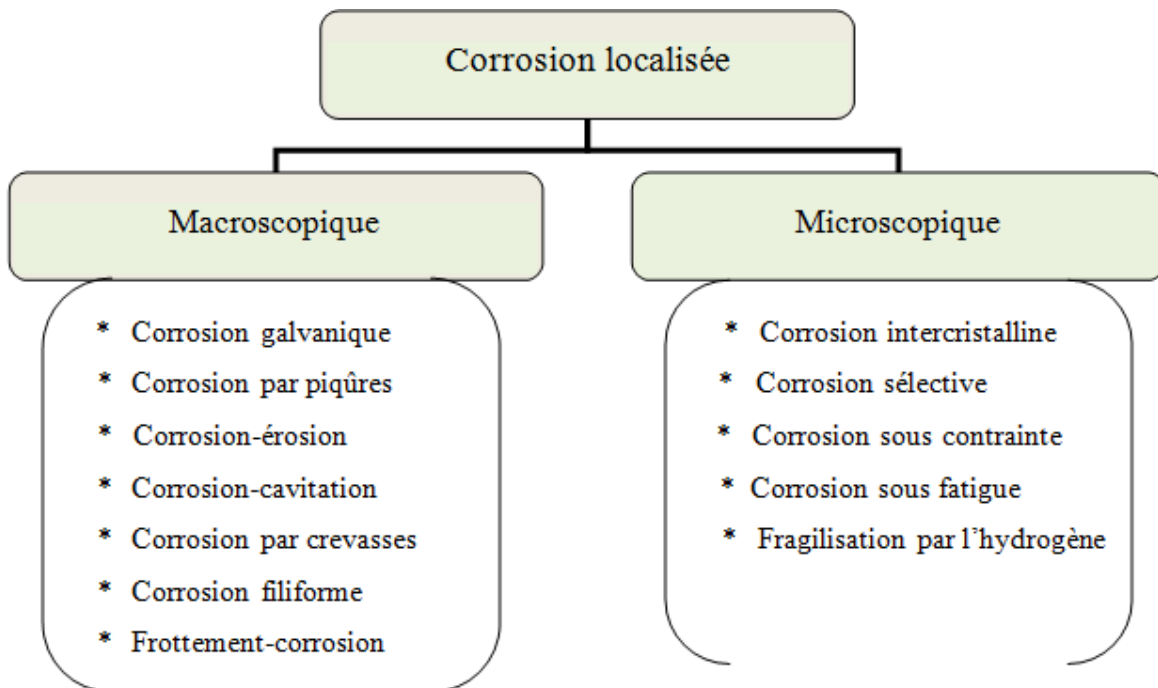


Figure 1.3: Les différentes formes de la corrosion localisée.

En général, la corrosion localisée intervient lorsqu'une dissolution anodique importante apparaît sur une zone restreinte de la surface de l'acier, le reste de cette surface restant protégé par un film passif, il y a donc eu rupture locale du film et, si aucune "cicatrisation" de cette rupture ne se produit, on observe le développement d'une situation pouvant aller jusqu'à la perforation locale de la pièce métallique. Il existe plusieurs types de corrosion localisée et on se limite à rappeler certains cas.

1.6.2.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres ou piqûration (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou) est une forme de corrosion la plus insidieuse et la plus destructive. Elle se caractérise par une attaque très localisée qui se limite à des trous localisés qui pourront progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intact. Elle est généralement associée à une rupture locale du film passif (formé par un oxyde) qui se produit souvent en présence des ions halogénures comme Cl^- [9] ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûration est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre. Les moyens pour réduire cette corrosion sont d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, d'agir sur le milieu en travaillant aux températures les plus faibles possibles ou d'utiliser une protection cathodique. La figure 1.4 montre un exemple de corrosion par piqûres.



Avant attaque



Après attaque

Figure 1.4 : Corrosion par piqûres d'un alliage d'aluminium (avant et après décapage).

1.6.2.2 Corrosion par crevasse

La corrosion par crevasse appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Il y a alors une attaque intense des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres. Cette forme de corrosion par crevasse se rencontre essentiellement dans des zones confinées (Figure 1.5) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

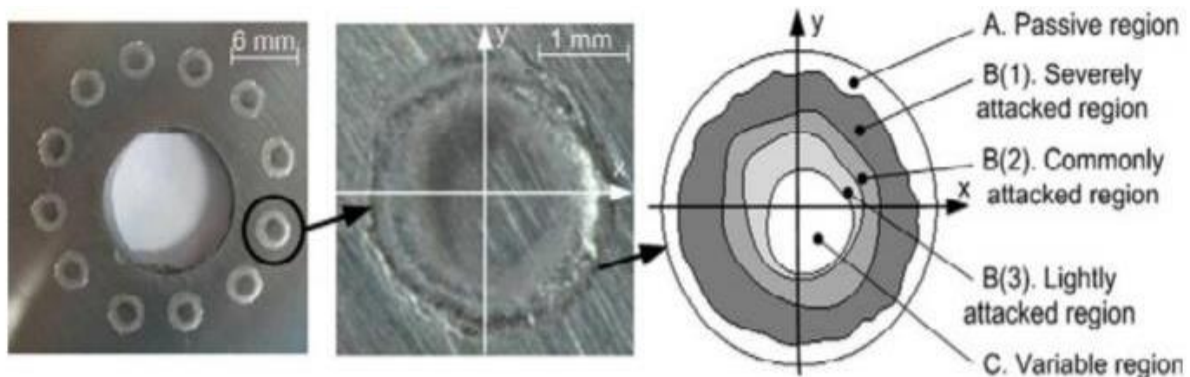


Figure 1.5 : schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable 316L immergé en eau de mer artificielle à 323K [10] .

1.6.2.3 Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de la corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (Figure 1.6) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

C'est la corrosion bimétallique, intervenant le couplage électrique de deux métaux différents qui sont immergés dans le même milieu aqueux. Le moins noble (l'anode) se corrodera, alors que le second, plus noble (la cathode) sera en partie protégé de la corrosion. Ce couplage conduit à la formation d'une pile électrochimique, caractérisée par l'établissement d'une différence de potentiel entre ces deux métaux et un débit du courant. Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à l'accroissement de la vitesse de corrosion du métal le moins résistant qui devient anodique et à la diminution de celle de l'autre le plus résistant qui devient cathodique. De nombreux paramètres interviennent, notamment le rapport des surfaces et la conductivité du milieu [11,12].

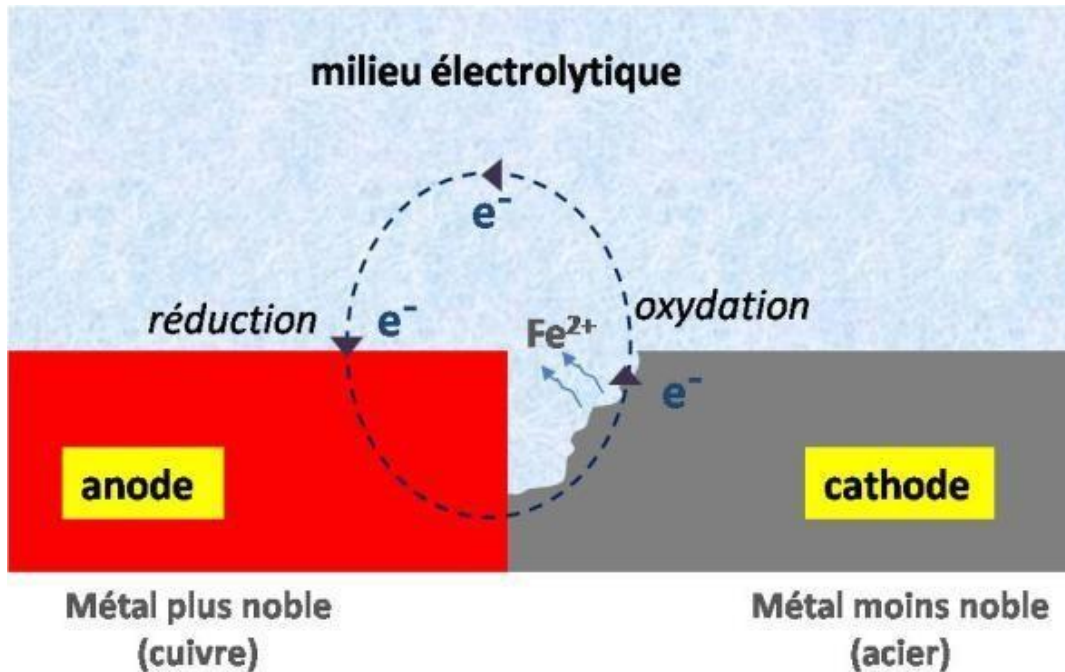


Figure 1.6: Conditions requises à la corrosion galvanique [13].

1.6.2.4 Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant d'alliages, dans lesquels il y a dissolution sélective de l'élément le moins noble, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Les exemples les plus connus sont l'attaque d'un laiton par dézincification [14, 15] qui se traduit par la dissolution sélective du zinc qui rend cet alliage poreux et très fragile; ou l'attaque du nickel ou le cuivre dans l'alliage Ni-Cu-P selon la nature des milieux corrosifs [16]. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propage alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. Pour prévenir ce mode de corrosion, il faut choisir des matériaux plus résistants comme le cupronickel riche en cuivre.

1.6.2.5 La corrosion sous contrainte.

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure 1.7). Cette dernière peut être

d'origine résiduelle (cintrage, écouvissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture Fissures de CSC présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible.

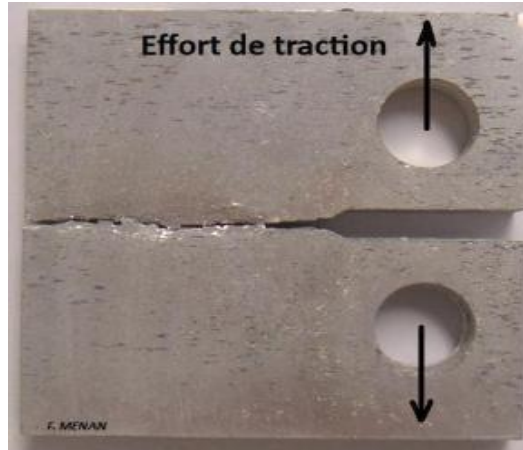


Figure 1.7 : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope [17]

1.6.2.6 La fatigue-corrosion.

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la Figure 1.8. Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures.

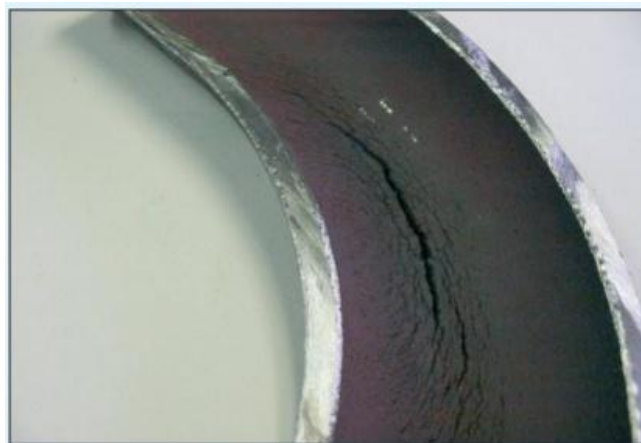


Figure 1.8: Défaillance par la fatigue- corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression [18]

1.6.2.7 Fragilisation par l'hydrogène

Ce phénomène est lié par la présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations et modification des propriétés des métaux avec une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine :

- L'atmosphère environnante,
- les procédés d'électrolyse
- La corrosion électrochimique.

Une fois que l'atome d'hydrogène a pénétré dans le réseau, il peut provoquer plusieurs types de dégâts. La recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursoufflures ou même des éclatements (hydrogen blistering).

1.7 . Diagramme de POURBAIX.

Lorsqu'on considère la corrosion d'un métal dans l'eau pure, plusieurs réactions ont lieu, elles peuvent se classer en 3 catégories [19]. Les réactions chimiques pures, ce sont des réactions acido-basiques où seules les échanges d'eau, de protons et d'ions hydroxydes ont lieu. Les réactions d'oxydoréductions pures où seules des échanges d'électrons ont lieu. Les réactions mixtes où l'échange concerne tous les éléments (électrons, protons molécules d'eau, et ions hydroxydes) Ces réactions sont représentées par des droites d'équilibre dans un diagramme E-PH et divisent le plan en domaines où seule une espèce donnée est thermodynamiquement stable [20].

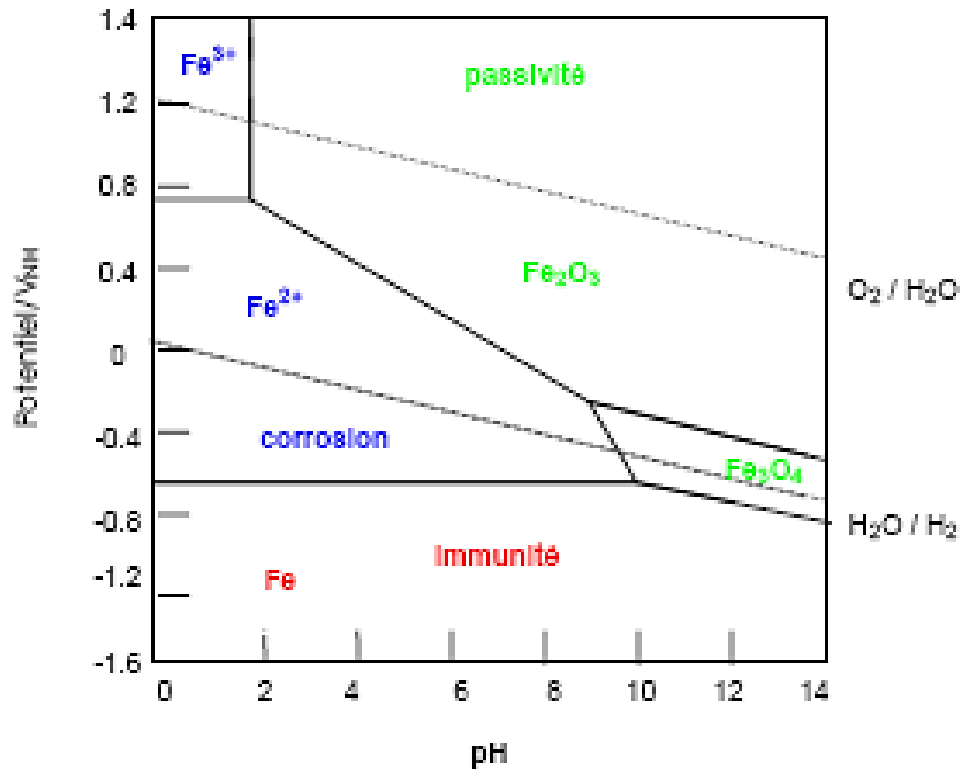


Figure 1.9 : Diagramme de Pourbaix à 25°C.

A partir du diagramme de Pourbaix, on peut déduire les domaines théoriques de corrosion (figure 1.9), comme suit :

- **Domaine de la corrosion :** C'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble. Selon le diagramme ; la corrosion a lieu surtout en milieu acide, le fer étant oxydé en Fe²⁺ ou Fe³⁺.
- **Domaine d'immunité :** C'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire. Dans notre cas ; le fer reste à l'état métallique et ne peut se corroder, c'est le domaine de la protection cathodique.
- **Domaine de passivité :** c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

2 La corrosion des aciers au carbone.

L'utilisation de l'acier au carbone comme matériau de construction est grandement répandue dans le monde industrialisé. De plus, le coût compétitif de l'acier au carbone est aussi un facteur important qui encourage son utilisation.

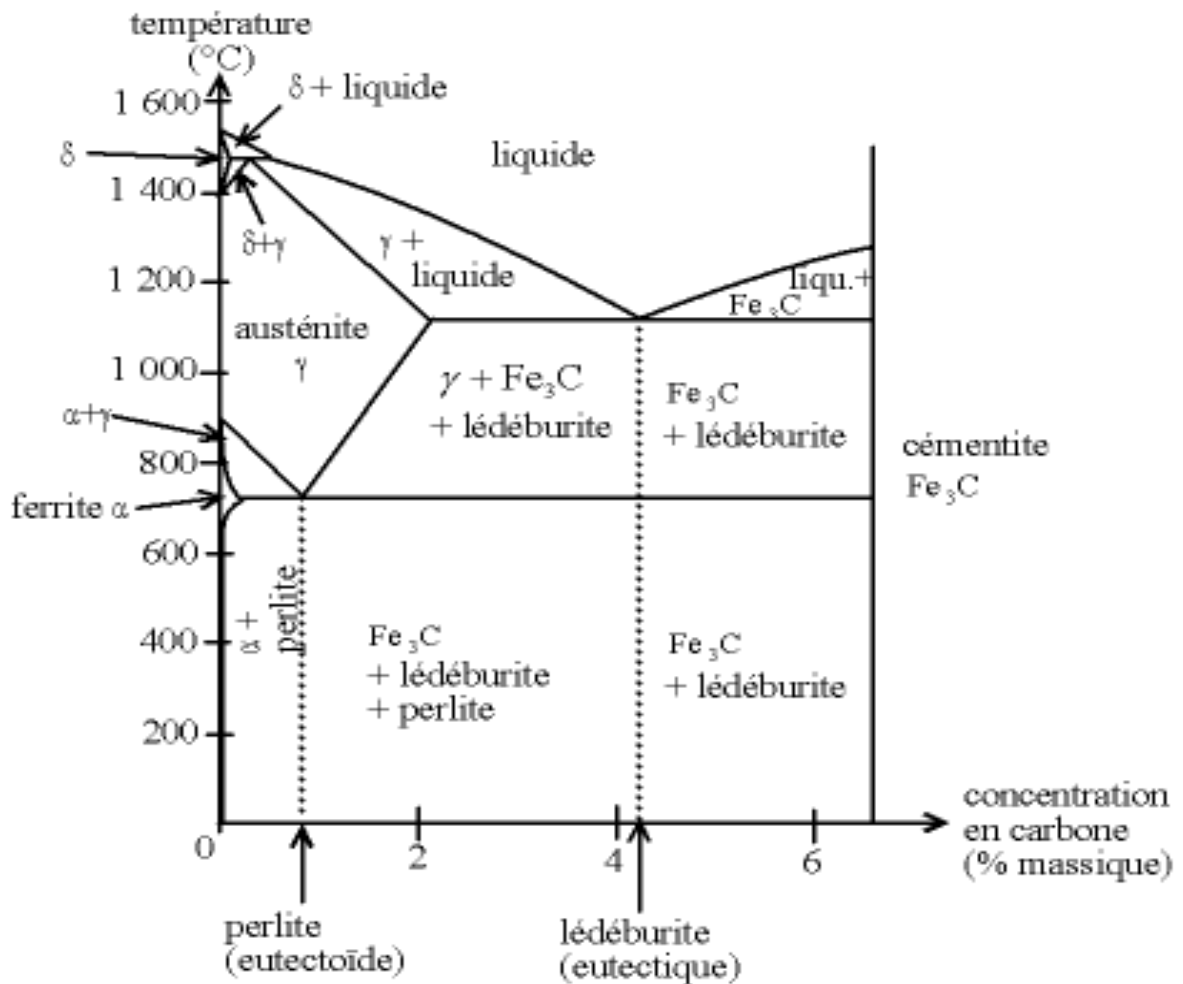


Figure 1.10 : Diagramme de phase fer-carbone.

Ce diagramme est limité par le fer pur d'une part et le carbure de fer pur d'autre part. Les phases principales sont :

- Le fer α : ferrite, acier ferritique
- Le fer γ : austénite, acier austénitique
- La carbure de fer : cémentite, Fe_3C .

On note la présence d'un eutectique et d'un eutectoïde ; ces produits cristallisent en fait sous la forme de lamelles de phases pures (fer et cémentite) empilées pour l'eutectoïde, ou sous la forme de fer pur contenant des "globules" de cémentite pour l'eutectique. Malgré la nature hétérogène de la cristallisation, l'eutectique se comporte comme s'il s'agissait d'une phase homogène.

Entre 0 et 2 % massiques de carbone, on parle d'acier. Entre 1,7 % et 6,67 %, on parle de fonte.

Le décapage chimique par voie acide d'aciers au carbone permet d'éliminer les oxydes et les calamines sur aciers au carbone. Le traitement des aciers au carbone par décapage chimique garantit une remise en état des surfaces traitées, afin de préserver leur longévité et leur résistance. L'acier au carbone (0,12 – 0,2%), comme son nom l'indique, comporte une plus grande proportion de carbone. Il est ainsi particulièrement exposé à la corrosion et la détérioration de sa surface. Donc Il est important d'utiliser des inhibiteurs de corrosion pour préserver ses propriétés et sa résistance avec une mise en propreté adaptée.

La corrosion de l'acier se traduit par la formation de rouille. Ce produit, composé d'oxydes plus ou moins hydratés, il se forme en présence d'oxygène et d'eau à température ambiante. Cette corrosion est dite *aqueuse* et c'est la forme la plus fréquemment rencontrée en construction métallique. D'autres formes de corrosion peuvent se manifester dans des conditions particulières.

La corrosion du fer et des aciers est un phénomène électrochimique due à des réactions d'oxydoréductions [20-22]. Elle se produit deux réactions électrochimiques ;

- ✚ Une réaction anodique (ou réaction d'oxydation).
- ✚ Une réaction cathodique (ou réaction de réduction).

La réaction cathodique correspond à la réduction de O_2 , caractéristique des milieux aérés. Les deux réactions anodiques et cathodiques impliquent des transferts de charges entre un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (la solution aqueuse). Cela signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode qui reste intacte.

3 Protection et lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion des métaux doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes et pertes, pour garantir une certaine durée de vie à un équipement notamment pour des différents domaines industriels telles que l'industrie chimique et pétrochimie, le nucléaire, ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Il existe plusieurs méthodes de protection de la corrosion des métaux, les trois principales sont les suivantes : Applications de revêtements, Emploi d'alliage passivable et Protection par inhibition.

3.1 Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

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

3.2 Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

3.3 Protection par inhibition

La protection de la corrosion par l'utilisation d'un inhibiteur, concerne l'ajout des composés chimiques qui à faible concentration au milieu corrosif pour ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Cette technique d'inhibition sera bien détaillée par la suite dans le chapitre suivant.

Chapitre II :

Les inhibiteurs de corrosion

1 Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

1.1 Définition

Le mot « inhiber » est dérivé du latin inhibere qui signifie arrêter retenir. Le mot « inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [23]. La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la norme ISO 8044, est la suivante : « un inhibiteur de corrosion est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [24].

Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [25].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs les autres méthodes de protection comme la protection par revêtement et les additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers) [26-28]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal, exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal comme le chrome n'est pas considéré un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

1.2 Propriétés des inhibiteurs

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

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Être stable en présence des autres constituants du milieu,

- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux [29].

1.3 Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs peuvent être utilisés comme unique moyen de protection dans plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières,...) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

1.4 Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs critères de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant. On peut différencier les inhibiteurs les uns des autres de diverses manières selon [30-34]:

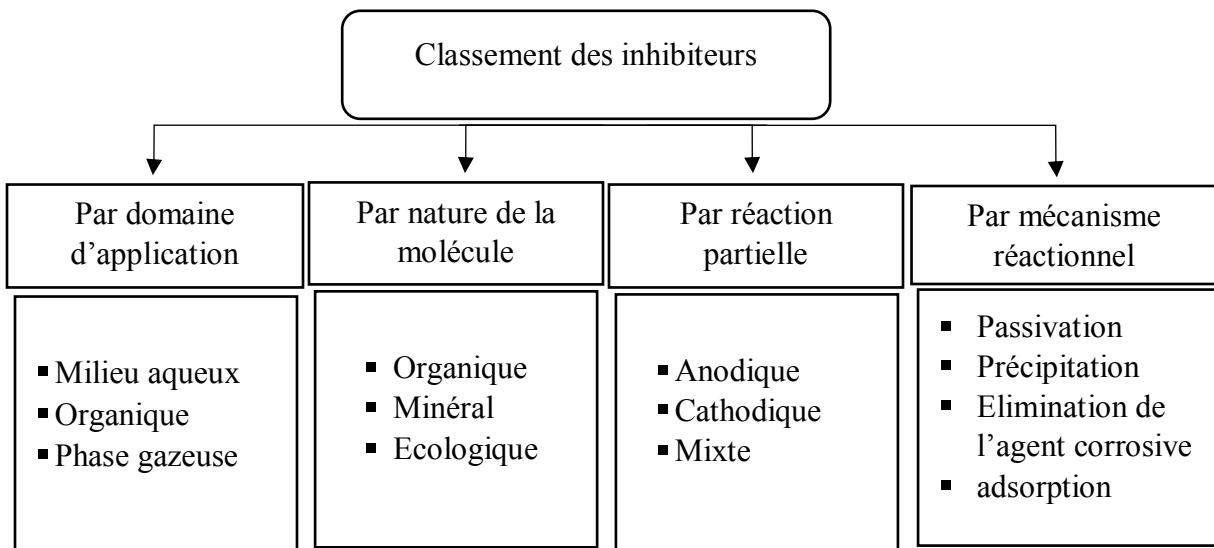


Figure 1.11 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

1.4.1 Classement selon le domaine d'application

Selon le domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

Les inhibiteurs utilisés en milieux aqueux et sont choisis en fonction du pH du milieu : Ils sont employés en milieu acide pour protéger l'acier de l'attaque chimique lors d'une opération de décapage et comme additifs dans les fluides de forage dans l'industrie pétrolière. Ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont ajoutés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont utilisés pour protéger les métaux pendant leur transport et stockage. Il s'agit les composés organiques ayant une pression de vapeur élevée le plus souvent utilisés, notamment certaines amines [35].

1.4.2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

1.4.2.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont utilisées comme un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Il est possible de synthétiser des nouveaux composés plus efficaces vis-à-vis la corrosion de à partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, pour améliorer aussi les propriétés physiques d'inhibiteurs comme la solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, le pouvoir mouillant, et la température d'ébullition.... Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [36]. Ils possèdent au moins un hétéroatome qui se caractérise par une forte densité électronique qui lui permet d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Comme exemple de ces composés organiques on trouve celles contient l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

1.4.2.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées comme inhibiteurs en milieux alcalins et rarement pour les milieux acides. Les produits se dissocient en solution formant des produits de dissociation (anions et cations) et ce sont souvent qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les cations inhibiteurs, on trouve essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Et parmi les anions inhibiteurs on trouve principalement les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,....[37-39]

Certains inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité et présentent un côté néfaste pour l'environnement. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé[40, 41]. Cependant, de nouveaux complexes organiques et d'autres cations tel que (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) sont les plus efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés[42].

Les inhibiteurs de nature minérale (inorganiques) peuvent agir par :

- Passivation, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal ;
- Formation des films protecteurs insolubles ;
- Alcalinisation du milieu.

1.4.2.3 Les inhibiteurs écologiques

Les inhibiteurs écologiques ou verts sont de plus en plus, leur utilisation est actuellement préférée en raisons écologique et environnementale. Ces inhibiteurs sont classés en deux grand groupes : inhibiteur écologique d'origine organique et inhibiteur écologique d'origine minérale. Le terme « inhibiteur écologique » se réfère aux substances qui sont biodégradables, non toxiques, acceptables pour l'environnement, facilement disponibles et provenant de sources renouvelables. Certes l'utilisation des substances naturelles et des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion date de longtemps, mais les études détaillées sur le mécanisme d'adsorption et sont très limitées.

1.4.3 Classement selon les réactions électrochimiques partielles

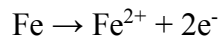
Selon les mécanismes et l'influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles d'action électrochimique des inhibiteurs, On différencie trois types d'inhibiteurs ; anodiques,

cathodiques ou mixtes. Cette classification des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion dans les milieux aqueux, qui met en jeu au moins deux réactions :

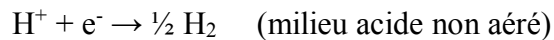
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation)



Exemple :

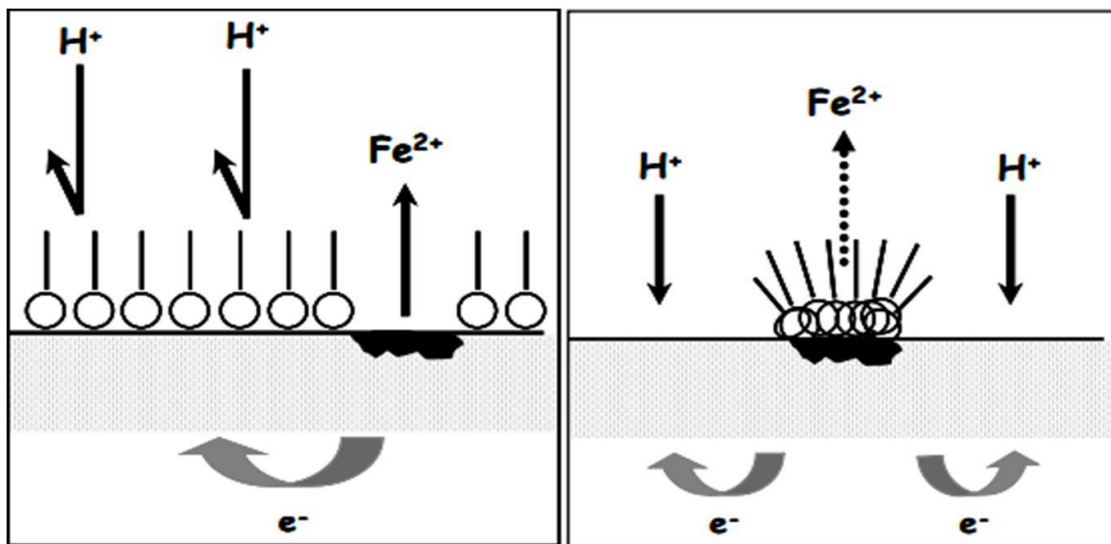


-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Ou : $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ (milieu acide aéré)

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique modifiant par la suite les réactions électrochimiques. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), dans ce cas on l'appelle *inhibiteur anodique*. Par contre, si l'inhibiteur ralentit 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), dans ce cas il est appelé *inhibiteur cathodique* (figure 1.12 (a et b)). Les *inhibiteurs mixtes* regroupent les deux premières propriétés, agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.



a. Blocage des sites cathodique

b. Blocage des sites anodiques

Figure 1.12 : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le un milieu acide

1.4.3.1 Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant les valeurs de la densité du courant de dissolution du métal et en déplaçant le potentiel de corrosion du matériau dans le sens positif afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [40].

Généralement, les substances inorganiques tel que les ortho phosphates, silicates, chromates,... Sont les plus employés comme inhibiteurs anodiques. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé avec précaution avec concentration en inhibiteur suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation. Par la suite, éviter l'accélération de la corrosion des zones non protégées.

1.4.3.2 Les inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, les inhibiteurs cathodiques agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Les ions de zinc, de nickel, de cuivre, de magnésium, des phosphates alcalins, d'arsenic....sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de leurs précipitation aux sites cathodiques. Ils se précipitent sous forme des sels basiques, formant par la suite des films adhérents et compacts. Lorsque la corrosion est sous contrôle cathodique et sous l'effet d'un inhibiteur cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Ces inhibiteurs, ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante. Pour cette raison, ils sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques.

1.4.3.3 Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les deux réactions partielles, c'est un mélange d'inhibiteur anodique et un inhibiteur cathodique, ils modifient peu le potentiel de corrosion [43]. Dans certains cas, Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent les valeurs de la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés aussi comme inhibiteurs filmants anodique et cathodique. Suite à la formation d'un film à la surface du métal, la résistance de la solution augmente. Dans le cas où le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se balance vers des valeurs positives. Lorsque le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion

déplace vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les deux surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

La figure 1.13 montre les trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique, mixte) selon le déplacement de potentiel de corrosion des courbes de polarisation [44].

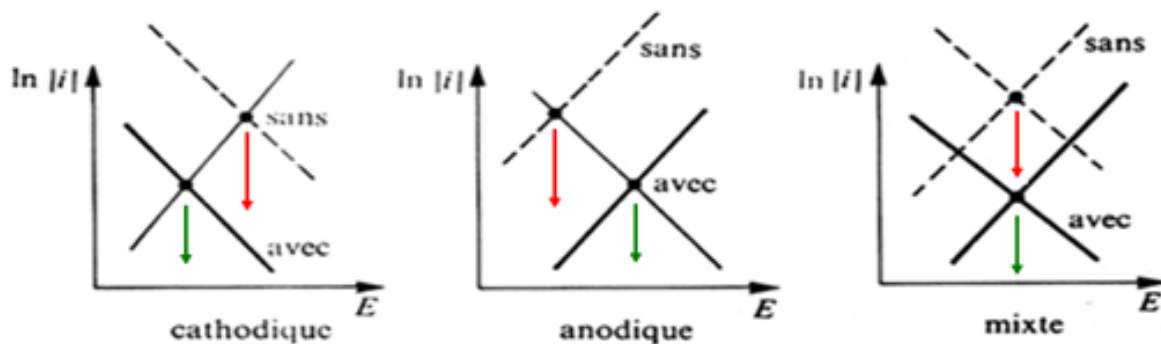


Figure 1.13: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion cathodique, anodique ou mixte [45].

1.4.4 Classification par mécanisme réactionnel

1.4.4.1 Inhibition par passivation

En général, les inhibiteurs agissant par passivation sont de nature minérale. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde couche d'oxyde/hydroxyde protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. Certains inhibiteurs oxydants provoquent la passivation par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [46]. L'ion chromate est un excellent inhibiteur passivant mais en raison de son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

1.4.4.2 Inhibition par précipitation

Ce type d'inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film protecteur superficiel constitué de complexes organiques peu solubles ou de sels minéraux qui se forment lors de la précipitation des produits de réaction cathodique. Ces films formés diminuent l'accessibilité de l'oxygène à la surface métallique et, par la suite, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [47].

1.4.4.3 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

L'inhibition par élimination de l'agent corrosif est employée seulement dans les systèmes fermés. Comme le cas des circuits d'eau chaude des centrales thermiques, par l'ajout d'une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, qui permet d'éliminer les dernières traces d'oxygène et lutter ainsi la vitesse de la corrosion [47].

1.4.4.4 Inhibition par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique des produits à l'interface du métal et le type d'électrolyte [48]. Les différents modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure 1.14.

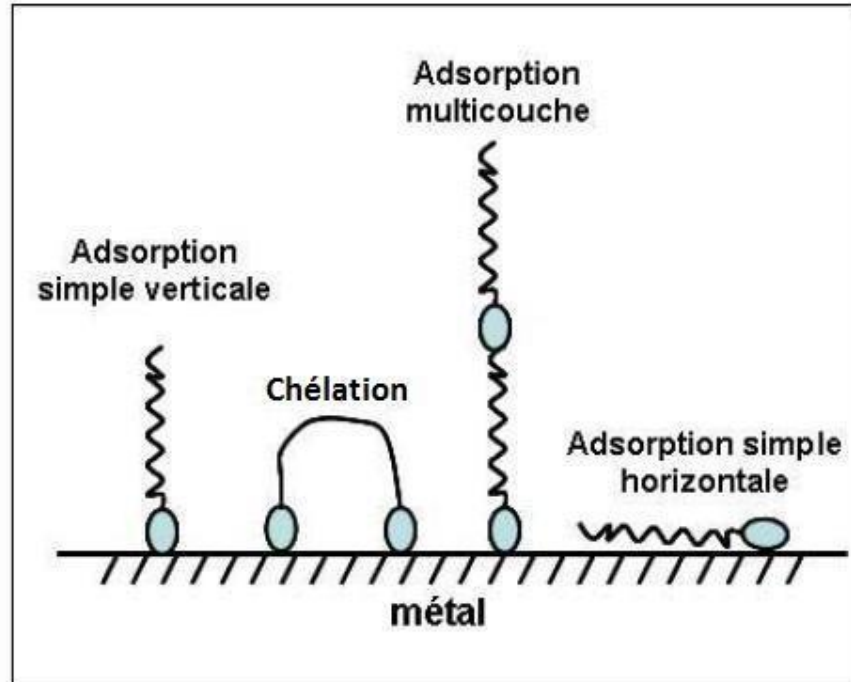


Figure 1.14: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

1.4.4.4.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique appelée aussi physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées. Elle est due essentiellement aux forces électrostatiques entre les molécules du soluté et la surface du métal, trois types des liaisons sont distingués :

- Les liaisons de Van der Waals (toujours présentes),
- Les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur),
- Les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, les atomes N, O, P sont les uniques porteurs de doublets libres) [49].

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) [50]. Dans le cas où le potentiel de corrosion du métal est inférieur au potentiel de charge nulle (E_0), l'adsorption des cations est favorisée, à l'inverse, il y a adsorption des anions lorsque le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à potentiel de charge nulle (E_0).

1.4.4.4.2 L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus irréversible et lent dépend de la température. Elle consiste à la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui permet la formation de liaisons chimiques plus stables (liaisons covalentes, ioniques ou métalliques). Cette adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes et s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer par un contact direct entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique. Dans ce cas, l'inhibiteur joue le rôle d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. Les électrons proviennent essentiellement des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que l'oxygène O, l'azote N, le soufre S et le phosphate P..., (ces atomes se distinguant des autres de par leur électronégativité très élevée).

Les liaisons de chimisorption interviennent un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales *d* insaturées de la surface du métal à protéger. Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples,

d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisés le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$ [51]. Dans le cas d'utilisation des composés aromatiques ou des systèmes insaturés comme inhibiteurs, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent modifier l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

1.5 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation du taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des quatres isothermes classiques suivantes: Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

1.5.1 Isotherme 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[52]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés (θ) par les molécules adsorbées et elle est représentée par l'équation

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales, ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh}$$

La fraction de sites occupés θ ou ce qu'on appelle le taux de recouvrement de la surface est donnée par cette formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}}$$

b désigne le coefficient d'adsorption

Après un réarrangement, on trouve l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$$

Expérimentalement, le tracé de C_{inh} / θ en fonction de C_{inh} est une droite ce qui indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal obéit à l'isotherme de Langmuir.

1.5.2 Isotherme Temkin

Selon 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 la suivante :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]}$$

b : coefficient d'adsorption ; a : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ;

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

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

1.5.3 Isotherme Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-a\theta) = KC_{inh}$$

Où :

K: constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

a: paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

1.5.4 Isotherme Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est établie pour un système non-idéal. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\theta = C_{inh}^n$$
$$\text{Log}\theta = \text{Log}K + n\text{Log}C_{inh}$$

Où :

K: constante d'équilibre de la réaction d'adsorption .

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

n : est positif généralement et pas constante entière.

θ : est le taux de recouvrement de la surface.

1.6 Effet de la température

La température c'est un facteur cinétique qui influence sur les phénomènes de la corrosion, elle modifie le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. De plus elle peut modifier aussi l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

La température augmente la vitesse de la corrosion électrochimique de la façon exponentielle. Cette variation est donnée par la loi empirique d'Arrhenius[53]:

$$W = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

Où E_a est l'énergie d'activation et A un facteur pré-exponentiel.

Une façon plus explicite d'exprimer la variation de la vitesse de corrosion avec la température résulte de la théorie du complexe activé qui conduit à :

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_a}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_a}{RT} \right]$$

N le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck, R la constante des gaz parfait, ΔH_a et ΔS_a sont l'enthalpie et l'entropie d'activation respectivement.

Mais dans certains cas, on peut avoir l'influence inverse parce que la température affecte d'autres facteurs de la corrosion. Putilova et col [54] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur d'un inhibiteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption: à faibles températures l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. A ce sujet, Lebrini [55] a remarqué que l'augmentation de la température provoque un accroissement de I_{corr} et l'efficacité inhibitrice augmente dans tout le domaine de température étudié, ce qui est en accord avec le résultat de Singh et col [56] qui ont considéré que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études. En effet, Radovici a classé les inhibiteurs en trois groupes selon l'action de la température en reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a) ou non (E_a°) [57]:

- ✚ Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue est plus grande que celle obtenue en absence de l'inhibiteur E_a° ($E_a > E_a^\circ$). Ces inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons électrostatiques (physisorption). Ce type de liaisons (faibles) sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- ✚ Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition ne change pas avec la variation de la température et pour lesquels $E_a = E_a^\circ$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.
- ✚ Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition augmente avec l'élévation de la température, tandis que la valeur de E_a diminue par rapport à celle sans inhibiteur ($E_a < E_a^\circ$). Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons chimiques fortes

(chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [58].

L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion et de son inhibition.

2 Des composés hétérocycliques de synthèse utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

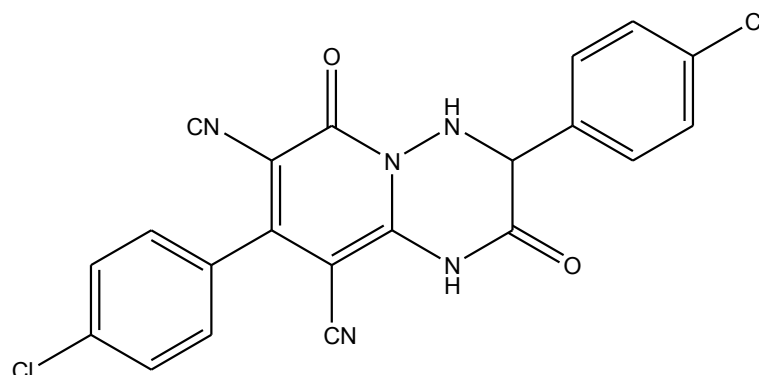
Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [59,60]. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans les solutions acides est importante dans les procédés industriels de nettoyage et de décapage [61,62]. Dans les milieux acides, les paramètres qui influencent sur l'inhibition de la corrosion par les molécules d'inhibiteurs sont la présence d'un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, aussi la taille, l'orientation et la forme de la molécule [63].

Les composés organiques contenant les hétéroatomes N et S se sont considérés des meilleurs inhibiteurs de corrosion [64]. Pour les milieux acides, les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice [65,66]. Les études de Hackerman [67] montrent que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice.

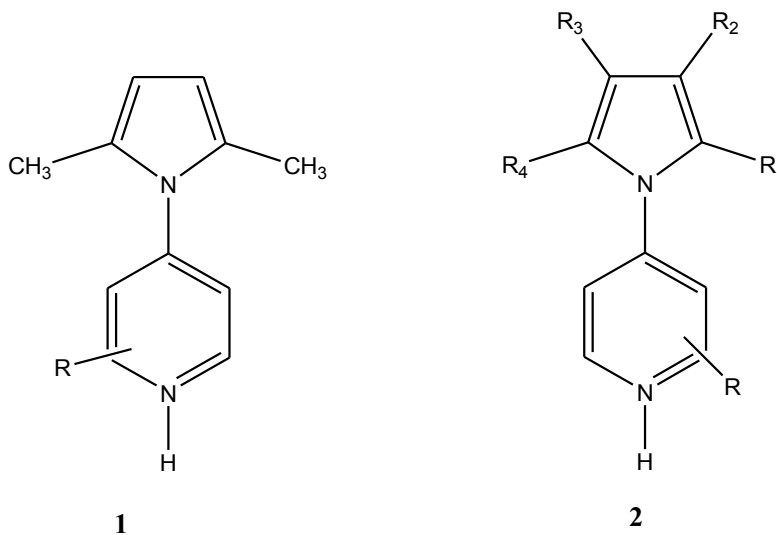
Les composés contenant des atomes de soufre sont plus efficaces vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique [68,69]. Par contre, et Selon Every et Riggs [70], un composé contenant au même temps les atomes de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'un des deux atomes. Zucchi et coll ont établi la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, par l'étude de l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique [71].

De nombreux inhibiteurs employés en milieux HCl sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes. Parmi ceux étudiés, nous citons le 3,8-bis(4-chlorophenyl)-2,6 dioxo-2,3,4,6-tetrahydro-1H-pyrido[1,2-b][1,4,5]triazine-7,9-dicarbonitrile, dérivé des composés triazine qui sont utilisés comme

inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone en milieu HCl par ELaoufir et coll [72]. Avec efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 90% à la concentration 10^{-3} M.

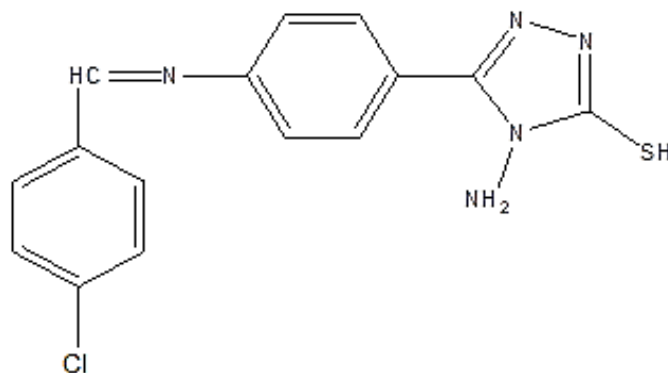


L'effet des pyrroles substitués (1, 2) sur la corrosion de fer en milieu acide ont été étudié par Stupnisek et coll en utilisant des méthodes électrochimiques [73]. L'étude de l'effet la structure moléculaire des substituants sur l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de groupes fonctionnels.



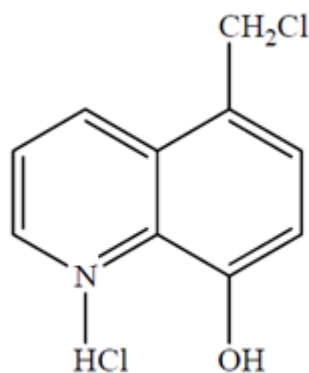
R= Alkyl ou Halogène

Les dérivés triazoles [74] présentent d'excellentes propriétés contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique de 0,5 M. L'étude a été effectuée sur six composés hétérocycliques synthétisés à l'aide de mesures de perte de poids. L'efficacité de l'inhibition a dépassé 95% pour le composé 4-amino-5-(4-((4-chlorobenzylidene) amino) phenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-thiol (ATT5) qui été le meilleure inhibiteurs parmi la série étudiée.

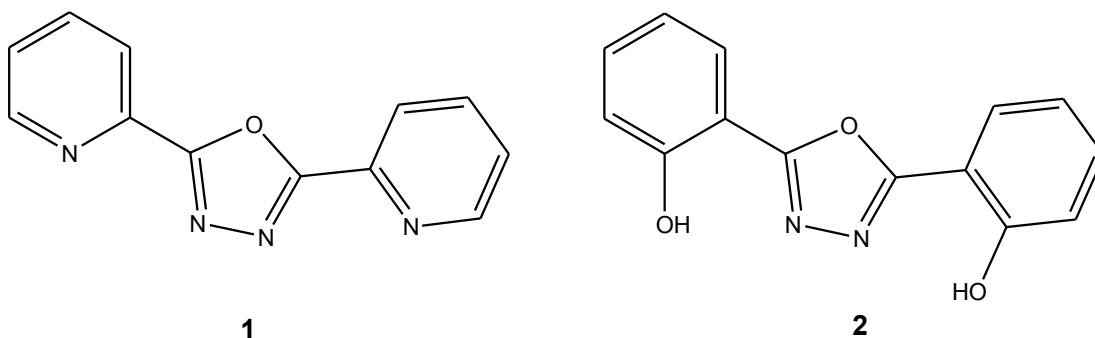


ATT5

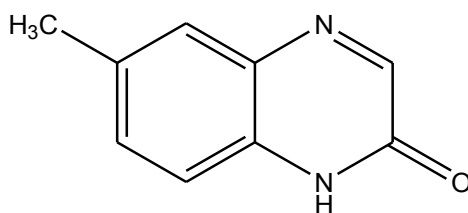
Tayebi et coll [75] ont étudié l'influence du 5-(chlorométhyl) quinolin-8-ol Hydrochloride sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu chlorhydrique molaire. Ils ont trouvé que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans un intervalle de température de 303K à 333K pour comprendre le mécanisme d'inhibition.



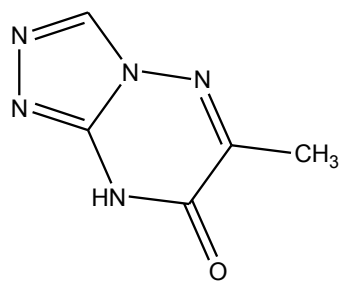
L'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en deux milieux acides (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) par oxadiazoles : 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (1) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (2) a été étudié par Bentiss et coll. [76]. Ces composés sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu acide chlorhydrique. Le composé (2) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.



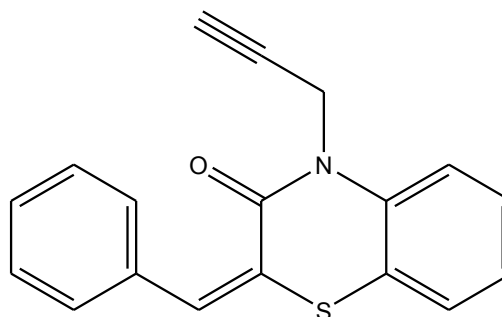
Forsal et coll. [77] ont étudié l'influence du 6-méthylquinoxalin-2(1H)-one (Q-CH₃) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été 97% à la concentration 10⁻². Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur diminue légèrement avec l'augmentation de la température, et elle est augmentée avec le temps d'immersion.



Les dérivés de benzothiazine et triazolotriazépinon étudiés par Harmaoui et Boudalia [78,79] présentent d'excellentes propriétés contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. L'étude de l'effet de la température et la concentration sur l'efficacité inhibitrice montrent que cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température.



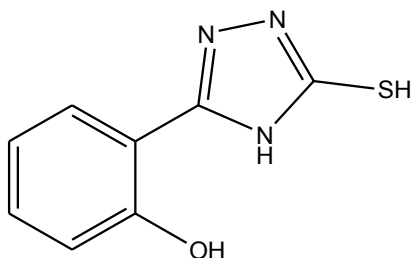
Triazolotriazépinon



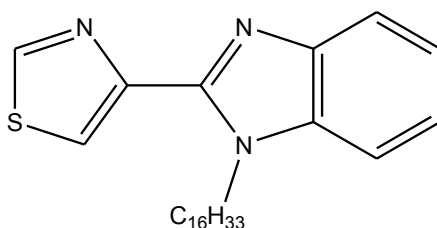
Dérivé de Benzothiazine

L'efficacité protectrice vis-à-vis de la corrosion de trois pyridines à savoir 2-amino-3,5-dicarbonitrile-4-(4-methoxyphenyl)-6-(phenylthio)pyridine (ADTP I), 2-amino-3,5dicarbonitrile-4phenyl-6-(phenylthio) pyridine (ADTP II), and 2-amino-3,5-dicarbonitrile-4-(4-nitrophenyl)-6-(phenylthio) pyridine (ADTP III) [80] a été étudiée par les méthodes électrochimiques, et les techniques de perte de masse. Les résultats des études de polarisation potentiodynamique montrent que les trois composés à l'étude montrent un comportement d'inhibition de type mixte. Parmi eux, ADTP I montre l'efficacité d'inhibition la plus élevée de 97,6% à 1,22 mmol L⁻¹.

L'effet du 5-(2-hydroxyphényle)-1,2,4-triazole-3-thione (5-HTT) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 5 % a été étudié par Ouici et coll [81] par l'utilisation de perte de poids et les mesures électrochimiques. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. L'effet de la température sur le comportement de corrosion avec l'ajout de 5.10⁻⁴ M de cet inhibiteur a été étudié dans un domaine de température de 303 à 333K.



L'étude de l'influence de dérivés de thiazole par Abdulwali et coll [82] sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide 1M HCl en utilisant les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Ces études de ont montrés clairement que ces composés possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier doux dans ce milieu et que les efficacités dépassent les 91% pour le composé 1-hexadécyl-1H-benzo [d] imidazol-2-yl thiazole à la concentration de 10⁻⁵ M l'inhibiteur.



3 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [83]. La majorité des extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants et même les substances employées dans le domaine de cosmétique et de la gastronomie[84]. Puisque celles-ci sont écologiques biodégradables, peu onéreuses et disponibles. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des plantes et composés d'origine naturelle des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [85].

L'emploi de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage H₂SO₄ [86]. En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [86]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [87] rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en différents milieux sont orientés vers l'étude de l'effet inhibiteur des substances naturelles. En effet, les extraits de Lawsonia, de miel, d'Opuntia, de Ficus et d'huile de Jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [88-90].

L'efficacité inhibitrice de corrosion rencontré dans la plupart des extraits de plantes semble être lié à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes montre que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Ces groupes contient des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plante sont riches en composés organiques. Ils contiennent des composés chimiques tels que des terpènes, des alcools, des polyphénols, des tanins, des acides carboxyliques, des composés contenant de l'azote tels que les alcaloïdes qui peuvent présenter une activité anticorrosive des métaux. Ce qui est tout à fait en

accord avec les travaux de Riggs [91], qui a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques.

Différents travaux ont étudié des inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers dans les différentes concentrations en HCl sont représentés dans le tableau suivant (Tableau1.2)

Tableau 1.2 : les inhibiteurs verts de la corrosion de l'acier en milieu HCl

L'inhibiteur vert	Auteurs	L'année	Type du métal	Milieu	Efficacité inhibitrice maximale
Extraits du giroflier (<i>Eugenia caryophyllata</i>) [92]	Chaieb et coll	2005	Acier C21	HCl 1M	91%
L'extrait de <i>Khillah</i> (<i>Ammi visnaga</i>) [93]	El-Etre et coll	2006	Acier SX 316	HCl 1M	99%
L'extrait de <i>Nypa Fruticans' Wurmb</i> [94]	Orubite-Okorosaye et coll	2007	Acier doux	HCl (0,1 et 0,5M)	98%
L'extrait de racine du plante <i>Zallouh</i> (<i>Ferula Harmonis</i>) [95]	El-Etre et coll	2008	Acier au carbone	HCL 1M	93%
L'extrait de <i>Justicia gendarussa</i> [96]	Satapathy et coll	2009	L'acier	HCl 1M	93%
Huiles essentielles thymus satureioides [97]	Bammoua et coll	2010	L'étain	HCl 0,5 M	87%
L'extrait d' <i>Uncaria gambir</i> a été étudié par en milieu [98]	Hussin et Kassim	2011	Acier doux	HCl 1M	97%
L'extrait des feuilles de <i>Ginkgo</i> [99]	Deng et Li	2012	Acier laminé à froid	HCl 1 à 5M	91%
L'extrait de <i>Punica granatum</i> [100]	Abboud et coll	2013	Acier doux	HCl 1M	94%
L'extrait de feuilles de <i>Rhazya Stricta</i> Decne [101]	A.N.Ibrahim, et A. A. Ibrahim	2014	L'acier doux	HCl 1M	82%
L'extrait des feuilles de palmier dattier sur l'acier [102]	Umoren et Gasem and I.B.	2015	Acier au carbone	HCl 1M	89%
Extrait des <i>Rutaceae</i> (<i>Rutacées</i>) [103]	Singh,et coll	2016	Acier doux	HCl 1M	98 %
L'extrait de feuilles de <i>Vitis vinifera</i> [104]	Kherraf et coll	2017	Alliage Monel 400	HCl 1M	86%
Huile essentielle de <i>Juniperus phoenicea</i> (<i>Cupressaceae</i>) [105]	Elkhotfi et coll	2018	Acier doux	HCl 1M	83%
L'extraits du <i>Thapsia garganica</i> [106]	Dob et coll	2019	Acier au carbone	HCl 1M	96%
L'huile essentielle <i>Salvia officinalis</i> [107]	Bourazmi et coll	2020	Acier au carbone	HCl 1M	83%

Chapitre III

Techniques d'étude et conditions Expérimentales

1 Matériau et électrolyte

1.1 Matériau

Les essais de corrosion ont été effectués sur les échantillons d'acier au carbone dont la composition chimique est donnée dans le tableau 1.3 :

Tableau 1.3: Composition de l'acier au carbone étudié

Elements	C	Mn	P	Cu	Al	Si	Cr	Fe
Composition (w%)	0,19	0,07	0,02	0,12	0,02	0,03	0,05	Rest

Avant chaque expérience, les échantillons d'acier au carbone de taille (5cm, 1cm, 2mm) ont été prétraités avec différentes grades du papier abrasif de granulométrie (180, 400, 600, 800 et 1200), puis rincés avec de l'eau distillée, puis dégraissés avec de l'acétone et lavés à nouveau avec de l'eau distillée, et enfin l'échantillon est séché à l'aide d'un séchoir.

1. 2. Électrolyte

La solution agressive utilisée dans les différentes études réalisées de la corrosion est la solution d'acide chlorhydrique 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La molarité de la solution HCl 1M est vérifiée par le dosage acide-base avec NaOH.

Les inhibiteurs étudiés sont de deux types :

- Inhibiteurs organiques de la famille d'indazole ; sont des produits organiques synthétisés au laboratoire de chimie organique et analytique, de la Faculté des Sciences et techniques de Beni Mellal, leurs synthèses seront détaillées dans la deuxième partie. La concentration en inhibiteurs organique varie entre 10^{-5} et 10^{-3} dans la solution HCl 1M.
- Inhibiteurs écologiques extraites des substances naturelles par l'équipe du laboratoire du bioprocess et de la biointerface, de la Faculté des Sciences et techniques de Beni Mellal. Ces extraits naturels seront bien détaillés dans la troisième partie. Les gammes de concentration d'inhibition utilisées sont de 0,001% à 1% en volume de l'extrait.

2 Techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion

2.1 Méthodes gravimétriques

La gravimétrie ou perte de masse consiste à exposer les échantillons dans un milieu corrosif pendant une durée déterminée et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. Les substrats d'acier,

Les mesures de perte de masse en acier au carbone ont été effectuées par immersion de substrat d'essai (subissent un polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce d'acier puis on mesure la masse initiale de chaque échantillon) dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'inhibiteurs testés à 298 °K. les échantillons d'acier sont pesés avant et après l'immersion de 24 heures, avant le pesage final, les coupons sont rincés avec de l'eau distillée et séchée. Les valeurs de taux de corrosion (CR), Taux de recouvrement de surface (θ), et l'efficacité d'inhibition (IE%) sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$CR = \frac{W - W'}{S \cdot t}$$

$$\theta = \frac{W - W'}{W}$$

$$IE = \frac{W - W'}{W} \times 100$$

Où W et W' sont les valeurs de perte de masse de l'acier au carbone sans et avec l'ajout de l'inhibiteur, respectivement, S est la surface totale de l'acier en cm², et t le temps d'immersion en heure.

2.2 Méthodes électrochimiques

2.2.1 Appareillage

L'appareil utilisé pour les analyses électrochimiques est un potentiostat OrigaStat contrôlé par un logiciel analytique (OrigaMaster). La cellule électrochimique de corrosion utilisée avait trois électrodes : une électrode de comptoir en platine (Pt) et une électrode de référence de calomel saturée (SCE), et l'acier de carbone comme électrode de travail d'une surface de 1cm² immergée dans l'exposition dans la solution d'analyse.



Figure 1.15: Représentation de l'appareillage électrochimique

2.2.2 Mesures électrochimiques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [108]. Ces méthodes permettant l'accès à la cinétique régissant le processus interfacial métal/solution.

2.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, ou potentiel libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Cette technique donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [109,110]

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement. La figure 1.16, montre les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps.

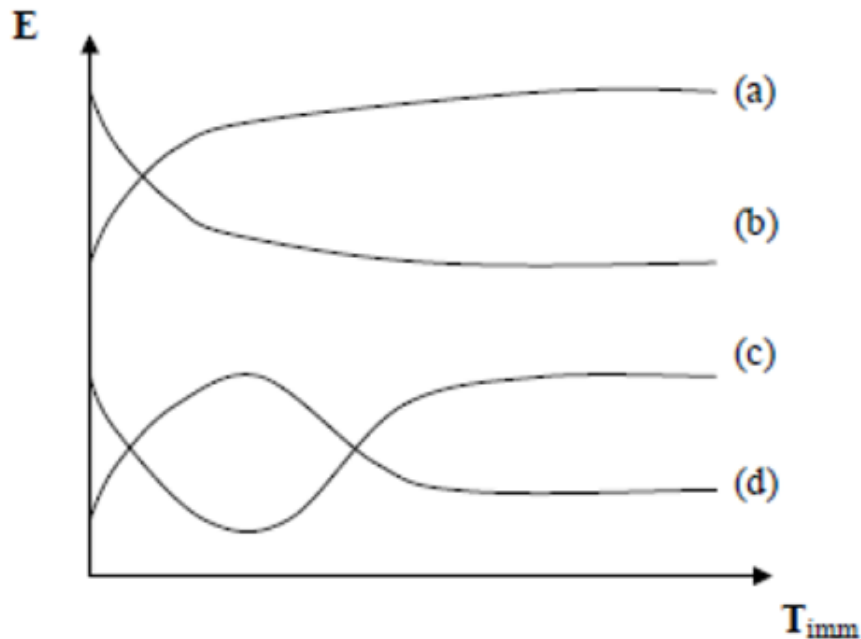


Figure 1.16: Evolution du potentiel en fonction de temps d'immersion [111]

(a) : le potentiel devient plus noble, il y a formation d'un film protecteur, dit film de Passivité : matériaux passifs.

(b) : destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble : matériaux actifs.

(c) : passivation après un début d'attaque,

(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

2.2.2.2 Courbes de polarisation

Le tracé de la courbe de polarisation est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente de processus global à l'interface métal-solution. Elles restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

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

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

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

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303}{b_c} \eta\right) - \exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) \right]$$

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

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha)n F}$$

où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable, dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta_i}{b_i}$$

(pour les branches anodique ($i=a$) et cathodique ($i=c$))

où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure 1.17).

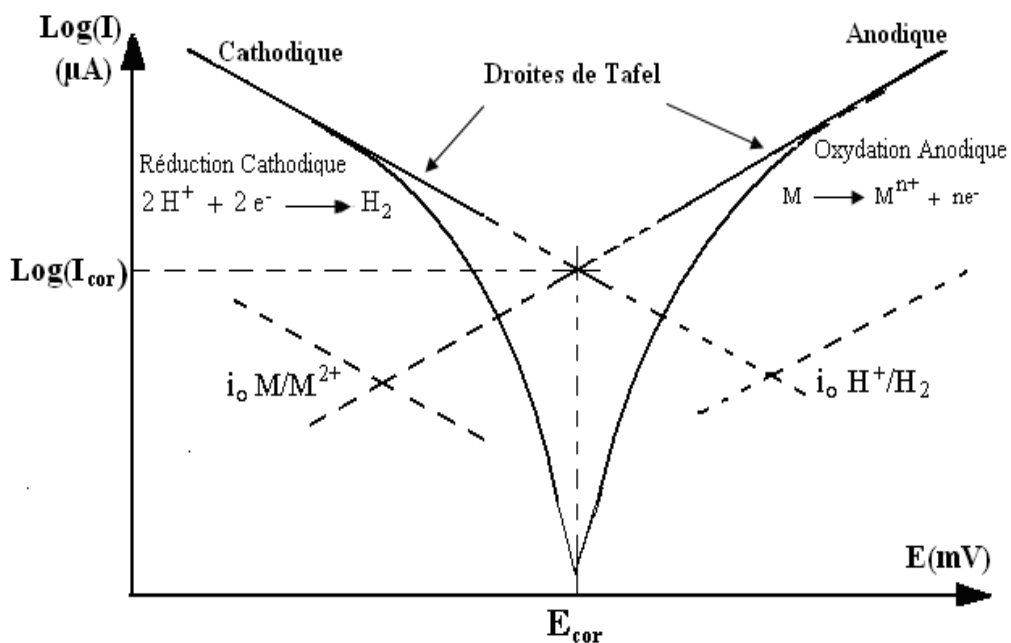


Figure 1.17 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

↳ **Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration)** : Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La

réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

↳ **Cinétique mixte** : Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule : $1/I = 1/I' + 1/I_L$, où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I' le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

❖ **Mode opératoire des mesures électrochimiques stationnaires**

Avant le tracé de chaque courbe, la surface de l'électrode de travail est bien traitée. L'électrode est maintenue avant chaque mesure à son potentiel libre de corrosion pendant 30min. Les mesures sont effectuées à température de 303K dans une solution d'acide chlorhydrique 1M.

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiocinétique avec une vitesse de balayage de 1 mV/S. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats. L'enregistrement de ces courbes se fait dans un intervalle de potentiel compris entre -750 et -100 mV/ECS du potentiel cathodique vers le potentiel anodique.

L'efficacité d'un inhibiteur peut être évalué à partir de la connaissance du courant de corrosion du métal dans une solution corrosive sans inhibiteur (i'_{corr}) et contenant une quantité connue en inhibiteur (i_{corr}). Elle est alors définie par l'équation suivante:

$$E_I = \frac{i'_{corr} - i_{corr}}{i_{corr}} \times 100$$

2.2.3 Mesures électrochimiques transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des

étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont:

- La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- La capacité d'impédance
- L'inductance d'impédance $ZI = jL\omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- ✚ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- ✚ Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [112]. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une semi boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure 1.18).

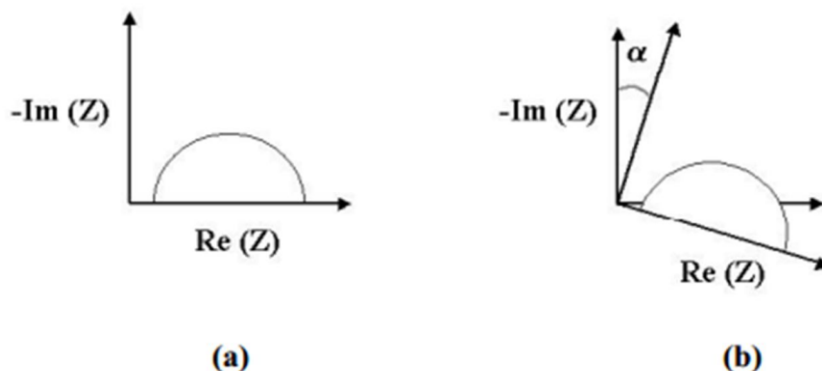


Figure 1.18: Déphasage(α) observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode ; celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure 1.19.

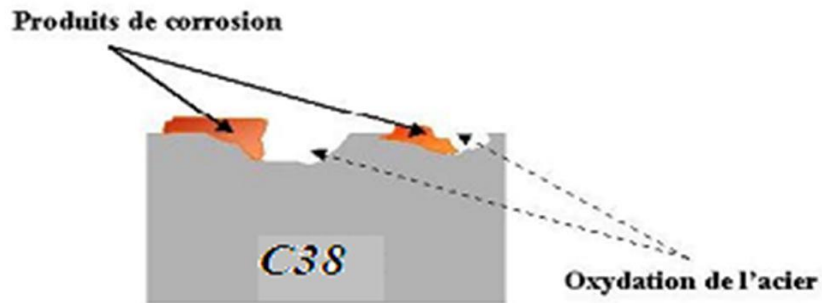


Figure 1.19: Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations de composition ou d'épaisseur du film qui se forme à la surface de l'électrode [113]. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par :

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

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient ($n = 1$) et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure 1.20:

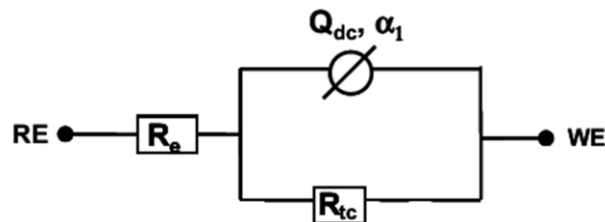


Figure 1.20: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_t). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{n-1}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} . Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie imaginaire (figure 1.21).

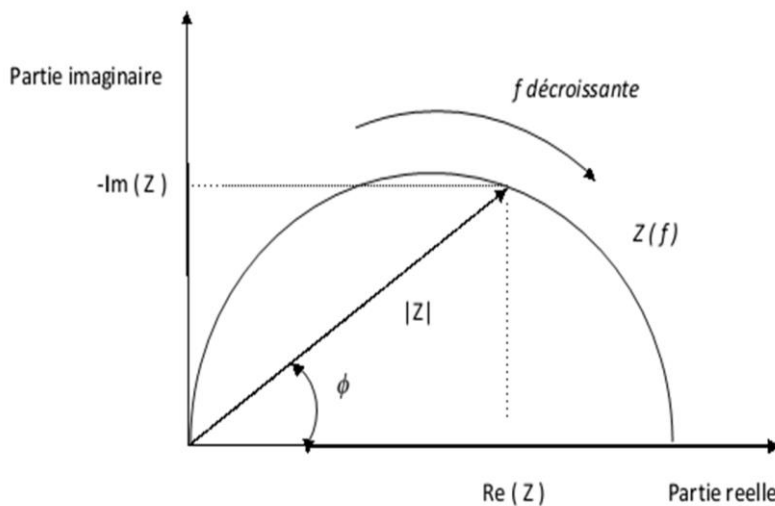


Figure 1.21: Diagramme de Nyquist

❖ Mode opératoire des mesures électrochimiques transitoires

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées à E_{OCP} dans la plage de fréquences de 1 kHz à 100 mHz en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdale de 5 mV. Les diagrammes obtenus par EIS ont été convertis en représentation nyquist.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone est calculée à partir d'équation suivante en utilisant la résistance de transfert de charge :

$$E_R(\%) = \frac{R'_t - R_t}{R_t} \times 100$$

Où R_t et R'_t sont les valeurs respectivement, de résistance de transfert de charge sans et avec l'inhibiteur.

2.3 Techniques d'analyse de surface

2.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

Nos observations MEB ont été réalisées un microscope de type: JSM-IT10 au centre d'analyse de l'Université Sultan Moulay Sliman à Beni Mellal.

2.3.2 La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy – AFM)

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, etc...), pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon.

Le principe de cette technique consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...)

En AFM, il existe 3 modes d'opération. L'AFM de contact est l'équivalent atomique du profilomètre ou de l'aiguille d'un micro-sillon. La pointe est en contact direct avec l'échantillon, et les forces répulsives en présence sont très fortes. L'AFM mode résonnant force l'ensemble pointe-levier à vibrer à une fréquence proche de sa résonance mécanique. Sous l'influence du gradient vertical des forces d'attraction de Van der Waals, la constante élastique effective de l'oscillation est modifiée et la fréquence de résonance déplacée. Ceci se traduit par une variation d'amplitude. Enfin, le « tapping mode » est un développement récent de l'AFM qui résout les problèmes de risque d'endommagement par la pointe de la surface de l'échantillon et des modifications éventuelles des propriétés de surface. La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé est un critère statistique représentant l'écart quadratique moyen du profil.

Les études topographiques des surfaces des électrodes ont été effectuées sur un microscope Nanosurf Easyscan 2 AFM en mode tapping.

Conclusion

D'après cette synthèse bibliographique, on peut conclure que la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. C'est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

En matière de protection contre la corrosion, la majorité des travaux de recherche sur l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages ont montré que les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les molécules inhibitrices peuvent agir différemment par modification à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs hétérocycliques (azoté, oxygéné, soufré ou combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

Les extraits de substances naturelles, riches sources de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés.

L'étude de l'inhibition de la corrosion peuvent être effectuée par différentes méthodes expérimentales ; perte de masse (gravimétrie), électrochimiques et d'analyse de surface.

Références bibliographiques

- [1] Corrosion et protection des métaux, AFNOR-CEFRACOR , (1992) 303.
- [2] U.R. EVANS, J. Franklin 208, 1929, pp 45, cité dans J. Robin, « Introduction aux méthodes électrochimiques ». *Edition Masson* (1967) 357.
- [3] C. Wagner, W. Traud, Z. F, « Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden », *Elektrochem.* 44 (1938) 391.
- [4] S.T. Nestic. G. Solvi, S. Skjerve, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors », *Br. corr. j.*, 32 (1997) 269.
- [5] D. Landolt, « Corrosion Metals Surface Chemistry », *Alden Press, Oxford*, (1993) 495.
- [6] V. N. Pujol Lesueur, « Etude de mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », Thèse de Doctorat Univ. Pierre et Marie Curie, Paris. (2004) 26.
- [7] L. BABOURI, « Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface », Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda (2015)
- [8] Fontana M.G; « Corrosion Engineering », *3rd edition, MC*, 18(1986) 143.
- [9] Le Xuan, B. Rondot, M. Da Cunha Belo; « Relations entre la structure électronique des films de passivation formés sur les aciers inoxydables et la susceptibilité de ces derniers à la corrosion par piqûres», *Ann. Chim. Sci., Mat.*, 23 (1998) 607.
- [10] B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, R. Ji, « An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater», *Corros. Sci.* 52 (2010) 3235.
- [11] Q.A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, Viejo F, Arrabal R, Feliú S; « Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media», *J.Electrochim.Acta.*, 53 (2008) 7890.
- [12] C. Andrade, P. Garcés, I. Martínez ; « Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide», *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2959.
- [13] H. Bensabra, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Option : Génie des Matériaux, Université de JIJEL (2016).

- [14] Kumar S, Narayanan T.S.N.S, Manimaran A, Kumar M.S; « Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution », *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007)134.
- [15] K. Ramji, D.R. Cairns, S. Rajeswari; «Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution », *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 4483.
- [16] H. Laghzil, Thèse de Doctorat national, Faculté des Sciences, Kénitra, (2007)
- [17] É. DURIF, « Caractérisation du couplage mécano-électrochimique en pointe de fissure lors de la Fissuration assistée par Corrosion Sous Contrainte - cas du Zircaloy-4 en milieu aqueux halogéné », Thèse de doctorat , l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,(2012).
- [18] R. Barry Dooley and A. Bursik, « Corrosion fatigue, (PPCnem101-Boiler HRSG Tube Failures) », *PowerPlantchem* (2009) 586 .
- [19] A. Kouache , « Ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier » , mémoire de magister, Université saad dahlab de blida , (2011)
- [20] J. Philibert, A. Vignes, Y.Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion », *Ed. Masson, Paris*, (1998).
- [21] C. Fuvelle, « Introduction à la corrosion: Formes et prévention». France, (1979).
- [22] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 de Traité des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, vol. 12 (1993).
- [23] C. Vargel, « Corrosion de l'aluminium», *Edition. Dunod, ISBN 2-10-006569-6*, (2002) 528 .
- [24] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, « Corrosion et anticorrosion, chapitre 13», *Lavoisier, Paris*, (2002) 244.
- [25] NACE Glossary of Corrosion Terms. *Mat. Protec*, 4(1965) 79.
- [26] C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, 1005 (2006) 8.
- [27] J. Broomfield, « Corrosion inhibitors for steel in concrete», *Concr Int*, (1999) 44.
- [28] C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Techniques de l'Ingénieur, COR (2005) 1005.
- [29] K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. (2005).

- [30] E. Hamer Norman, « Corrosion », *NACE*; (1973) 48.
- [31] S. Zamfir, R. Vidu, V. Brinzoi, «The Corrosion of Metallic Materials », *Printing House of Higher Education, Bucharest*, (1994) 15.
- [32] C. Lemaitre C. Fiaud, N. Pébère, « «Inhibiteur de corrosion »», *Lavoisier, Paris*, (2002) 315.
- [33] G. Trabanelli, V. Carassiti, « Advances in Corrosion Science and Technology», *Plenum Press, New York*, (1970).
- [34] S. Bradford, « Corrosion and Protection », *Van Nostrand Reinhold, New York*, 1992.
- [35] D. Landolt. « Corrosion et chimie de surfaces des métaux.», *Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne*, 12 (1997).
- [36] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, « Mécanique et ingénierie des Matériaux», *Hernès Science Publications, Paris*, (2002) 245.
- [37] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).
- [38] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, *NACE, Houston*, (1973).
- [39] G.H. Nancollas, « Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms », *Corr.*, 39 (1983) 77.
- [40] Fiaud C, *Traité corrosion – Vieillessement*, 1005(2006) 11.
- [41] G. Trabanelli , V. Carassiti, «Advances in Corrosion Science and Technology », *Plenum Press, New York* 1 (1970) 150.
- [42] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [43] J. Benard, A. Michel, J. Philibert , J. Talbot, *Métallurgie générale*, *Masson Editeurs*, (1969).
- [44] A.G. Bard; « Electrochimie Principe, méthodes et applications», *Edition Masson* (1983).
- [45] J. P.Millet, « cours Master Science et Technologie des Matériaux», *Pitesti*, (2008) 13.
- [46] S.J.Ketcham, I.S.Shaffer, « Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys», *ASTM, STP* 516, (1972) 3.
- [47] A. Zelinski, E. Puiggali, et al, «Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy », *J. Mat. Proc. Tech*,53, (1995) 491.
- [48] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [49] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, « The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies», *Mater. Chem. Phys*, 113 (2009) 150.

- [50] L.I. Antropov, « 1st International Congress on Metallic Corrosion », *Butterworths, London*, (1962) 147.
- [51] A. Khadraoui. « Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier », Thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).
- [52] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », 1st Edn, *Alden Press, Oxford*, 495 (1993).
- [53] P.W. Atkins, « Éléments de chimie physique », *Phys. Chem, Oxford.*, (1998).
- [54] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik; « Metallic corrosion inhibitors» *Pergmon Press, Oxford.* (1960)196.
- [55] M. Lebrini, « Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », Thèse de doctorat, Lille 1, (2005).
- [56] D.D.N.Singh, R.S. hadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal; « Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid», *Br. Corr. J.*, 14 (1979) 235.
- [57] O. Radovici « Proceedings of the 2nd European Symposium », *Corros., Inhibitors*, 2(1965)178.
- [58] G.K. Gomma; « Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid», *Mat. Chem. Phys.*, 55 (1998) 131.
- [59] G. Schmitt, B. Olbertz, « Untersuchungen zum Einfluß von Inhibitoren auf die Wasserstoffversprödung von unlegiertem Stahl in Salzsäure », *Werk., Korr.*, 29 (1978) 451.
- [60] D Mukherjee, NS Rawat « Corrosion effects of decomposition of organic fibre cores and pyritic dusts on wire ropes », *Br. Corr. J.*, 20 (1985) 19.
- [61] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska, S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, 14 (1986) 8.
- [62] T. Das, « Pickling of High-Carbon Steels», *Metalloberfläche.*, 41 (1987) 465.
- [63] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, «The Action of Inhibitors in Acidic Pickling», *Ochr. Prized, Korz*, 29 (1986) 231.
- [64] W. Machu, « 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors », *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 107 (1971).
- [65] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, « Triazoles as inhibitors of corrosion of mild steel in acids », *Corros. J.*, 5 (1970) 270.

- [66] P.N.G. Shankar, K.I.J.Vasu. « Benzotriazole as an Inhibitor of Corrosion of Mild Steel in Sulfuric Media», *Electrochem. Soc. India.*, 32 (1983) 47
- [67] N. Harckerman, R.M. Hurd, « 1st International Congress on Metallic Corrosion », *Butterworths, London*, (1962) 166.
- [68] HT Rahal, AM Abdel-Gaber, « Inhibition of steel corrosion in nitric acid by sulfur containing compounds», *Chem. Eng.*, 203 (2016) 435.
- [69] A.G. Alshkel, M. Hefny, A.R. Ismail, M.A. El-basiony, «Heterocyclic thiourea derivatives as inhibitors for acid corrosion of mild steel », *Corros. Prev. & Cont.*, 34 (1987) 155.
- [70] R.L. Every, O.L Riggs, « Organic Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid», *Mat. Prot.*, 3 (1964) 46.
- [71] F. Zucchi, G. Trabanelli, « 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors », Univ.Ferrara, Italy, 27 (1990) 330.
- [72] Y. ELaoufir, H. Bourazmi, H. Serrar, H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Guenbour, S. Boukhriss, H. Oudda, « The role of 3,8-bis(4-chlorophenyl)-2,6-dioxo-2,3,4,6-tetrahydro-1Hpyrido[1,2-b][1,2 ,4]triazine-7,9-dicarbonitrile on the corrosion inhibition of steel in HCl media», *Der. Pharm. Lett.* , 6 (2014) 526.
- [73] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, « Structural investigation of N-arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid», *Corros.*, 48 (1992) 924.
- [74] S. K. Ahmed, W. B. Ali, et A. A. Khadom, « Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid», *Int. J. Ind. Chem*, 10 (2019) 159.
- [75] H. Tayebi, H. Bourazmi, A.B. Himmi. El Assyry, Y. Ramli, A. Zarrouk, A. Geunbour, B. Hammouti, E. Ebenso Eno; « An electrochemical and theoretical evaluation of new quinoline derivative as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solutions », *Der. Pharm. Lett.*, 6 (2014) 20.
- [76] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, « The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media », *Corros. Sci.*, 42 (2000) 127.
- [77] I. Forsal, L. Lakhrissi, K. Naji, S. Abirou, M. Ebn Touhami, B. Lakhrissi, M. Addou. « The efficiency of corrosion inhibitor as given by electrochemical impedance spectroscopy Tafel

- polarization and weight-loss measurements», *Spectr.Let*, 43 (2010) 136.
- [78] A. Harmaoui, H. Bourazmi, M. El Fal, M. Boudalia, M. Tabyaoui, A. Guenbour, A. Bellaouchou, Y. Ramli, E.M. Essassi, « Study of triazolotiazepinon as a corrosion inhibitor in 1M hydrochloric acid», *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 2509.
- [79] M. Boudalia, N.K. Sebbar, H. Bourazmi, S. Lahmidi, Y. Ouzidan, E.M. Essassi, H.Tayebi, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Zarrrouk, « Anti-corrosive properties of new Benzothiazine derivative on mild steel corrosion in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigations», *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 878.
- [80] M. Sudheer, M. A. Quraishi, «2 -Amino-3,5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 2851.
- [81] H. B. Ouici, M. Belkhouda, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk & B. Hammouti, « Adsorption and inhibition effect of 5-phenyl-1, 2, 4-triazole-3-thione on C38 steel corrosion in 1 M HCl », *Res. Chem. Intermed*, 41 (2015) 4617.
- [82] N. Abdulwali, F. Mohammed, Al subari, Abdosalam, H Ghaddar, Effect of thiazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1 M HCl solution», *Int. J. Elect.* 11 (2014) 6402
- [83] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, « Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems », Proceedings from European Federation of corrosion *EUROCORR.'97. I* (1997) 186.
- [84] M.H.H. Nkunya, « Natural chemicals for disease and insect management. Professorial inaugural lecture series No. 44 », Colour Print (T) Ltd, *Dar es salaam* (2002) 72.
- [85] A.M Abdel-Gaber, et al, « Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media », *Corros. Sci.*, 48 (2006) 2765.
- [86] P.B Raja, M.G. Sethuraman, « Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review », *Mater. Lett.* 62 (2008) 113.
- [87] C. Marangoni, P. Stephanelli, « Distinction between inhibitive paints and mechanically excluding paints made, based on laboratory and field tests», *J. Chem.Soc.* 25 (1972) 116.
- [88] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, « Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract », *Corros. Sci.* 47 (2005) 385.
- [89] A.Y. El-Etre, « Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution», *Corros. Sci.* 40 (1998) 1845.

- [90] A.Y. El-Etre, « Inhibition of aluminum corrosion sing Opuntia extract », *Corros. Sci.* 45 (2003) 2485.
- [91] O. L.Riggs, « Corrosion Inhibitors », Jr., in C.C. Nathan (Ed.), *NACE, Houston, TX*, (1973) 11.
- [92] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti B, M Benkaddour, « Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives », *J. Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199.
- [93] A. Y.El- Etre, «Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel », *App. Surf. Sci.*, 252, (2006) 8521.
- [94] K. Orubite-Okorosaye, et al, «Synergistic Effect of Potassium Iodide on Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl Medium by Extracts of Nypa Fruticans Wurmb », *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 11 (2007) 27.
- [95] A.Y. El-Etre, « Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root », *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008) 278.
- [96] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. « orrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution », *Sci.* 51 (2009) 2848.
- [97] L. Bammou et al., « Thermodynamic properties of Thymus satureioides essential oils as corrosion inhibitor of tinplate in 0.5 M HCl: chemical characterization and electrochemical study», *Green. Chem. Lett. Rev.*, 3 (2010) 173.
- [98] M.H. Hussin, M. J. Kassim, « The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1M HCl », *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 461.
- [99] S. Deng, X. « Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions», *Sci.* 55 (2012) 407.
- [100] Y. Abboud, et al, « Punica granatum leave extract as green corrosion inhibitor for mild steel in Hydrochloric acid », *MATEC Web of Conferences*, 5 (2013) 3.
- [101] A. N.Ibrahim, A. A. Ibrahim, « UAE Rhazya Stricta Decne extract as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution », *Anti-Corros. Method. M*, 61 (2014) 261.
- [102] S.A. Umoren, Z.M. Gasem and I.B. Obot, « Date palm (Phoenix dactylifera) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution », *Anti-Corros Method M*, 62 (2015) 19.
- [103] P. Singh,et al, «Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies », *J. Molec. Liq.*, 216 (2016)164.

- [104] S. Kherraf, E. Zouaoui, M. S. Medjram, « Corrosion inhibition of Monel 400 in hydrochloric solution by some green leaves». *Anti-Corros. Method. M*, 64 (2017) 347.
- [105] Y. Elkhotfi, I. Forsal, E. M. Rakib, et B. Mernari, « The inhibition action of essential oil of *J. Juniperus Phoenicea* on the corrosion of mild steel in acidic media», *Port. Electrochim. Acta*, 36 (2018) 77.
- [106] K. Dob, E. Zouaoui, N. Ammouchi, et D. Zouied, « Corrosion Inhibition of A 106 Gr B Carbon Steel by *Thapsia Garganica* Extracts in 1 M Hydrochloric Acid», *Anal. Bioanal. Electrochem*, 11 (2019) 1500.
- [107] H. Bourazmi et al, « Essential Oil of *Salvia officinalis* as Novel Eco-Friendly Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solution: Weight Loss, Electrochemical and XPS Studies», *Prot Met Phys Chem Surf*, 56 (2020) 105.
- [108] W.B. Rossiter, F.J. Hamilton, « Physical methods of chemistr », *Electrochem. Meth, New-York*, 2 (1986) 904.
- [109] C. Mendibide, « Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspects chimiques, mécaniques et tribologiques », Thèse génie de matériaux, INSA de Lyon, (2003) 179.
- [110] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand. « Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods», *Electrochem Acta*, 51 (2005)1076.
- [111] E.L. Liening, « Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice », Process Industries Corrosion, *NACE, Houston*, (1986) 85-122.
- [112] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Lausanne, Presses poly-techniques et universitaires Romandes, (2004) 123.
- [113] C.A. Schiller, W. Strunz, « The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models », *Electroch. Acta*, 46 (2001) 3619.

Partie 2

*Étude de l'inhibition de la corrosion de
l'acier au carbone en milieu HCl 1M par
les Indazoles*

Introduction

Les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'étude des dérivés hétérocycliques tels que les dérivés benzimidazole [1-3], les Triazoles [4-6], les oxadiazoles [7-9] ainsi que les thiazoles [10,11] et mercaptothiazoles [12-15].

L'indazole est reconnue comme un pharmacophore très efficace dans la chimie médicinale ainsi que d'être le noyau d'importants hétérocycles contenant de l'azote qui montrent une large gamme d'activités biologiques [16,17]. Certains d'entre eux exercent pharmacologiquement intéressant antiprolifératif / activité apoptotique contre les lignées cellulaires humaines et murines [18-20].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude anti-corrosif de quelques composés organiques de type indazole, en milieu HCl 1M et en utilisant la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé le microscope à force atomique (AFM) pour la deuxième série des composé organiques.

Cette partie est divisée en deux chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à l'effet inhibiteur d'un nouveau dérivé de la famille d'indazole, à savoir : (Z)-2-(1-Méthyl-5-nitro-1H-indazol-4-yl)-3-(3-nitrophényl) acrylonitrile (51K2).

L'efficacité d'inhibition de la corrosion de trois composés organiques de la famille d'indazole ; (3Z)-3-(1-(2-méthyl-2H-indazol-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R1), (3Z)-3-(1-(2-allyl-2H-indazole-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R2), 2-éthyl-6-(2,5-diméthyl-1H-pyrrol-1-yl)2H-indazole (R3) sur l'acier doux dans la solution HCl 1M a fait l'objet du deuxième chapitre.

Chapitre I

Propriétés anticorrosives du composé Nitroindazole-acrylonitrile pour l'inhibition de corrosion de l'acier de carbone dans HCl 1M

1 Inhibiteur utilisé

Le composé (Z)-2-(1-Méthyl-5-nitro-1H-indazol-4-yl)-3-(3-bromophényl)acrylonitrile, (51K2) a été obtenu par l'intermédiaire de condensation de Knoevenagel (figure 2.1) de nitroindazolylacetonitrile (A) [21] avec les aldéhydes aromatiques m-bromo-benzaldehyde présentés. La réaction a été effectuée dans la solution d'éthanol, et la piperidine (1 équivalent) a été ajoutée, puis le mélange a été agité à température ambiante pendant 48 heures. Une chromatographie de couche d'étain du mélange de réaction a indiqué la consommation du matériel de départ et la formation d'un précipité. La filtration et la cristallisation dans l'éthanol du solide isolé, offerts aux produits 51K2 en bon rendement (79%) [22].

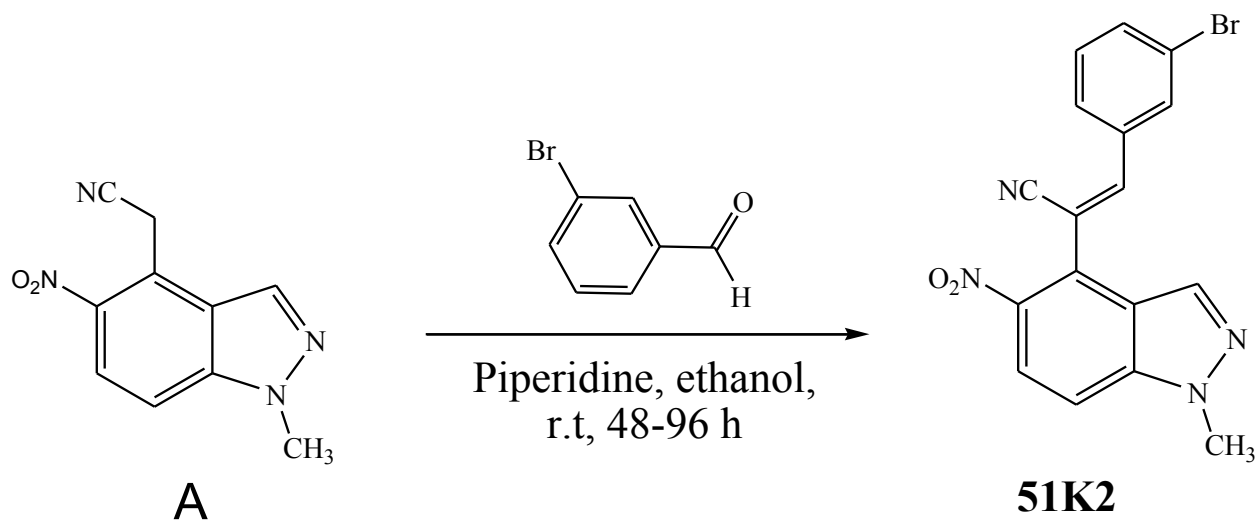


Figure 2.1. Réaction synthétique du composé 51K2.

Les structures du composé 51K2 obtenus à partir du Knoevenagel ont été confirmées par des techniques spectroscopiques et spectrométriques, à savoir, 1D (1H et 13C spectres) et 2D [(1H,1H) COSY, (1H,13C) HSQC et (1H,13C) HPLC] RMN et techniques de masse.

2 Etude gravimétrique

L'étude de l'inhibition de la corrosion et de la corrosion par la technique de perte de masse est utilisée dans de nombreuses recherches comme un outil puissant [23-27].

Les mesures gravimétriques de l'acier au carbone ont été effectuées par immersion de coupons d'essai dans HCl 1M sans et avec l'ajout de 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} mol L⁻¹ de l'inhibiteur testé à 298K. les échantillons d'acier sont pesés avant et après l'immersion de 24 heures, avant le pesage final, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et séchée. Les valeurs de taux de corrosion (CR), le taux de recouvrement de surface (θ), et l'efficacité d'inhibition (IE%) sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$CR = \frac{W - W'}{S \times T}$$

$$\theta = \frac{W - W'}{W}$$

$$IE = \frac{W - W'}{W} \times 100$$

Où W et W' sont les valeurs de perte de masse de l'acier au carbone sans et avec l'ajout de l'inhibiteur, respectivement, S est la surface totale de l'acier en cm², et T le temps d'immersion en heure.

Le tableau 2.1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}) et du pourcentage d'efficacité inhibitrice EI (%) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de 51K2 en milieu acide chlorhydrique.

L'analyse des résultats du tableau 2.1, nous montre clairement que cette molécule possède d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M. On remarque aussi que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 78 % pour la concentration 10^{-3} mol L⁻¹ de 51K2.

Tableau 2.1 : Paramètres gravimétriques de l'acier au carbone en HCl 1M à 289K en absence et en présence de différentes concentrations de 51K2 après 24 h d'immersion

La concentration d'inhibiteur, (mol L ⁻¹)		W (g)	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)
Blanc		0,0715	0,5968	-	-
51K2	10 ⁻⁵	0,0307	0,2558	0,57	57
	10 ⁻⁴	0,0224	0,1867	0,69	69
	10 ⁻³	0,0158	0,1317	0,78	78

La structure moléculaire de l'inhibiteur est responsable de son adsorption a des interfaces métal/solution telles que la haute densité d'électrons du benzène en raison de la présence d'électrons aromatiques π anneau et des paires d'électrons hétéroatomes et la présence des groupes actifs comme le groupe bromure, le groupe nitro, et le cyanide qui peut être hydrolysé en présence de 1M HCl au groupe amide qui a augmenté l'efficacité inhibitrice. Avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et l'augmentation du temps d'immersion favorise la quantité de molécules inhibiteurs adsorbé à l'interface métal/solution. Ce qui donne une couche isolante à l'interface métallique, cette surface moléculaire diminue le contact entre le milieu corrosif et la surface métallique [28–32].

3 Etudes électrochimiques

3.1 Les courbes de polarisation potentiodynamique (PDP)

La figure 2.2 donne les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans les solutions HCl 1M sans et avec différentes concentrations du composé synthétisé 51K2 à 298K. les paramètres électrochimiques tels que la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b_c et b_a) et l'efficacité d'inhibition ($E\%$) sont indiqués dans le tableau 2.2. L'efficacité d'inhibition est calculée à l'aide de l'équation suivante.

$$EI = \frac{i'_{corr} - i_{corr}}{i'_{corr}} \times 100$$

Où i'_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

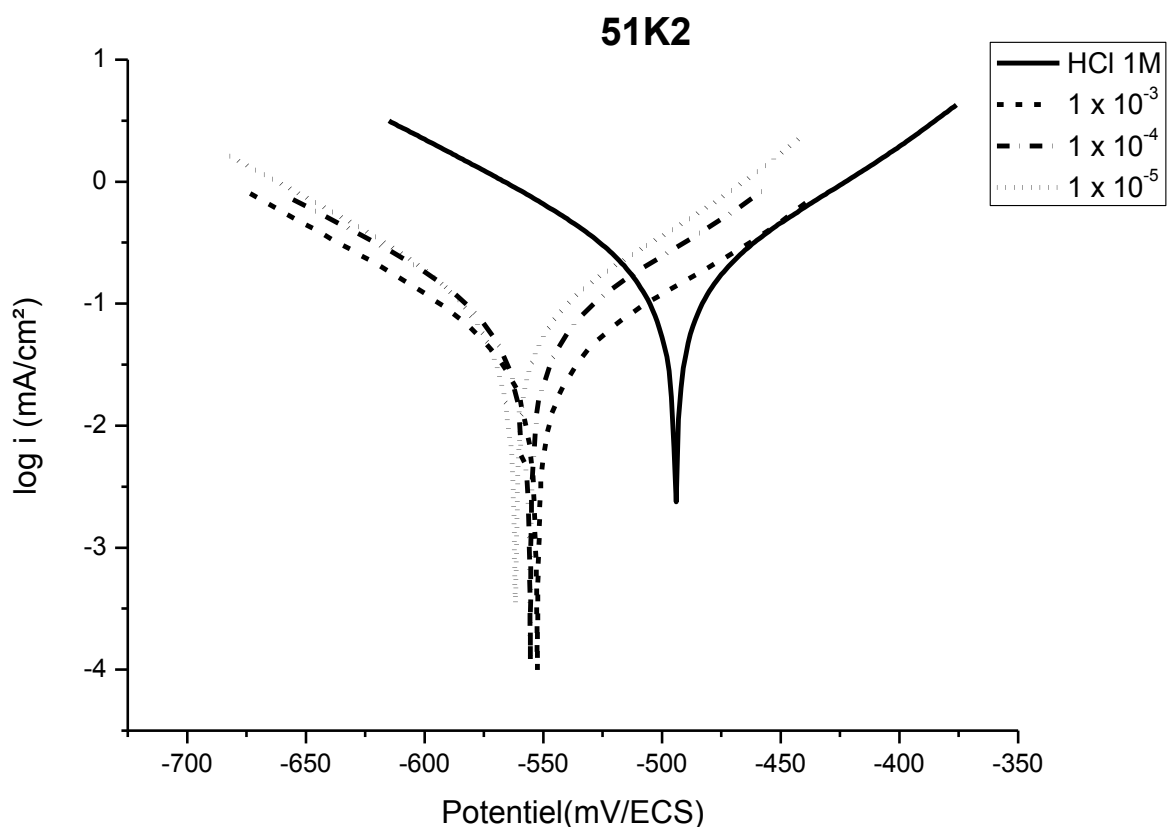


Figure 2.2 Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M avec différentes concentrations de 51K2

Tableau 2.2 : Paramètres de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence et en absence de 51K2

Concentration d'inhibiteur (mol L ⁻¹)		E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)	b _c (mV/dec)	b _a (mV/dec)	EI (%)
HCl 1M		-494,2	0,193	-84,3	80,6	-
51K2	10 ⁻⁵	-562,3	0,084	-93,3	83,2	56
	10 ⁻⁴	-556,2	0,062	-97,2	85,2	68
	10 ⁻³	-552,6	0,038	-92,5	90,7	80

Les pourcentages d'efficacité de l'inhibition (IE) ont été calculés à partir des valeurs des courants de corrosion et les résultats ont été résumés au tableau 2.2. Il est remarquable que l'efficacité d'inhibition soit proportionnelle à la concentration, elle augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs et atteint 80% pour la concentration 10⁻³ mol L⁻¹ de 51K2.

L'examen de figures 2.2 et du tableau 2.2 révèle que les valeurs b_a et b_c des pentes anodiques et cathodiques de Tafel ont été réduites après l'ajout de 51K2 par rapport à celles de blanc. À partir de ces résultats expérimentaux, on peut expliquer que l'ajout du composé synthétisé 51K2 au milieu corrosif a inhibé l'évolution cathodique de l'hydrogène [33]. L'ajout du composé 51K2 modifie légèrement les valeurs d' E_{corr} , dans le domaine anodique, il est noté que la présence du 51K2 entraîne une réduction des densités du courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que ce composé a un effet cathodique et anodique. Donc l'inhibiteur étudié agit comme un type mixte [34,35].

3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

De nombreux travaux [36,37] 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 [38-41] 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 , à 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 [42,43].

Les diagrammes de Nyquist obtenus en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur dans la solution d'acide chlorhydrique 1 M sont illustrés dans la figure 2.3, le tableau 2.3 montre les paramètres électrochimiques correspondants. L'efficacité d'inhibition a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R'_t - R_t}{R_t} \times 100,$$

Où R'_t et R_t sont les résistances de transfert charge dans les solutions avec et sans inhibiteur.

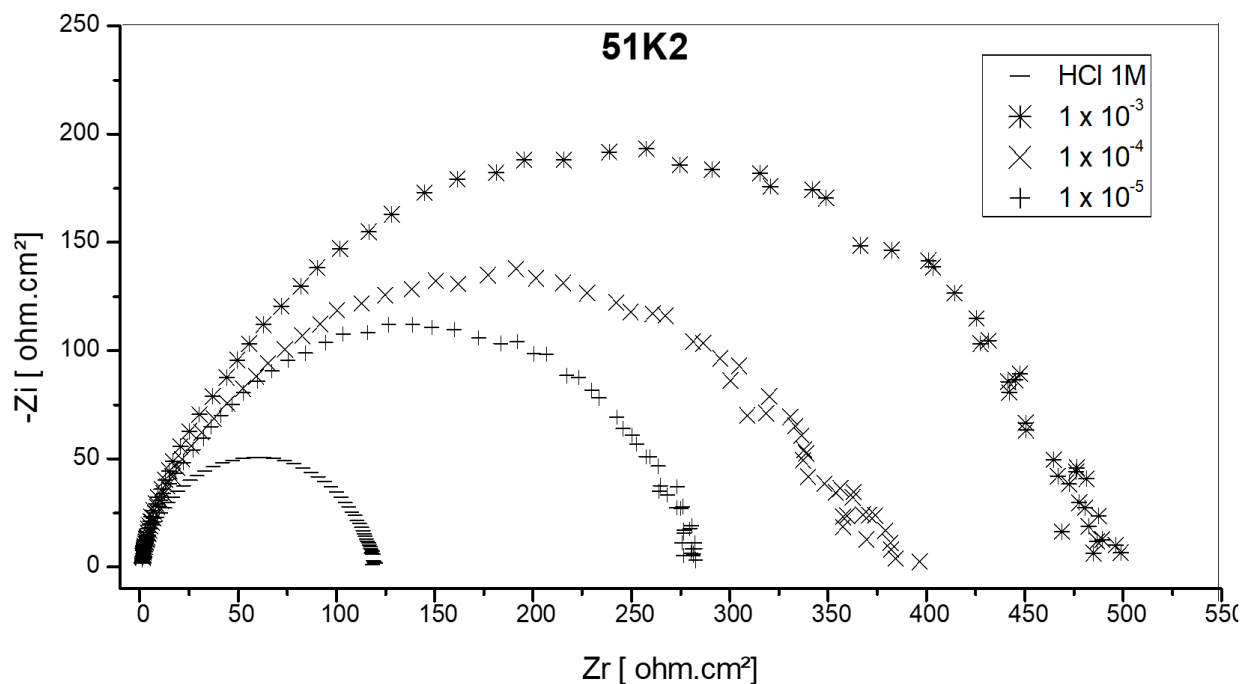


Figure 2.3. Spectres d'impédance de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du 51K2 .

Tableau 2.3 : Paramètres d'impédance obtenus pour l'acier au carbone en solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de 51K2.

Concentration d'inhibiteur (mol L ⁻¹)		R _s (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	R _t (Ω.cm ²)	EI (%)
HCl 1M		1,1	133	119	-
51K2	10 ⁻⁵	1,3	63	282	58
	10 ⁻⁴	1,0	48	384	69
	10 ⁻³	1,5	45	499	76

La figure 2.3 montre que tous les spectres d'impédance ont des demi-cercles simples, ce qui indique une formation de complexes de transfert de charge entre la surface métallique et les molécules inhibitrices à l'interface de la solution d'électrode, et que les réactions de corrosion sont contrôlées par le processus de transfert [44,48].

Les diagrammes de Nyquist peuvent être modélisés en utilisant un circuit équivalent simple représenté sur la figure 2.4 dont la capacité de la double couche (C_{dl}), et la résistance de transfert de charges (R_t) est introduite en parallèles et la résistance de la solution électrolytique (R_s) est introduite en série dans le circuit. Cette approche classique du modèle convient aux systèmes homogènes.

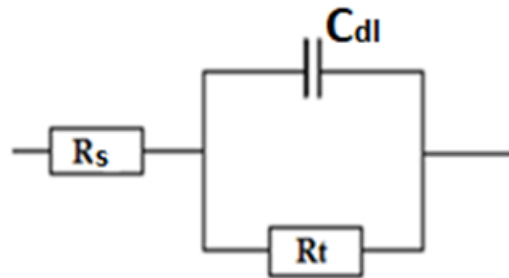


Figure 2.4. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte en présence de 51K2

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du 51K2 pour la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont données dans le tableau 2.3.

A partir de ce tableau, nous remarquons, qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs il y a augmentation des valeurs de résistance au transfert de charge. Les résultats d'impédance obtenus pour le témoin sont semblables à ceux obtenus par Nabel A. Negm et coll [49]. L'augmentation de la concentration s'accompagne aussi d'une diminution dans les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} . La diminution de ce paramètre est attribuée à l'adsorption des molécules 51K2 à la surface de l'acier en conduisant à la formation d'une couche protectrice à la surface métallique [50,51]. En effet, plus l'épaisseur du dépôt organique à la surface métallique augmente et/ ou plus la constante diélectrique diminue [52],

4 Comparaison des efficacités

La comparaison des valeurs d'efficacité d'inhibition obtenues par polarisation électrochimique, impédance électrochimique et mesures de perte de poids montre qu'elles sont en bon accord (figure 2.5). La différence notable dans les valeurs de l'efficacité de l'inhibition de ces méthodes électrochimiques (SIE et PDP) peut être liée à la nature de chaque technique, où les mesures PDP fournissent la cinétique en temps réel des processus électrochimiques; polarisation

de l'éventail du potentiel avec des changements irréversibles dus au processus de mesure [53], tandis que les données de SIE sont obtenues au potentiel de circuit ouvert (OCP) et fournissent des valeurs mesurées de résistance globale à l'interface électrode-électrolyte.

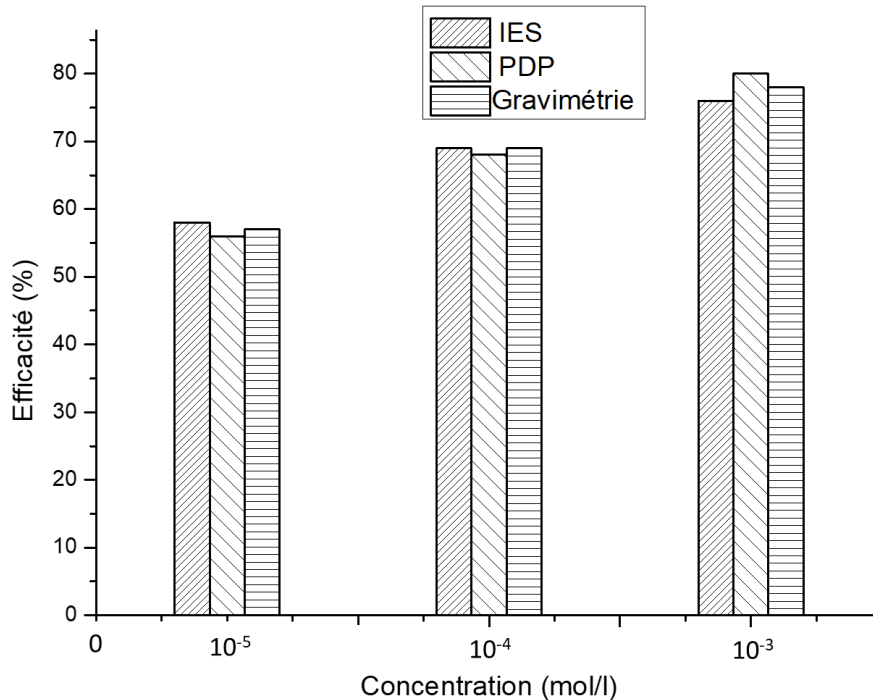


Figure 2.5: Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir du courbe de polarisation (PDP) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la gravimétrie pour le composé 51K2 étudié.

5 Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur ces derniers. Cette dernière est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer : la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons peut avoir lieu via les électrons π des molécules possédant des

liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme les cas du (Z)-2-(1-Méthyl-5-nitro-1H-indazol-4-yl)-3-(3-nitrophényl) acrylonitrile (51K2). En générale, l'adsorption se fait par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les mesures gravimétriques en utilisant l'équation :

$$\theta = \frac{w - w'}{w},$$

Pour trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative à notre étude, nous avons tracé pour l'inhibiteur testés (51K2), de différents types d'isotherme à savoir : Langmuir, Temkin, et Frumkin (Figure 2.6) pour la température de 298 K.

Selon le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b C_{inh}$$

Où b désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$$

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que ceux de Frumkin ou de Temkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations :

$$C \cdot K_{ads} = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (\text{Frumkin})$$

$$C \cdot K_{ads} = \exp(-2a\theta) \quad (\text{Temkin})$$

Où a une constante d'interaction entre particules adsorbées

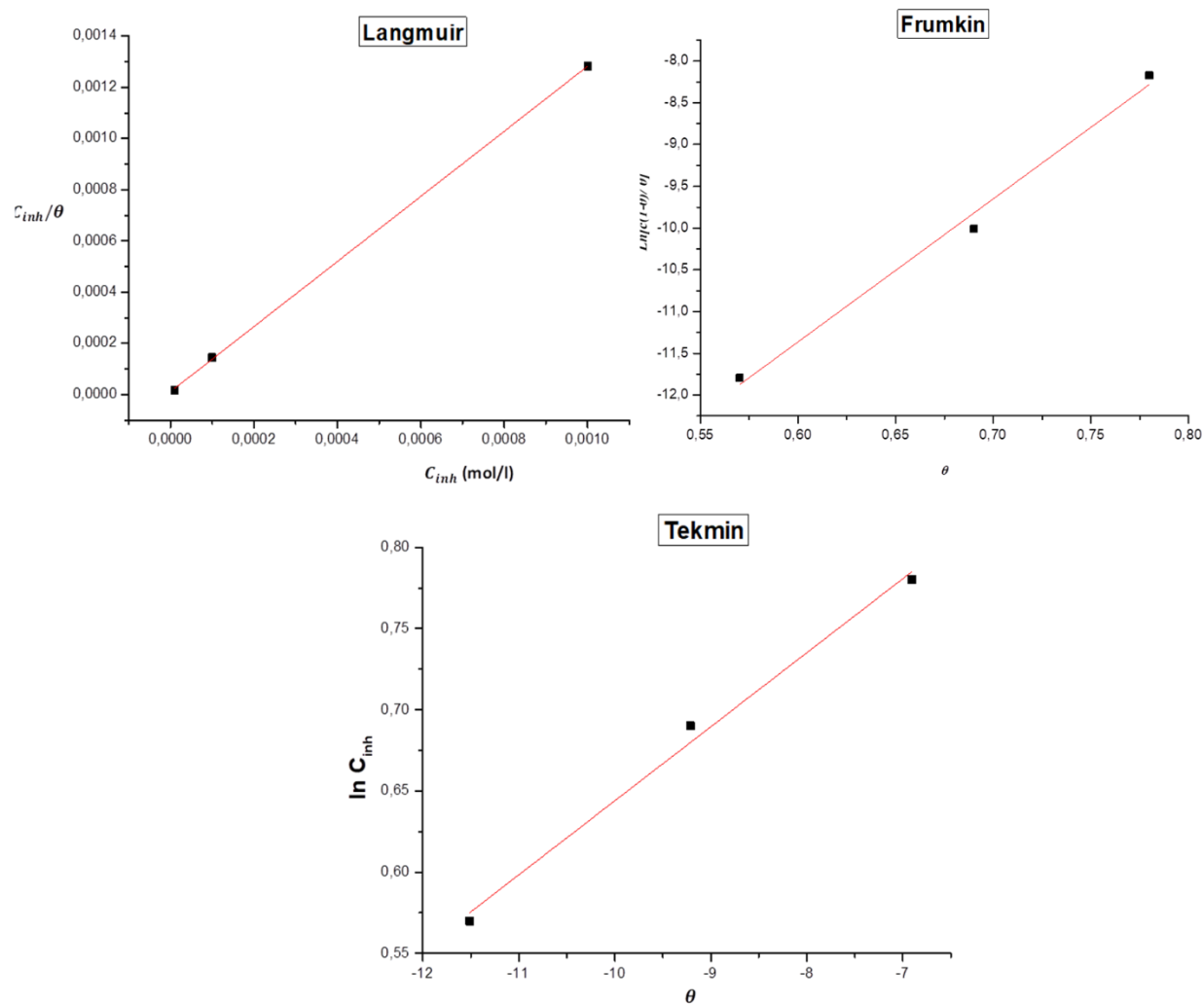


Figure 2.6 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence du composé 51K2 (obtenues à partir de la Gravimétrie) à 298K.

L'analyse de ces figures montre que la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption du composé 51K2 sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Chapitre II :

**Composés hybrides : Indazole-pyrrole et
Indazole-pyrones comme inhibiteurs de
corrosion pour l'acier au carbone dans un
milieu acide chlorhydrique**

1 Synthèse des inhibiteurs

1-Allyl-5-nitroindazole (1,0 mmol) a été ajouté à un mélange de poudre anhydre de SnCl₂ (460 mg, 4,0 mmol) et acide acétique (0,572 ml, 10 mmol) dans le tétrahydrofuran (10 ml), suivi l'ajout de 2,5-hexadiane (1,0 mmol) en THF (15 ml). Le mélange de réaction a été agité à 353 K pendant 4 h. Une fois la réaction terminée, le mélange a été dilué avec de l'acétate d'éthyle (30 ml), versé dans 10 % de NaHCO₃ (30 ml), puis extrait avec de l'acétate d'éthyle (350 ml) (Figure 2.7). Les extraits organiques ont été séchés sur MgSO₄, filtrés et concentré. Le résidu a été purifié par chromatographie de colonne sur gel de silice utilisant l'acétate d'éthyle/hexane (3/7) à se permettre le titre composé indazole en bon rendement. Le titre composé a été recristallisé dans l'éther éthylique donnant des cristaux incolores.

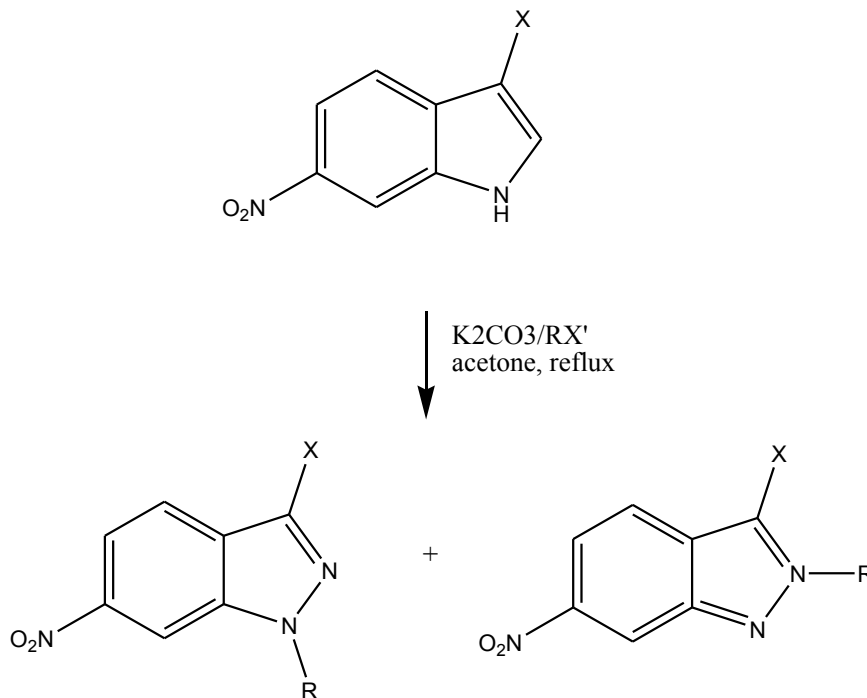


Figure 2.7: synthèse de N-alkyle-6-nitroindazole

Les molécules des composé étudiés (3Z)-3-(1-(2-méthyl-2H-indazol-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R₁), (3Z)-3-(1-(2-allyl-2H-indazole-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R₂), 2-éthyl-6-(2,5-diméthyl-1H-pyrrol-1-yl)2H-indazole (R₃) [54], (figure 2.8) comme inhibiteurs sont construites à partir d'un système d'anneau d'indazole (C1-C7/N2/N3) lié à un groupe d'allyle et à 2,5-diméthyl-pyrrol-1-yl méthyle.

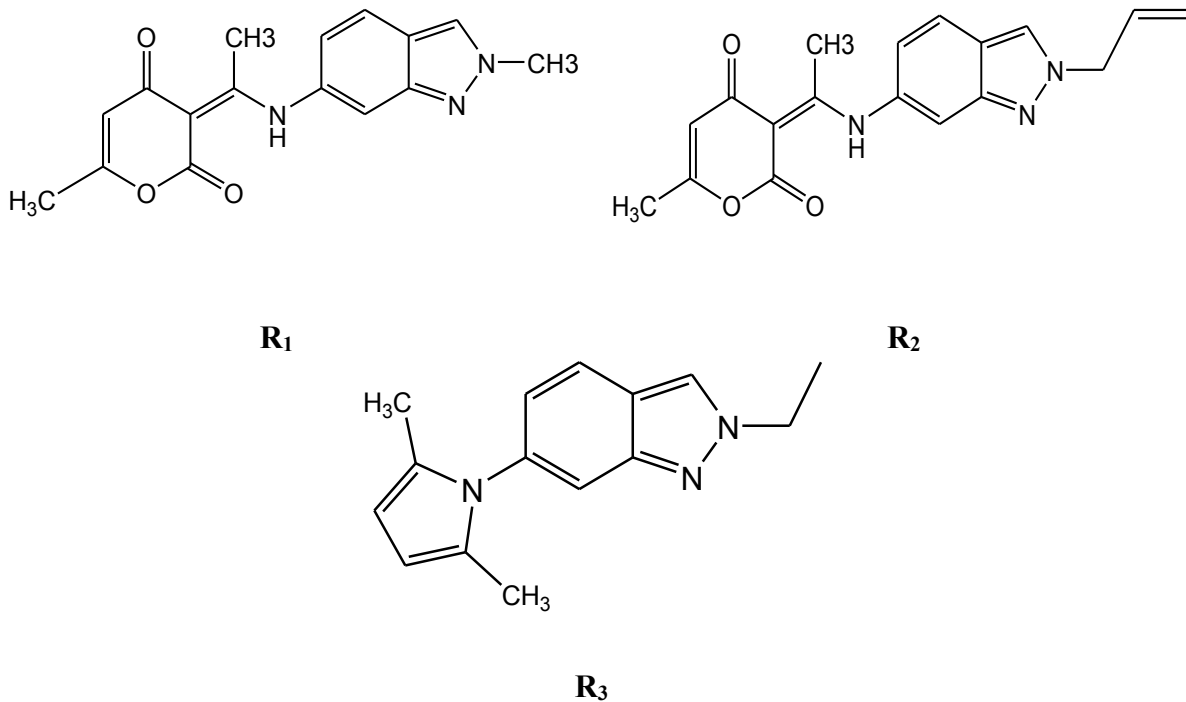


Figure 2.8: Structures des composés R₁, R₂ et R₃

2 Effet de la concentration des molécules indazole

2.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de Tafel cathodiques et anodiques de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de produits organiques testés après un temps d'immersion de 30 minutes sont indiquées dans la figure 2.9. Les différents paramètres électrochimiques sont présentés dans le tableau 2.4, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la pente anodique de Tafel (b_a), la pente cathodique de Tafel (b_c), le taux de recouvrement, et l'efficacité de l'inhibition (EI). Cette dernière est donnée par la relation suivante:

$$E_I(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr/inh}}{i_{corr}} \times 100$$

Où i_{corr} et $i_{corr/inh}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement déterminées par extrapolation des courbes de polarisation au potentiel de corrosion.

Le paramètre θ représentant le taux de recouvrement de la surface métallique (on va l'utiliser dans la partie de l'isotherme d'adsorption) par les molécules inhibitrices, est déterminé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}/inh}{i_{corr}}$$

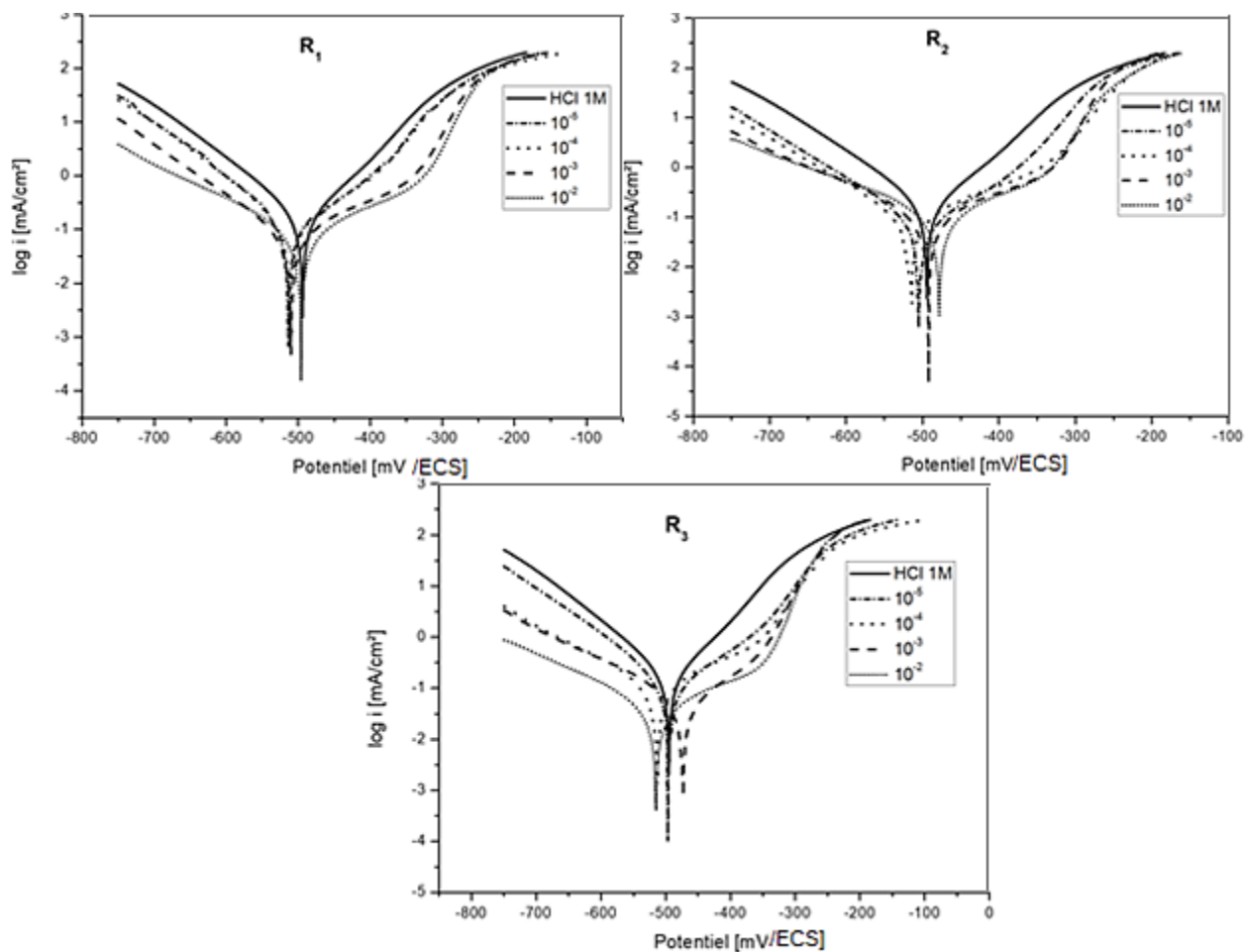


Figure 2.9 : Courbes de polarisation Potentiodynamique de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en l'absence et la présence de différentes concentrations de R₁, R₂ et R₃ à 298 K.

La présence de chaque inhibiteur provoque une augmentation du paramètre θ avec et une diminution remarquable de la densité du courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. En conséquence, l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteurs. Cette dernière atteint des valeurs maximales pour la concentration de 10⁻² en inhibiteur pour les trois composés organiques étudiés. L'efficacité inhibitrice augmente dans le sens suivant : R₂ (75%), R₁ (79%), R₃ (90%). Ces résultats confirment que ces trois dérivés

d'indazole sont de bons inhibiteurs dans HCl 1M, et que le composé R₃ est plus efficace que les deux autres composés.

À partir de la figure 2.9, l'ajout de molécules R₁, R₂ et R₃ dans la solution acide modifie les pentes de polarisation cathodique et anodique et déplace légèrement le potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs, par rapport au résultat obtenu en l'absence d'inhibiteurs. Ces résultats expliquent que le mode inhibiteur de l'inhibiteur dépendait du potentiel de l'électrode. Cela est probablement dû à l'augmentation de la surface que l'acier dissous et à l'adsorption des composés organiques [55]. Cela indique que l'ajout d'inhibiteurs réduit la dissolution cathodique de l'acier au carbone et retarde également la réduction de l'hydrogène. Ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte et montrent une influence plus conséquente dans les parcelles de polarisation cathodique par rapport aux parcelles anodiques [56].

Tableau 2.4 : Paramètres de polarisation et efficacité d'inhibition correspondante pour l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de R₁, R₂ et R₃ à 298 K.

	C	E(mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	b_c (mV/déc)	b_a (mV/déc)	E_I (%)	θ
HCl	1M	- 494	0,193	-84	80	-	-
R₁	10 ⁻⁵	- 512	0,110	- 88	112	43	0,43
	10 ⁻⁴	- 510	0,094	- 86	111	51	0,51
	10 ⁻³	- 509	0,052	- 91	101	73	0,73
	10 ⁻²	- 495	0,040	- 99	108	79	0,79
R₂	10 ⁻⁵	- 503	0,068	- 97	114	65	0,65
	10 ⁻⁴	- 513	0,060	- 94	109	69	0,69
	10 ⁻³	- 491	0,056	-97	106	71	0,71
	10 ⁻²	- 477	0,048	-91	89	75	0,75
R₃	10 ⁻⁵	- 494	0,080	-83	110	59	0,59
	10 ⁻⁴	- 512	0,064	-106	117	67	0,67
	10 ⁻³	- 472	0,032	-102	102	83	0,83
	10 ⁻²	- 514	0,020	-110	116	90	0,90

2.2 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure 2.10 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone après 30 minutes d'immersion dans la solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de R_1 (a), R_2 (b) et R_3 (c) à 298 K, respectivement. Les paramètres électrochimiques tels que la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dl}) sont calculés à partir de diagrammes de Nyquist comme indiqué ailleurs [57], et résumés dans le tableau 2.5. L'efficacité de l'inhibition (E_R) est calculée à l'aide de l'équation suivante [58]:

$$E_R(\%) = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100$$

Où R_t^0 et R_t sont des résistances de transfert de charge en l'absence et la présence de l'inhibiteur, respectivement.

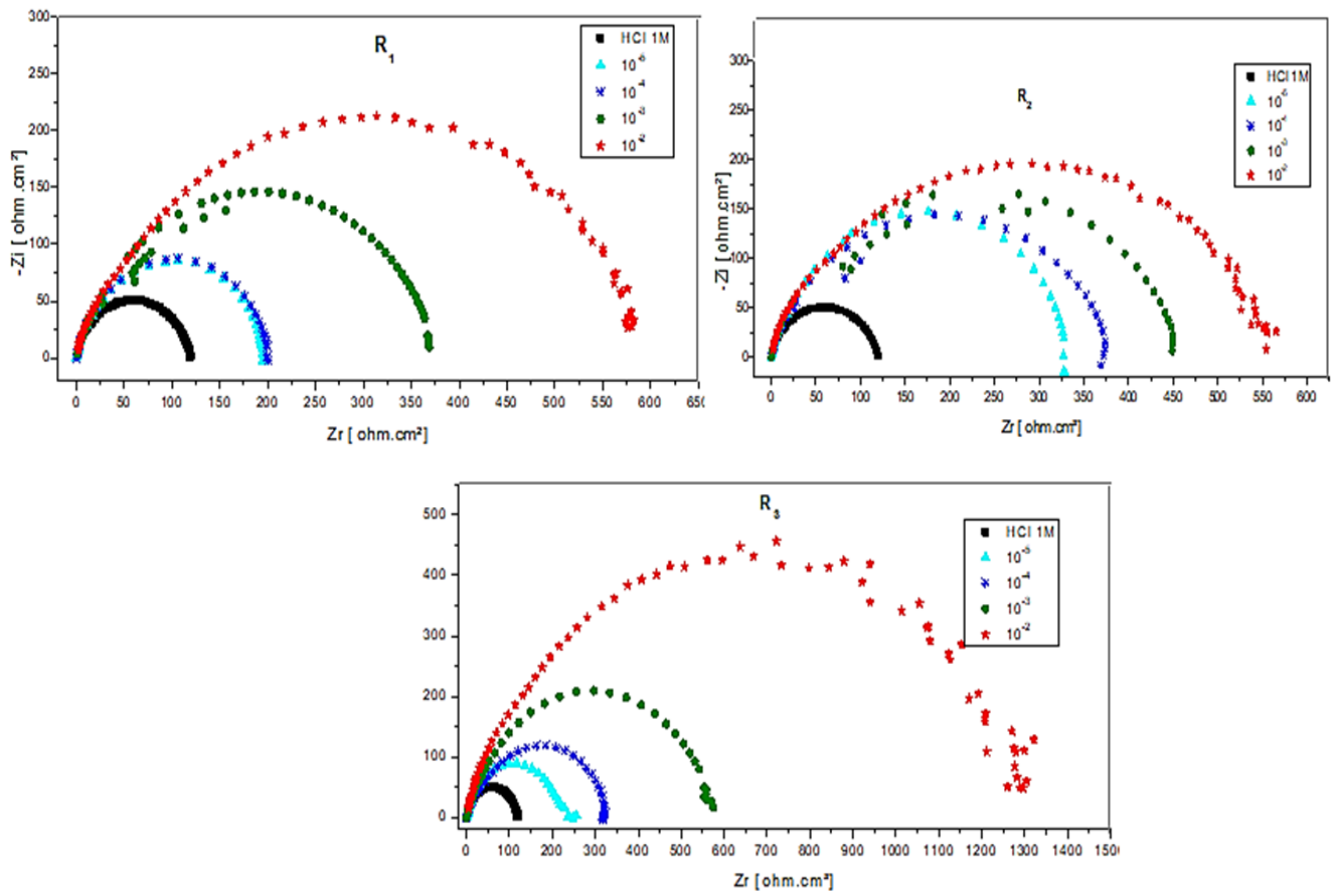


Figure 2.10: Diagrammes de Nyquist d'acier au carbone en HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de R_1 , R_2 et R_3 à 298 K.

D'après la figure 2.10, Il ressort clairement que tous les spectres d'impédance présentent une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier au carbone est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge, et généralement liée au transfert de charge du processus de corrosion et du comportement à double couche [59, 61]. Le circuit électrique équivalent utilisé pour traduire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est représenté sur la figure 2.11. En outre, le diamètre des demi-cercles en présence des trois inhibiteurs est augmenté par rapport au diamètre observé dans la solution HCl seule, ainsi, les valeurs de diamètre augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, ce qui indique la formation d'un film d'adsorption sur la surface d'acier au carbone. L'augmentation du diamètre pour R_3 est plus rapide que celle de R_1 et R_2 , et le diamètre des trois composés est également plus grand lorsque les concentrations sont approximatives. Ces résultats indiquent que la propriété d'inhibition de R_3 est meilleure que celle d'autres composés, ce qui est compatible avec celui obtenu à partir des mesures de polarisation.

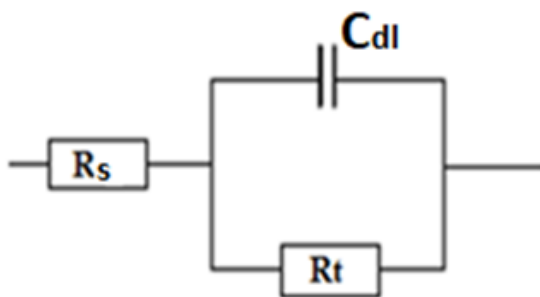


Figure 2.11. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte HCl 1M et en présence des composés R_1 , R_2 et R_3

Tableau 2.5 : Paramètres de l'IES pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de R₁, R₂ et R₃ à 298K.

	C	R _s (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	R _t (Ω.cm ²)	E _R (%)
HCl	1M	1,1	133	119	-
R₁	10 ⁻⁵	2,5	103,0	195	39
	10 ⁻⁴	1,8	125,8	200	40
	10 ⁻³	1,8	106,6	375	68
	10 ⁻²	1,3	59,6	597	80
R₂	10 ⁻⁵	1,4	121,8	328	64
	10 ⁻⁴	1,2	47,8	333	64
	10 ⁻³	2,1	53,8	466	74
	10 ⁻²	1,6	44,2	568	79
R₃	10 ⁻⁵	0,9	168,2	237	50
	10 ⁻⁴	1,5	62,2	322	63
	10 ⁻³	1,1	55,2	577	79
	10 ⁻²	1,4	26,6	1335	91

D'après les paramètres électrochimiques du tableau 2.5. On constate que l'efficacité de l'inhibition (E_R%) augmente avec des concentrations croissantes d'inhibiteurs à 298K. Les résultats de l'IES montrent également que les valeurs de R_t augmentent alors que les valeurs de C_{dl} diminuent en présence d'inhibiteurs. L'augmentation des valeurs de R_t peut être attribuée à la formation de film protecteur sur l'interface métal/solution [62]. On peut supposer que la diminution des valeurs de C_{dl} est causée par le remplacement progressif des molécules d'eau par l'adsorption des molécules d'inhibiteurs à la surface métallique [63]. Ces résultats montrent que les inhibiteurs R₁, R₂ et R₃ agissent par adsorption à l'interface métal-solution, et donc l'adsorption inhibiteur sur la surface de l'électrode était relativement rapide et achevée dans des conditions optimales [64].

Les valeurs d'efficacité d'inhibition augmentent avec la concentration de R₁ et R₃, d'autre part, le R₂ reste presque efficace pour toutes les concentrations, en général lorsque la concentration

atteint 10^{-2} M, ces dérivés de l'indazole présentent de bonnes performances inhibitives pour l'acier au carbone dans la solution d'acide chlorhydrique, et suivre l'ordre: $E_R(R_3) > E_R(R_1) > E_R(R_2)$.

Les résultats obtenus à partir de mesures d'impédance électrochimiques sont raisonnablement en bon accord avec ceux obtenus à partir de courbes de polarisation potentiodynamiques.

3 Effet du temps d'immersion

Le suivi de l'évolution de la résistance de transfert de charge (R_t) de l'acier au carbone à différents temps d'immersion (30min, 2h, 4h, 6h, 12h et 24h) dans le milieu HCl 1M sans et avec addition de chaque inhibiteur (R_1 , R_2 et R_3) permet d'avoir des informations importantes sur la stabilité de la couche protectrice qui se forme à la surface. La figure 2.12 (R_1 , R_2 et R_3) illustre les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M + 10^{-2} des composés étudiés de R_1 , R_2 et R_3 dans différents temps d'immersion étudiés.

Le tableau 2.6 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge et de l'efficacité d'inhibition de l'acier au carbone, à différents temps d'immersion pour les différents composés.

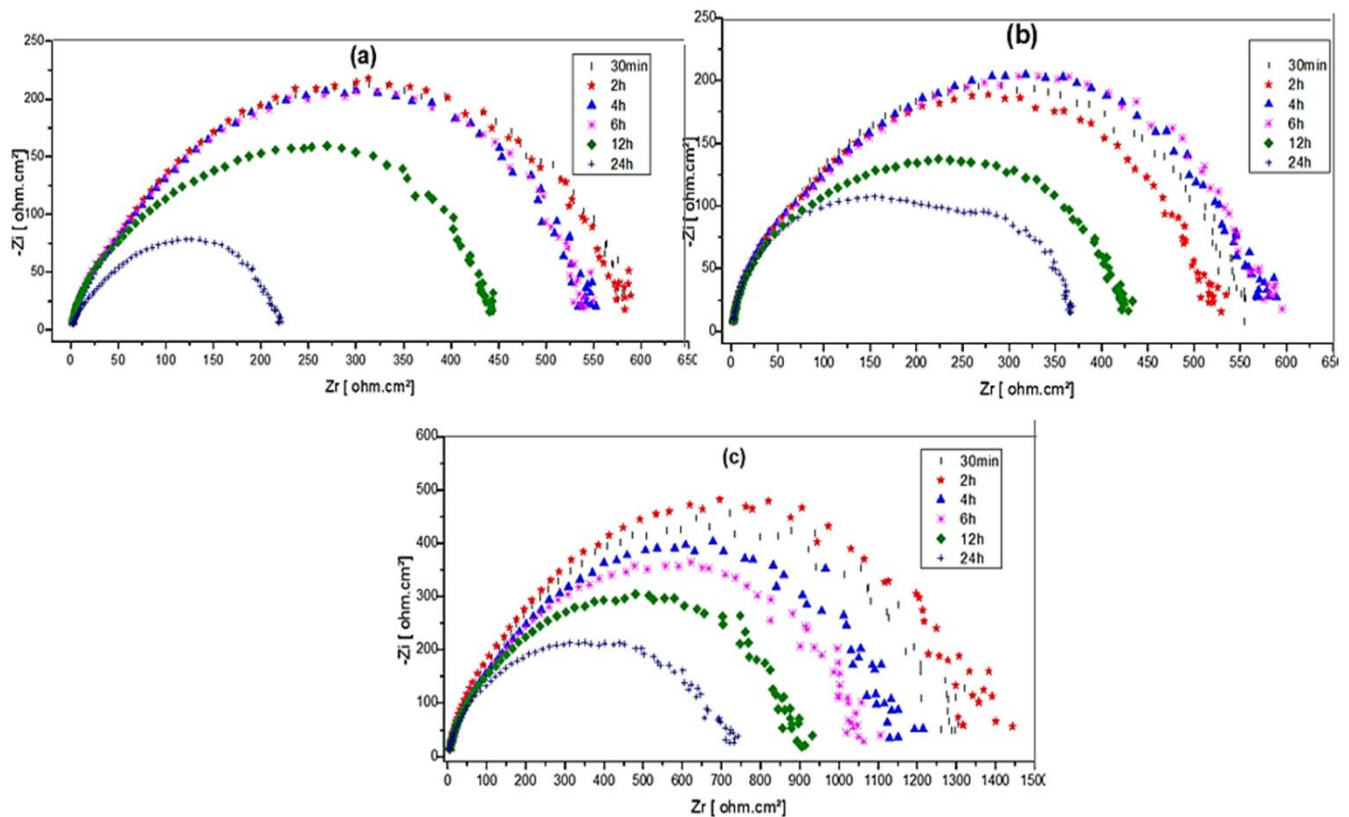


Figure 2.12: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M (+ 10^{-2} de R₁ (a) ;+ 10^{-2} de R₂ (b) et + 10^{-2} de R₃ (c))

Tableau 2.6 : Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimiques de l'acier au carbone en présence de 10^{-2} M d'inhibiteurs étudiés.

	Temps (heure)	R _t (Ω.cm ²)	Ei (%)
HCl	0.5	119	-
R ₁	0.5	597	80
	2	593	80
	4	559	79
	6	557	79
	12	454	74
	24	223	47
R ₂	0.5	568	79
	2	542	78
	4	592	80
	6	599	80
	12	445	73
	24	376	68
R ₃	0.5	1335	91
	2	1408	92
	4	1185	90
	6	1084	89
	12	922	87
	24	755	84

La figure 2.13 Montre la variation de l'efficacité d'inhibition de l'acier en fonction du temps d'immersion, en l'absence et en présence de 10^{-2} de R₁, R₂ et R₃.

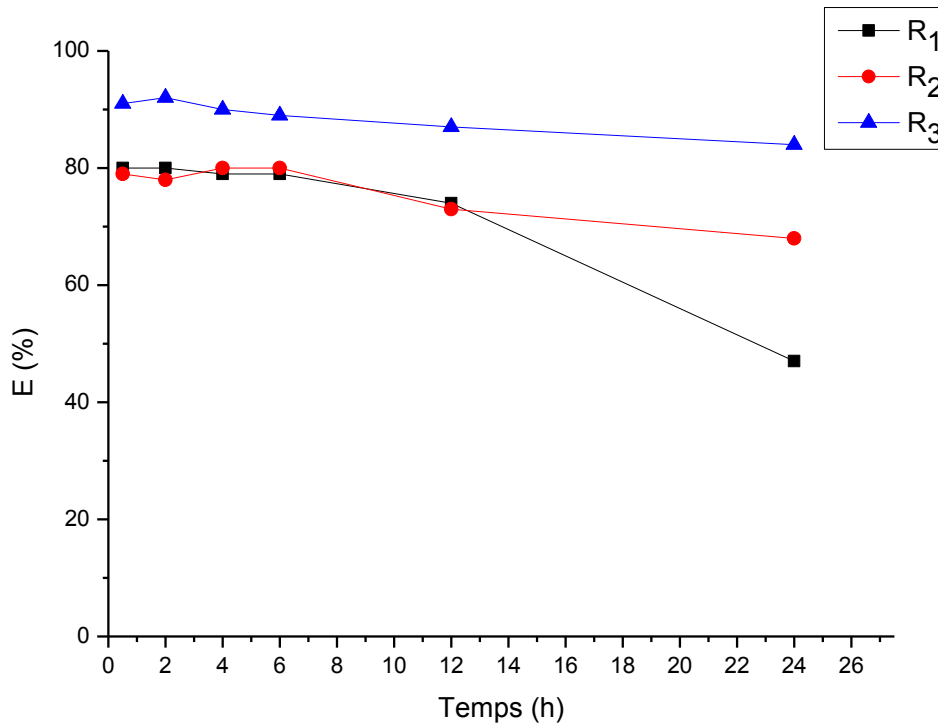


Figure 2.13 : Variation de l'efficacité d'inhibition avec le temps d'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M à 298K (mesures de spectroscopie électrochimique d'impédance).

Selon les résultats ci-dessus, nous remarquons :

- Pour le composé R₁, les valeurs de R_t et de l'efficacité d'inhibition restent presque constantes en fonction du temps et ceci jusqu'à 6 h, Après ce temps il y'a diminution des valeurs de E remarquable.
- Pour R₂ les valeurs de R_t et de l'efficacité d'inhibition restent presque constantes en fonction du temps et ceci jusqu'à 6 h pour atteindre une valeur maximale de 80% à 6 heures, Après 6h il y'a une légère diminution des valeurs de l'efficacité.
- Pour le composé R₃, les valeurs de R_t et de l'efficacité d'inhibition augmentent en fonction du temps et ceci jusqu'à 2 h, pour atteindre une valeur maximale de 92% à 2 heures, puis elle diminue légèrement mais le composé R₃ reste efficace jusqu'à 24h.

L'augmentation de R_t est vraisemblablement due au déplacement des molécules d'eau par les ions Cl⁻ de l'acide (HCl) et l'adsorption des molécules organiques sur la surface d'acier. Par contre, la diminution de R_t après 6h, peut être expliqué par la désorption de certaines molécules de la surface.

4 Effet de la température

La température est l'un des facteurs 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. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [65].

L'effet de la température sur les efficacités d'inhibition des composés R_1 , R_2 et R_3 , a été étudié par des expériences de polarisation à différentes températures entre 298 et 323K, en l'absence et en présence de 10^{-2} M d'inhibiteurs. Les courbes de polarisation obtenues à différentes températures sans et avec 10^{-2} M de ces composés sont indiquées dans la figure 2.14. Les valeurs des paramètres électrochimique et d'efficacité d'inhibition sont donnés dans le tableau 2.7.

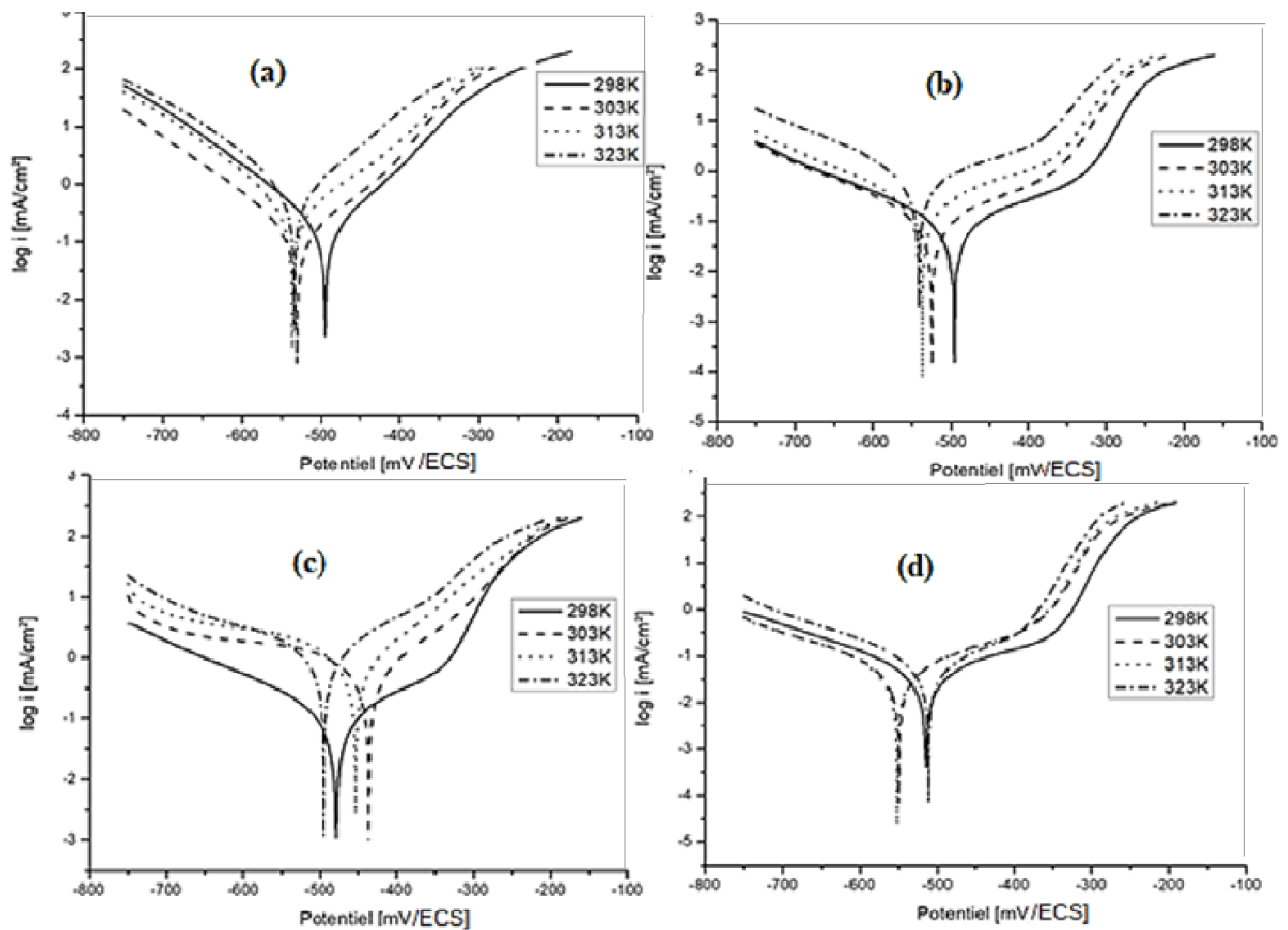


Figure 2.14: Effet de la température sur les réponses cathodiques et anodiques pour l'acier au carbone dans HCl 1M (a), et en présence de 10^{-2} de R_1 (b), R_2 (c) et R_3 (d).

Tableau 2.7 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'électrode d'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec présence des composés R₁, R₂ et R₃.

	Température K	E(mV/ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)	Ei(%)
HCl 1M	298	- 494	0,193	-
	303	- 531	0,220	-
	313	- 536	0,320	-
	323	- 534	0,486	-
R₁	298	- 495	0,040	79
	303	- 524	0,066	70
	313	- 536	0,141	56
	323	-541	0,398	18
R₂	298	- 477	0,048	75
	303	- 436	0,100	54
	313	- 453	0,280	13
	323	- 495	0,460	5
R₃	298	- 514	0,020	90
	303	- 549	0,022	90
	313	- 552	0,039	88
	323	- 511	0,058	88

Selon les résultats de la figure 2.14 et du tableau 2.7, nous remarquons ce qui suit :

- Les densités de courant augmentent avec l'augmentation de la température de 298 à 323 K, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.
- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier est légèrement modifié par l'accroissement de la température de 298 à 323 K, dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.
- De façon générale, l'évolution des courants de corrosion dans la solution HCl 1M (blancs) et en présence des composés R₁ et R₂ présente une croissance rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence de R₃ pour la concentration optimale de 10⁻², est nettement plus faible que dans le cas des composés R₁ et R₂.

- L'efficacité inhibitrice du composé R₃ est quasi-indépendante de la température, pour les composés R₁ et R₂ nous remarquons que l'augmentation de la température provoque une diminution d'efficacité inhibitrice dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar et al, comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur. L'augmentation de la température induit à une désorption de la molécule inhibitrice [66].

5 Etude thermodynamique

Dans cette étude, la dépendance de type d'Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), à différentes températures, en absence et en présence des inhibiteurs, selon la relation [67]:

$$\ln(i_{corr}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

Où E_a : l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), A = constante, i_{corr} : densité de courant de corrosion ($\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$), R : la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T : la température (K).

La figure 2.15 (regroupe les trois composés organiques R₁, R₂ et R₃) illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion [$\ln(i_{corr})$] en fonction de l'inverse de la température absolue ($10^3/T$).

Les parcelles d'Arrhenius [$\ln i_{corr} = f(1000/T)$] sont des droites linéaires sans et avec inhibiteur pour les différents inhibiteurs étudiés (coefficient de corrélation varie de $R_2 = 0,963$ à $0,992$). Ces résultats, nous ont permis de calculer les énergies d'activation pour les différents inhibiteurs.

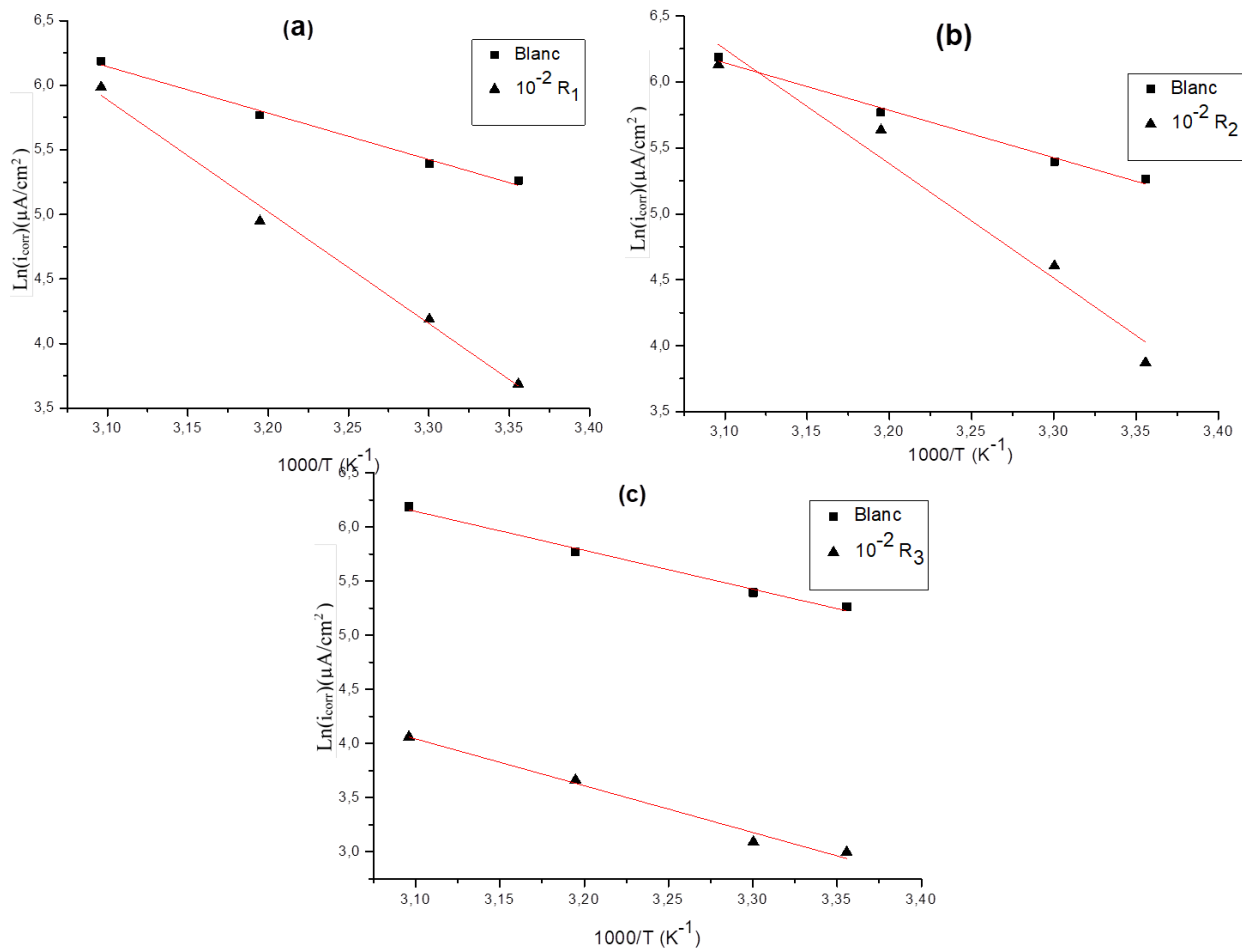


Figure 2.15: Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone pour HCl 1M (blanc) et pour la concentration 10^{-2} des composés (a) R_1 , (b) R_2 et (c) R_3 .

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. En 1965, Radovici [68] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$: ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

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

Le calcul des enthalpies d'activation (ΔH_a) et des entropies d'activation (ΔS_a) en absence et en présence de chaque inhibiteur étudié (R_1 , R_2 et R_3) a été réalisé en utilisant l'équation d'Arrhenius suivante [69]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S_a}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_a}{R} \right]$$

où h : Constante de Plank , N : Nombre d'Avogadro, ΔH_a : Enthalpie d'activation et ΔS_a :Entropie d'activation.

La figure 2.16 illustre la variation du $\ln (i_{corr} / T)$ en fonction de l'inverse de température pour HCl 1M (blanc) seul et pour la concentration 10^{-2} M des inhibiteurs étudiés. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln (R/Nh) + (\Delta S_a / R)]$. A partir de ces droites, nous pouvons calculer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs obtenues pour chaque inhibiteur sont regroupées dans le tableau 2.8.

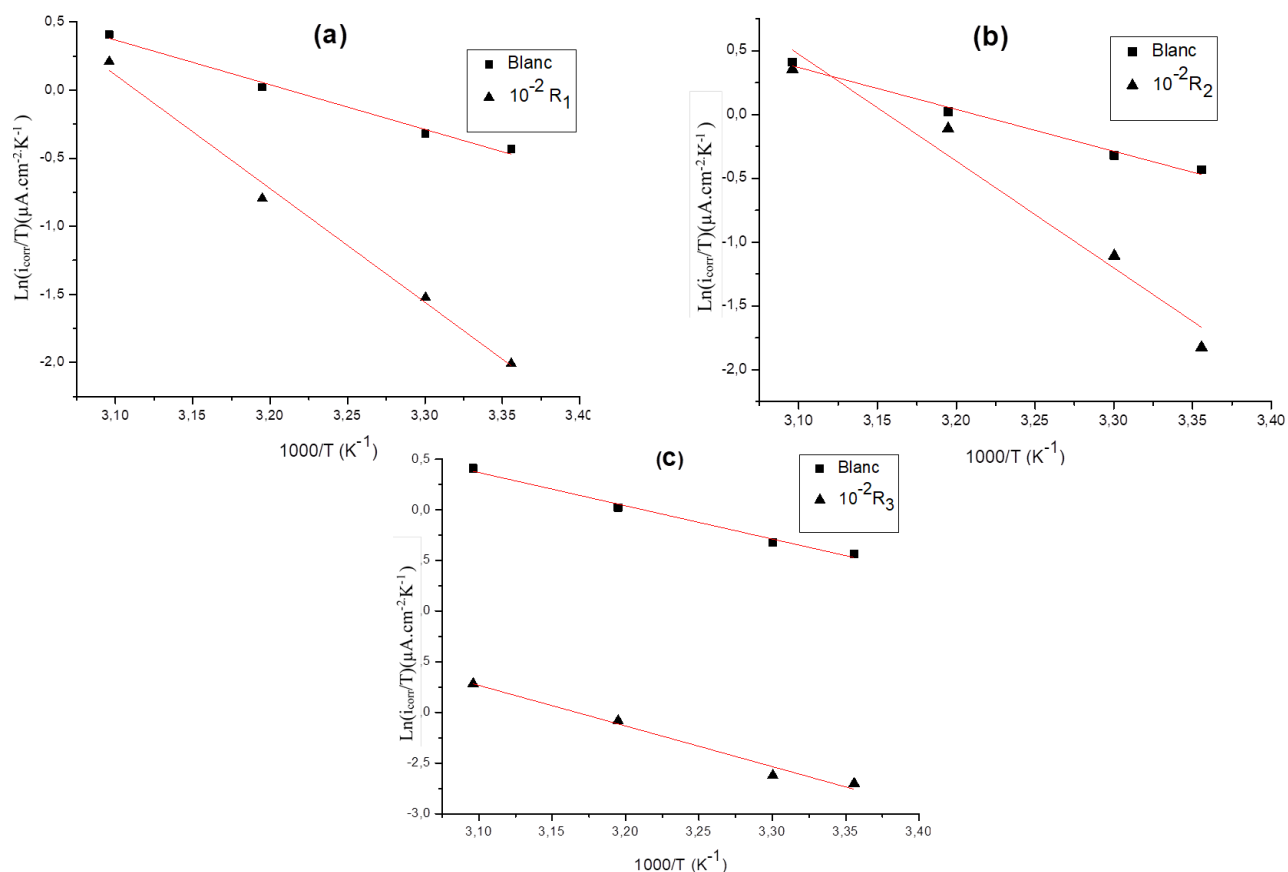


Figure 2.16: Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone pour HCl 1M (blanc) et pour 10^{-2} en (a) R_1 , (b) R_2 et (c) R_3 .

Tableau 2.8: Paramètres thermodynamiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et en présence de 10^{-2} de R_1, R_2 et R_3 .

	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$)
HCl 1M	29,8	27,3	-148,10
R_1	71,8	69,4	-19,72
R_2	71,9	69,6	-16,10
R_3	36,1	33,2	-146,80

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

-Les inhibiteurs étudiés s'adsorbent sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode). En effet, les valeurs de E_a pour la concentration optimale 10^{-2} des composés organiques (R_1 , R_2 et R_3) sont supérieures à la valeur de E_a obtenue pour la solution sans inhibiteur, on remarque que la valeur de E_a pour le composé R_3 est proche à celle de

HCl 1M ce qui montre que ce composé (R_3) ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température.

-Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

-Les valeurs négatives de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [70].

Les données thermodynamiques confirment la physisorption des composés organiques étudiés (R_1, R_2 et R_3) sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

6 Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des composés organiques dérivé d'indazole a été calculé et sont répertoriés dans le tableau 2.4.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures 2.17, 2.18 et 2.19 représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 298K à partir des valeurs du taux de corrosion obtenues avec les courbes de polarisation pour les composés R_1, R_2 et R_3 .

La plus répandue, « l'isotherme de Langmuir » est généralement considérée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement. L'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les

sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b C_{inh}$$

Où b désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$$

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que ceux de Frumkin ou de Temkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations :

$$C \cdot K_{ads} = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (\text{Frumkin})$$

$$C \cdot K_{ads} = \exp(-2a\theta) \quad (\text{Temkin})$$

Où a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

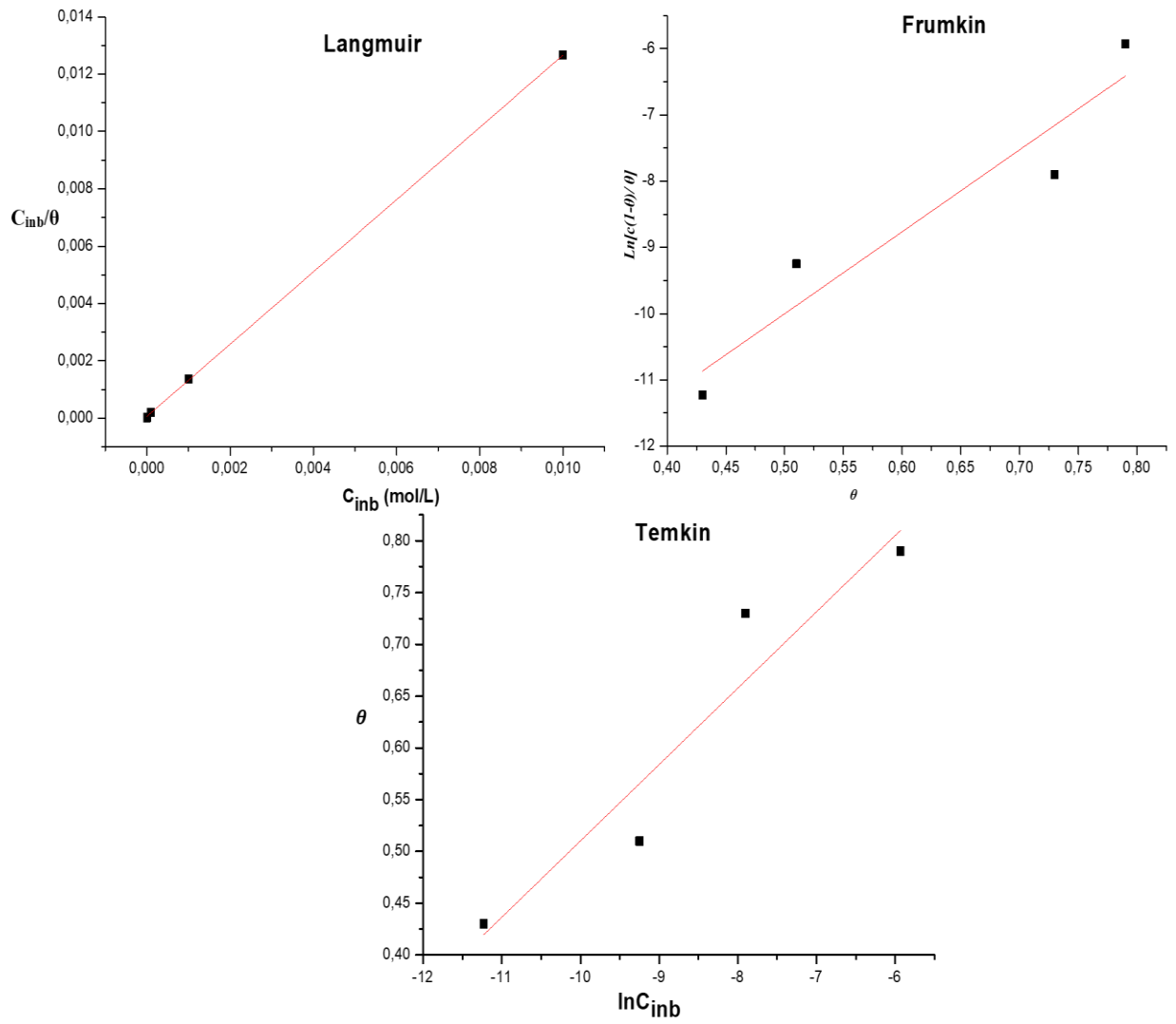


Figure 2.17 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R_1 à 298K.

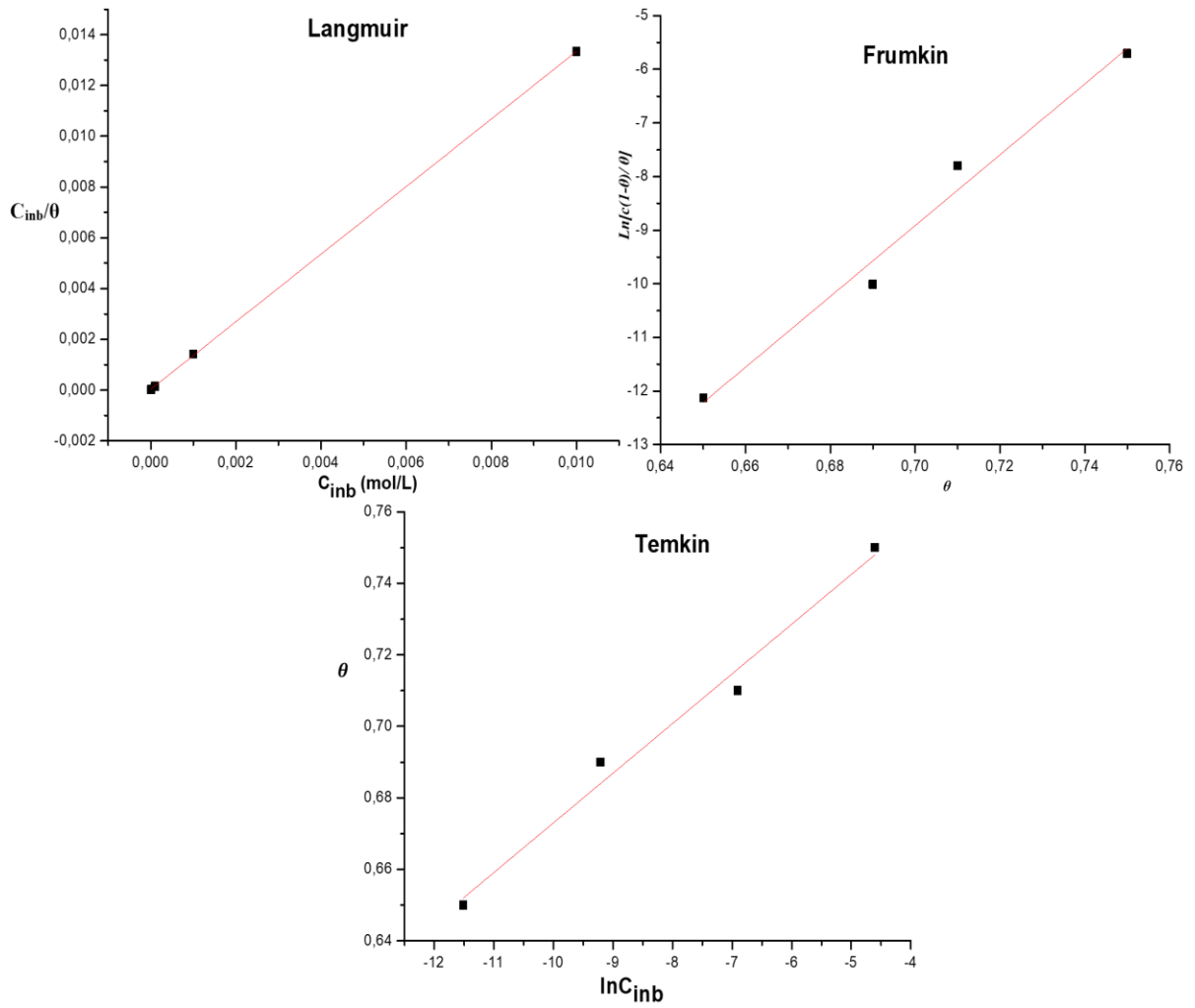


Figure 2.18 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R_2 à 298K.

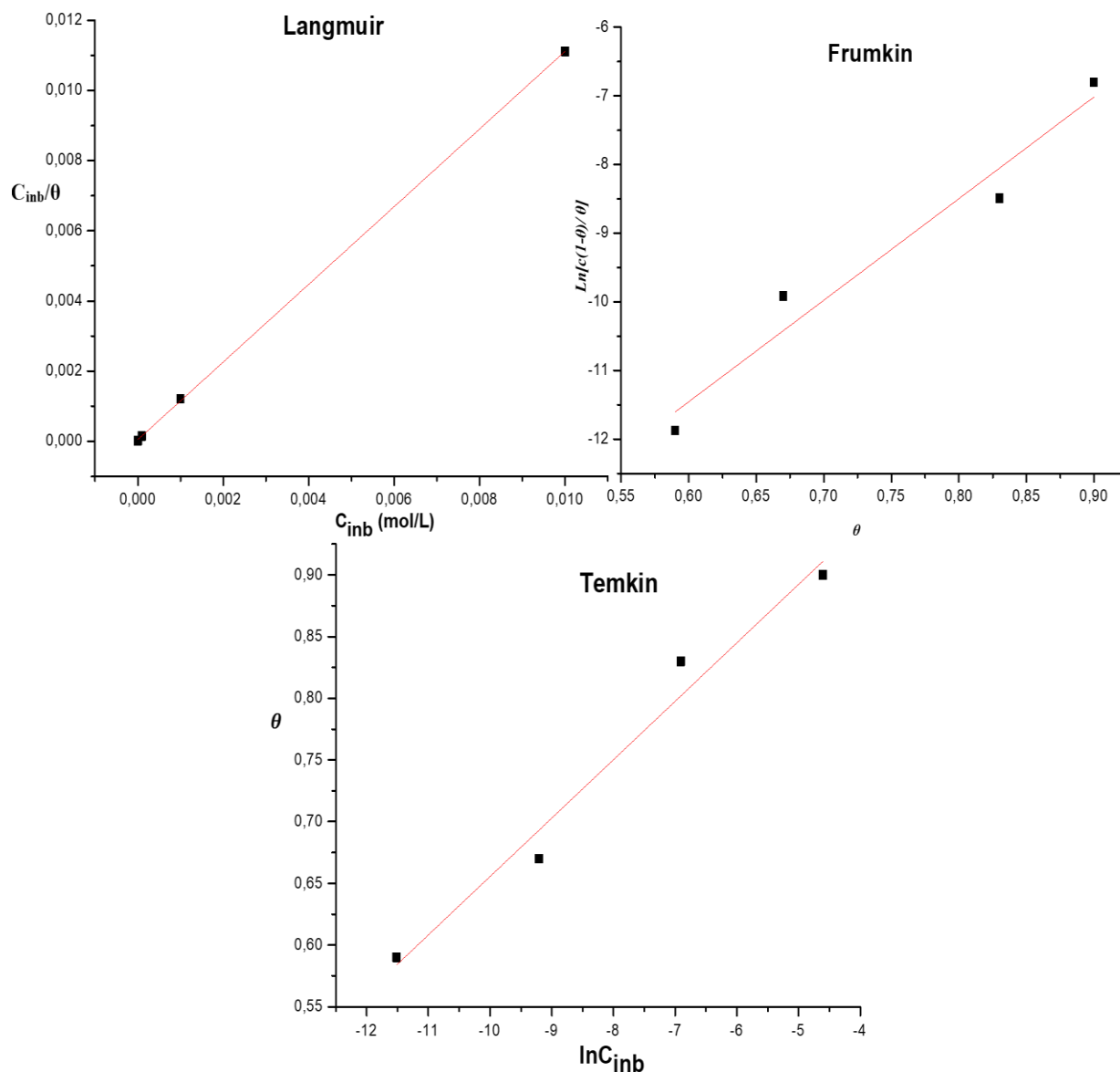


Figure 2.19 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1 M en présence de R_3 à 298K.

L'analyse de ces figures montre que pour les différents inhibiteurs étudiés la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption des différents inhibiteurs étudiés sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

7 Analyse de surface par microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) fournit un outil puissant pour caractériser la microstructure [71]. La figure 2.20 montre les images de l'AFM de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M sans et avec l'ajout des trois composés organiques à 298K après 24 h d'immersion.

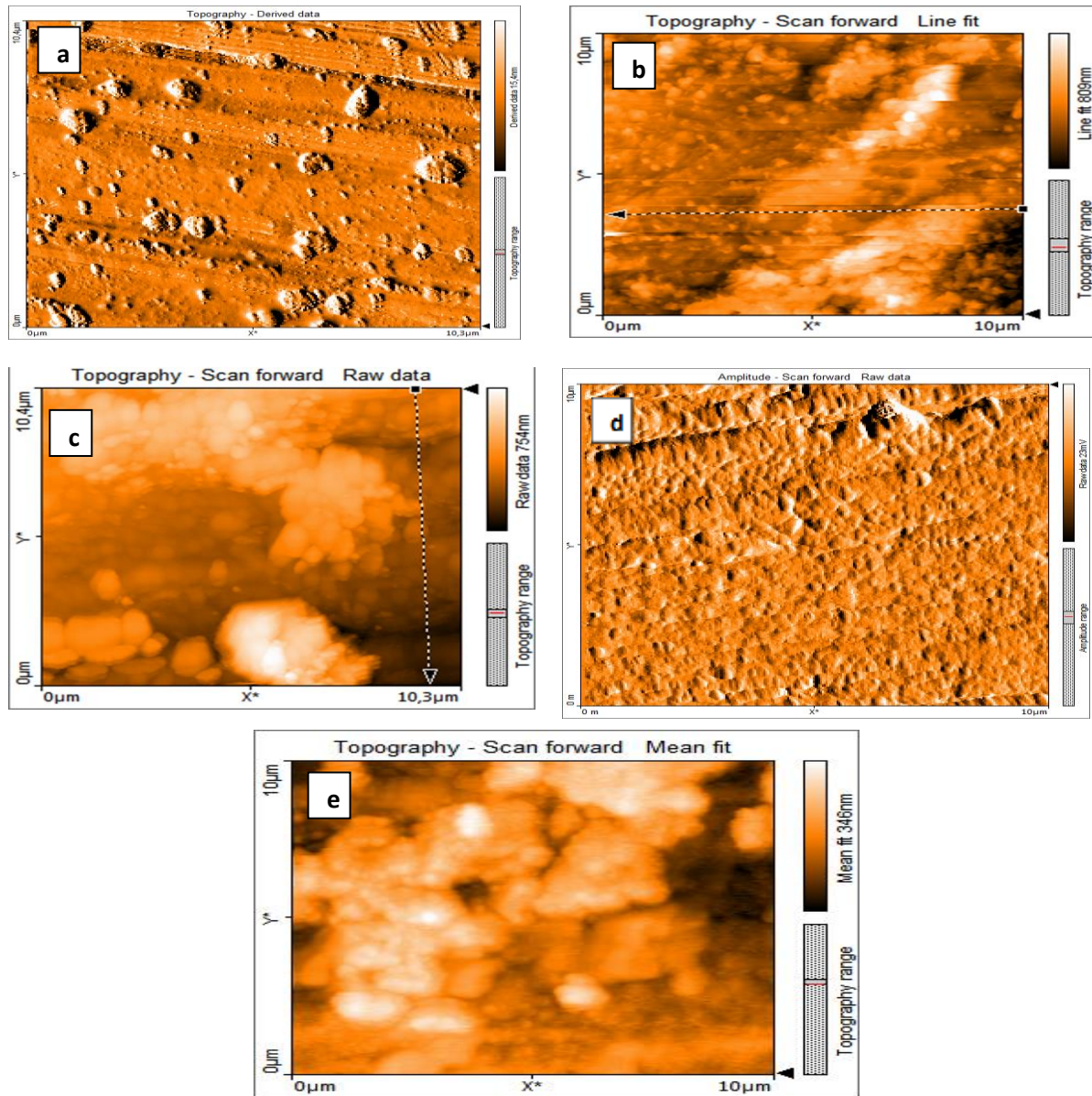


Figure 2.20 : Images AFM de la surface d'acier au carbone à 298K: (a) nue sans immersion dans les solutions de test; (b) après 24 h d'immersion dans 1 M HCl sans inhibiteur; (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M + 10^{-2} R₁; (d) après 24 h d'immersion dans HCl 1M + 10^{-2} R₂; (e) après 24 h d'immersion dans HCl 1M + 10^{-2} R₃.

La figure 2.20 (a) révèle que la surface d'acier avant l'immersion semble plus uniforme et même les lignes de polissage peuvent être observées. Cependant, dans HCl 1M (Figure 2.20 (b)), la morphologie de surface est strictement corrodée en l'absence d'inhibiteur. En présence d'inhibiteurs (figures 2.20 (c), (d) et (e)), il y a formation d'un film adsorbé sur la surface d'acier, ce qui entraîne une diminution du contact entre le métal et la solution chlorhydrique.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisé des techniques de mesures gravimétriques et électrochimiques pour examiner l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M lors de l'addition de composés indazoles.

Les résultats obtenus par les méthodes de gravimétrie (pour le composé 51K2) et de polarisation ont été confirmés par les mesures électrochimiques d'impédance. Ils ont montré que l'addition des composés étudiés en milieu 1M HCl ralentit le processus de la corrosion de l'acier au carbone, et cela s'est traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs testés pour atteindre des valeurs maximales supérieures à 90% pour les composés indazoles, à partir des concentrations de l'inhibiteur de 10^{-2} M. Cela nous permet de dire que ces composés sont de bons inhibiteurs pour l'acier au carbone en milieu acide HCl à des faibles concentrations. De plus, la variation de C/θ en fonction de la concentration pour les composés 51K2, R₁, R₂ et R₃ indique que son adsorption à la surface métallique s'effectue selon le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Le tracé des courbes de polarisation montre que les composés d'indazole étudiés sont des inhibiteurs mixtes avec une légère modification dans le mécanisme d'action cathodique.

Les courbes d'impédances obtenues se caractérisent par une seule boucle capacitive attribuée au processus de transfert de charge. Ainsi que les résultats correspondants montrent également que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique avec l'augmentation de la résistance de polarisation et la diminution de la capacité de double couche qui peut être attribuée à l'adsorption de ces composés par formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

L'étude de l'effet du temps d'immersion sur les composés R₁, R₂ et R₃ montre que l'efficacité d'inhibition restent presque constantes en fonction du temps et ceci jusqu'à 6 heures pour, Après 6 heures il y'a une légère diminution des valeurs de l'efficacité.

L'étude de l'effet de la température effectuée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en présence des composés R₁, R₂ et R₃, montre que l'augmentation de la température diminue l'effet inhibiteur des composés étudiés, en favorisant le processus de désorption. Il semble donc que les inhibiteurs étudiés (R₁, R₂ et R₃) agissent par adsorption physique sur la surface

métallique. Les données thermodynamiques confirment la physisorption des composés organiques étudiés (R₁, R₂ et R₃) sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

L'analyse de surface effectuée par AFM dans le cas d'utilisation des composés R₁, R₂ et R₃ a permis la visualisation d'une couche adsorbée de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

Références bibliographiques

- [1] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, « Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion», *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1333.
- [2] L. Wang, « Evaluation of 2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid», *Corros. Sci.* 43 (2001) 2281.
- [3] K.F. Khaled, « The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions », *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2493.
- [4] O. H. Boumediene, « Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl», Thèse d'état, Université Tlemcen, Algérie, (2013).
- [5] Y. Elkhoutfi « Contribution à l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu acide et neutre par des dérivés de triazole : Optimisation par la méthodologie de la recherche expérimentale », Thèse doctorat, Université de Beni Mellal, Maroc, (2020).
- [6] M. R. Benaissa, « 1,2,4 Triazoles : Synthèse et applications dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M», Thèse d'état, Université de Saida, Algérie, (2015).
- [7] S. E. Ould larbi, « Synthèse et étude gravimétrique du 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-Oxadiazole inhibiteur de la corrosion d'un acier doux dans le HCl 1M », Thèse d'état, Université de Saida, Algérie, (2014).
- [8] F. Bentiss, « Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide», Thèse d'état, Université de Lille1, France, (1999).
- 7.1 [9] M. Outirite, « Synthèse et étude des propriétés complexantes et inhibitrices de corrosion des oxadiazoles et des pyrazoles substitués par des groupements potentiellement chélatants», Thèse d'état, Université de Lille1, France, (2008).**
- [10] M. Lebrini, « Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », Thèse de doctorat, Lille 1, France (2005)
- [11] X. Wu, « Adsorption et stabilité thermique de 2-mercaptobenzothiazole et 2-mercaptobenzimidazole déposés sur la surface du Cu(111) et effet sur les mécanismes d'inhibition de la corrosion », Thèse d'état, Université de Paris, France (2020).
- [12] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, « The inhibition of copper corrosion in 0.1 M NaCl under heat exchange conditions», *Corros. Sci.*, 38 (1996) 147.

- [13] F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli, « Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivatives against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions», *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1927.
- [14] O. Blajiev, A. Hubin, « Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation », *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2761.
- [15] L. M. Rodríguez-Valdez, A. Martínez-Villafañe, D. Glossman-Mitnik, « Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties », *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 713 (2005) 65.
- [16] H. Cerecetto, A. Gerpe, M. González, V. J. Ara'n, C. O. Oca'riz, « Pharmacological Properties of Indazole Derivatives: Recent Developments », *Med. Chem.* 5 (2005) 869.
- [17] A. Jennings, M. Tennant, « Selection of molecules based on shape and electrostatic similarity: proof of concept of “electroforms” », *J. Chem. Inf. Model.* 47 (2007) 1829.
- [18] N. Abbassi, H. Chicha, el M. Rakib, A. Hannioui, M. Alaoui, A. Hajjaji, D. Geffken, C. Aiello, R. Gangemi, C. Rosano, M. Viale, « Synthesis, antiproliferative and apoptotic activities of N-(6(4)-indazolyl)-benzenesulfonamide derivatives as potential anticancer agents », *Eur. J. Med. Chem.* 57 (2012) 240.
- [19] N. Abbassi, E. M. Rakib, H. Chicha, L. Bouissane, A. Hannioui, C. Aiello, R. Gangemi, P. Castagnola, C. Rosano, M. Viale, « Synthesis and Antitumor Activity of Some Substituted Indazole Derivatives», *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 347 (2014) 423.
- [20] L. Bouissane, S. El Kazzouli, S. Le'once, B. Pfeiffer, E. M. Rakib, M. Khouili, G. Guillaumet, Bioorg. « Synthesis and biological evaluation of N-(7-indazolyl) benzenesulfonamide derivatives as potent cell cycle inhibitors», *Med. Chem.* 14 (2006)1078.
- [21] M. Eddahmi, N. M. Moura, L. Bouissane, A. Gamouh, M.A. Faustino, J.A. Cavaleiro, F. A., Paz, R. F. Mendes, C. Lodeiro, S. M. Santos, E M. Rakib, « New nitroindazolylacetonitriles: efficient synthetic access via vicarious nucleophilic substitution and tautomeric switching mediated by anions», *New J. Chem.*, 43 (2019)14355.
- [22] M. Eddahmi, N. M Moura, L. Bouissane, M. A. Faustino, J. A. Cavaleiro, F. A. Paz, R. F. Mendes, J. Figueiredo, J. Carvalho, C. Cruz, M. Neves, E M. Rakib, « Synthesis and Biological Evaluation of New Functionalized Nitroindazolylacetonitrile Derivatives», *ChemistrySelect*, 4 (2019) 14335.

- [23] M. Salah, L. Lahcène, A. Omar, H. Yahia, « Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid», *Int. J. Ind. Chem.*, 8 (2019) 263.
- [24] Y. Elkhofî, I. Forsal, E. M. Rakib, B. Mernari, « Optimization of the Inhibitor Efficiency of a Triazole on Corrosion of Mild Steel in 1M HCl», *J. Adv. Electrochem.*, 3 (2017)141.
- [25] Y. Elkhofî, I. Forsal, E. M. Rakib, B. Mernari, « The Inhibition Action of Essential Oil of J. Juniperus Phoenicea on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media», *Port. Electrochimica Acta*, 36 (2018) 77.
- [26] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, « Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl », *Corros. Sci.*, 65 (2012) 94.
- [27] H. Lgaz, S. Masroor, M. Chafiq, M. Damej, A. Brahmia, R. Salghi, M. Benmessaoud, I. Ali, M. Alghamdi, A. Chaouiki, I. M. Chung, « Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid », *Metals*, 10 (2020) 357.
- [28] R. Fuchs-Godec, « Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel », *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2171.
- [29] N. A. Negm, N. G. Kandile, I. A. Aiad, , M. A. Mohammad, « New eco-friendly cationic surfactants: Synthesis, characterization and applicability as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 N HCl », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 391(2011) 224.
- [30] I. Aiad, N. A. Negm, J. Dispers. « Some corrosion inhibitors based on Schiff base surfactants for mild steel equipments», *Sci. Technol.*, 30 (2009) 1142.
- [31] N. A. Negm, M. F.Zaki, « Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCL », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 322 (2008) 97.
- [32] M. A. Quraishi, S. Ahmad, M. Q. Ansari, «Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid», *Br. Corros. J.*, 32 (1997) 297.
- [33] J. Haque, V. Srivastava, D. S. Chauhan, H. Lgaz, M. A. Quraishi, « Microwave-induced synthesis of chitosan Schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach», *ACS Omega*, 3 (2018) 5654.
- [34] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, « Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel», *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 129.
- [35] P. Rathi, S. Kumar, « Anticorrosive Effect of Tribulus terrestris on Aluminium in Basic

- Media», *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 55 (2019) 430.
- [36] R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirk, Disc. « The a.c. impedance of complex electrochemical reactions », *Faraday Soc.*, 56 (1973) 244.
- [37] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, « A method for automatic impedance measurement and analysis », *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 287.
- [38] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, « Electrochemical Study of Substituted Triazoles Adsorption on Mild Steel», *Ind. Engng. Chem. Res.*, 39 (2000) 3732.
- [39] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, « The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative», *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [40] G. Mengoli, M. M. Musiani, C. Pagura, F. Paolucci « The inhibition of the corrosion of mild steel in aqueous acids by in situ polymerization of unsaturated compounds», *Corros. Sci.*, 32 (1991) 743.
- [41] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, « », *Corros. Sci.*, 42 (2000) 703.
- [42] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, « Corrosion Monitoring by ALTERNATING Isopy Dance (1st report)», *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [43] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [44] T. Poornima, J. Nayak, A. N. Shetty, « Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution », *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3688.
- [45] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, « Ruthenium–ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in H₃PO₄ media», *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1197.
- [46] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, « Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies», *Corrosion.*, 37 (1981) 301.
- [47] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 149 (1990).
- [48] W.J. Lorenz, *Dechema monographs* 101, VerlagChemie, Weinheim, 185 (1986).
- [49] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, « Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl », *Corros. Sci.*, 65 (2012) 94.
- [50] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, « Stigmasterol extracted from Ficus

hispidula leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCl solution », *Arab. J. Chem.*, 12 (2019) 3345.

[51] M. Prabakaran, S. H. Kim, K. Kalaiselvi, V. Hemapriya, I. M. Chung, « Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 59 (2016) 553.

[52] S. Wang, Z. Tao, W. He, D. Xiao, Z. Tan, « Effects of Cyproconazole on Copper Corrosion as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor in Nitric Acid Solution », *Asian J. Chem.*, 27 (2015) 1107.

[53] W. J. Lorenz, F. Mansfeld, « Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods », *Corros. Sci.*, 21 (1981) 647.

[54] M. El Ghozlani, H. Chicha, N. Abbassi, M. Chigr, L. El Ammari, M. Saadi, D. Spinelli, E. M. Rakib, « », *TetrahedronLett.*, 57 (2016) 113.

[55].I. Forsal, L. Lakhrissi, K. Naji, S. Abirou, M. Ebn Touhami, B. Lakhrissi & M. Addou. « The Efficiency of Corrosion Inhibitor as Given by Electrochemical Impedance Spectroscopy Tafel Polarization and Weight-Loss Measurements », *Spectroscopy Letters*, 43 (2010)136.

[56].M.A. Hegazy, « A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci.* 51 (2009) 2610.

[57] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, « », *Electrochim.Acta* 50 (2005) 3446.

[58] M. Moradi, J.Z. Duan, X.Q. Du, « Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci.* 69 (2013) 338.

[59] C.N. Cao, J.Q. Zhang, Science Press, Beijing, (2002) 172.

[60] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, « Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel », *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046.

[61] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid », *Chem. Phys.* 119 (2010) 330.

[62] M. Y. Hjouji, M. Djedid, H. Elmsellem, Y. KandriRodi, M. Benalia, H. Steli, Y. Ouzidan, F. OuazzaniChahdi, E. M. Essassi, B. Hammouti, « Synthesis of novel pyrido[2,3-b]pyrazine derivative evaluated theoretically and electrochemically as a corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solutions », *Der PharmaChemica.* 8 (2016) 85.

- [63] H. Elmsellem, A. Elyoussfi, N. K. Sebbar, A. Dafali, K. Cherrak, H. Steli, E. M. Essassi, A. Aouniti, B. Hammouti, « (Z)-2-Benzylidene-2h-[1, 4] Benzothiazin-3-one(t₁) as new synthesized corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄», *Maghr. J. Pure & Appl. Sci.* 1 (2015) 1.
- [64] I. Forsal, M. Ebn Touhami, B. Mernari, J. El Hajri, M. Filali Baba. « Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of 2- Mercaptobenzimidazole on the Corrosion of Mild Steel in HCl (1 M) Environment in the Presence of Alcohol Ethoxylate», *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28 (2010), 203.
- [65] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.
- [66] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, « Adsorbability of Thiourea on Iron Cathodes», *Mater. Corros*, 24(8), (1973) 702.
- [67] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, « Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media», *Pigm. Resin. Technol*, 33 (2004) 26.
- [68] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.
- [69] U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I. I. Udousoro, A. P. Udoh, « Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract », *J. Mater. Sci*, 45 (2010) 5558.
- [70] S. Martinez, I. Stern, « Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system », *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.
- [71]. A.A. Gewirth, B.K. Niece, « Electrochemical applications of in-situ scanning probe microscopy», *Chem. Rev.* 97 (1997) 1129.

Partie 3

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par des substances naturelles en milieu HCl 1M

Introduction

A cause que les substances naturelles sont peu coûteuses, hautement disponibles et renouvelables, les extraits de plantes [1–5], les huiles essentielles [6–10] sont devenus importants et très efficaces en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion de l'acier dans des environnements acides dans plusieurs recherches. Des études d'examen phytochimique sur les composés responsables de l'efficacité inhibitrice des plantes et de ses extraits ont montré qu'ils sont riches en alcaloïdes, tanins, acides organiques, acides aminés [11].

Cette partie est consacrée à la détermination des propriétés anticorrosives des inhibiteurs naturels vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M, en utilisant les différentes techniques d'analyses. Les objectifs de ce travail sont la détermination de l'efficacité d'inhibition de différentes extraits et substances naturelles, et la connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence des inhibiteurs naturels.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'effet et le mécanisme d'inhibition de l'extrait de datte comme un inhibiteur vert de corrosion d'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M, en utilisant des mesures de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La morphologie de la surface de l'acier au carbone a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Le deuxième chapitre traite l'effet d'inhibition de l'extrait de *Lavandula intermedia Walburton's Silver Edge* (LAV) par l'étude des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. En complément de ces études, nous avons utilisé le microscope optique afin de visualiser la topographie de la surface de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur. L'effet de la concentration et du temps d'immersion a également été étudié. En outre, cet extrait n'a jamais été étudié comme un inhibiteur de corrosion.

Chapitre I :

**Extraits de dattes comme inhibiteur vert
de corrosion de l'acier au carbone dans
l'acide chlorhydrique 1M**

1 Préparation de l'extrait des dattes

La datte est constituée de la pulpe en chair et d'un noyau. La proportion du noyau par rapport à la datte entière constitue une caractéristique qui dépend non seulement de la variété mais aussi des facteurs climatiques et des conditions de culture.

Des analyses de la composition chimique de la datte, ont montrés que le sucre et l'eau sont les principaux constituants de la chair [12]. Les teneurs en eau et en sucres, notamment en saccharose, sont variables au cours de la maturation et permettent de regrouper les différents cultivars en fonction de la qualité de leurs fruits : Par ailleurs, sur les 18 acides aminés libres analysés, la sérine, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine et la valine sont prédominants aux stades verts alors que les acides glutamiques et gamma-aminobu-tyrique et la glycine sont présents à des concentrations plus élevées dans les dattes mûres. L'analyse de la composition en sels minéraux montre une forte teneur en potassium des cendres, et une teneur en calcium variable selon la provenance géographique des fruits.

Les dattes utilisées dans cette étude ont été isolées de trois fruits de palmier dattiers marocains ; Khalt (Kha), Lassiane (La) et Tadmamt (Td) collectés au « Tamr stage » (pleine maturité), le mélange (1/3 de chaque variété) également analysés avant l'extraction, les graines de chaque variété ont été lavées, séchées et broyées en poudre fine et tamisées.

L'extraction a été faite de façon exhaustive avec l'éther de pétrole par un Soxhlet pendant 8 heures entre 313 et 333 K. Le solvant a été évaporé à 313 K à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis ces huiles stockées dans un congélateur à 277 K jusqu'à l'analyse [13].

2 Études électrochimiques

2.1 Courbes de polarisation

La figure 3.1 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'électrode d'acier au carbone en 1 M HCl à 298 K en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de trois variétés de dattes et de leurs mélanges.

Le tableau 3.1 présente les divers paramètres électrochimiques, y compris la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes cathodiques et anodiques de Tafel (b_a , b_c), qui sont obtenues à partir de l'extrapolation des courbes de polarisation i - E .

apprécie également le pourcentage d'efficacité d'inhibition de la corrosion (IE%) calculée à l'aide de l'équation suivante [14] :

$$E_I(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr/inh}}{i_{corr}} \times 100$$

Où i_{corr} et $i_{corr/inh}$ représentent les valeurs de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone déterminé par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion E_{corr} , après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition des extraits de dattes.

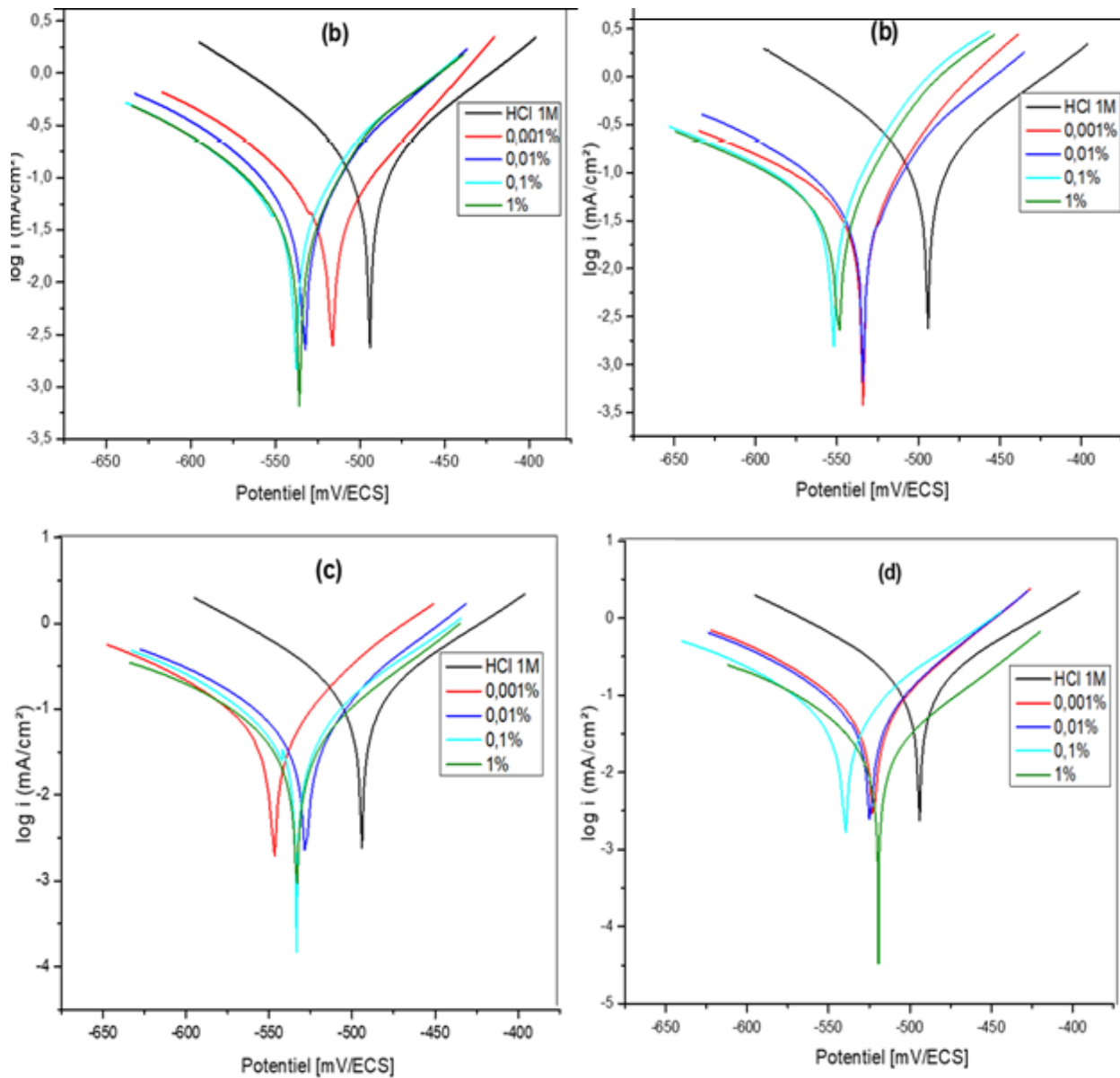


Figure 3.1 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone en HCl 1M contenant diverses concentrations de (a) Kha, (b) Td, (c) La et (d) le mélange de trois variétés de dattes à 298 K.

La figure 3.1 montre que les courbes de polarisation se déplacent vers des densités de courant plus faibles avec une concentration accrue d'extraits de datte pour toutes les variétés de dattes ainsi que le mélange, ce qui entraîne une diminution des taux de corrosion de l'acier au carbone. D'après la partie cathodique des courbes de polarisation des extraits des trois variétés de dattes, il y a un déplacement des potentiels de corrosion à des valeurs négatives par rapport au blanc. Cela indique que la réaction cathodique du processus de corrosion est supprimée et protège ainsi l'acier contre la corrosion. Par conséquent, les résultats ont révélé que l'extrait des dattes agit comme des inhibiteurs de type mixte, mais plus principalement processus cathodique [15,16]. .

Tableau 3.1 : Paramètres de polarisation pour l'acier au carbone en 1 M HCl en présence et absence d'extrait de dattes (Kha, La, Td) et le mélange à 298 K.

	C	$E_{corr}(mV/ECS)$	$i_{corr}(mA/cm^2)$	$B_c(mV/déc)$	$B_a(mV/déc)$	$E_I (%)$
Blanc	1M	- 494,2	0,193	-84	80	-
Kha	0,00 1%	- 537,2	0,088	-129	78	55
	0,01 %	-535,6	0,102	-145	83	47
	0,1 %	-534,2	0,079	-104	72	59
	1 %	-516,4	0,041	-66	55	79
La	0,00 1%	-533,7	0,082	-142	73	58
	0,01 %	-552,7	0,060	-141	47	87
	0,1 %	-549,2	0,053	-141	47	73
	1 %	-534,3	0,039	-93	70	80
Td	0,00 1%	-547,0	0,084	-120	73	55
	0,01 %	-595,4	0,068	-111	69	65
	0,1 %	-533,3	0,056	-101	75	70
	1 %	-543,7	0,036	-76	99	82
Le mélange	0,00 1%	-541,2	0,053	-94	71	73
	0,01 %	-522,6	0,055	-81	59	71
	0,1 %	-524,4	0,055	-85	60	71
	1 %	-519,3	0,017	-63	62	91

Le tableau 3.1 montre que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec la présence d'extrait de dattes et avec l'augmentation de la concentration de ces extraits. Les valeurs d'efficacité inhibitrices pour les trois extraits de variétés de dattes sont extrêmement élevées et s'attendent une valeur maximale de 91 % pour le mélange à la concentration de 1 %. Ces résultats indiquent qu'il existe un film protecteur sur la surface de l'acier au carbone [16,17]. Et que la présence de trois variétés en mélange améliore le caractère inhibiteur des extraits de dattes

2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure 3.2 montre les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone après 30 minutes d'immersion dans 1M HCl en l'absence et la présence de différentes concentrations d'inhibiteurs.

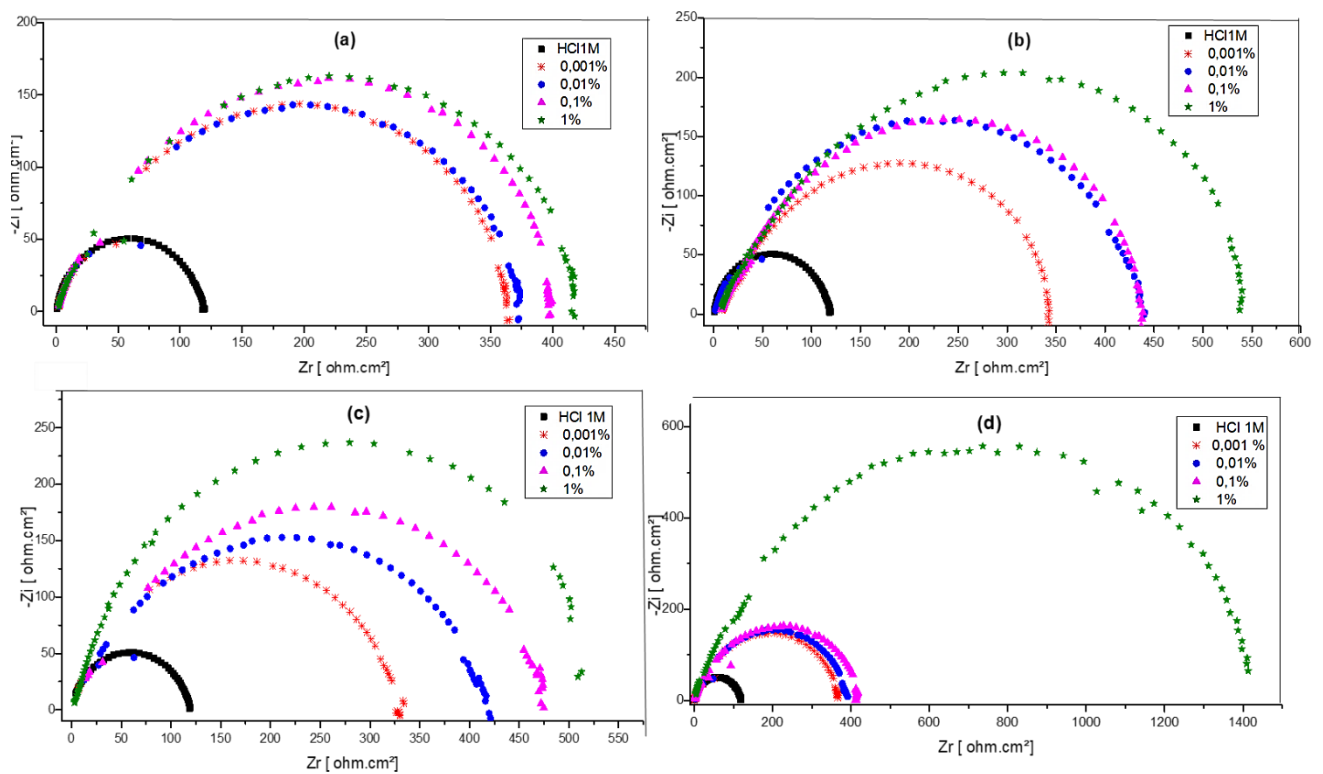


Figure 3.2 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de (a) Kha , (b) La, (c) Td, et (d) le mélange d'extrait des dattes.

Le tableau 3.2 résume les paramètres électrochimiques, tels que la résistance au transfert de charge (R_t), la résistance de solution (R_s) et la capacité à double couche (C_{dl}), qui sont obtenus à partir de parcelles nyquistes [18]. Et l'efficacité de l'inhibition (E_R) qui est calculée à l'aide de l'équation suivante [19,20]:

$$E_R(\%) = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100$$

Où R_t^0 et R_t sont les valeurs de résistances de transfert de charge sans et avec l'ajout des extraits de dattes comme inhibiteur respectivement.

Tableau 3. 2 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations d'extrait de dattes (Kha, La, Td) et le mélange.

	C	$R_s (\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	$R_t(\Omega.cm^2)$	$E_R (\%)$
Blank	1M	1,13	133,6	119	-
Kha	0,00 1%	2,25	116,8	365	67
	0,01 %	2,15	114,6	372	68
	0,1 %	2,05	93,0	397	70
	1 %	2,11	1252	418	71
La	0,00 1%	2,03	237,1	336	65
	0,01 %	1,52	167,2	425	72
	0,1 %	1,17	184,6	439	73
	1 %	2,15	93,6	537	78
Td	0,00 1%	1,55	175,0	334	64
	0,01 %	1,45	124,2	421	72
	0,1 %	1,75	121,3	467	75
	1 %	2,18	59,4	539	78
Le mélange	0,00 1%	1,96	120,6	366	67
	0,01 %	1,19	121,8	392	70
	0,1 %	1,54	85,8	416	71
	1 %	1,55	28,6	1415	91

La figure 3.2 montre que les parcelles d'impédance sont des demi-cercles parfaits constitués d'une seule boucle capacitive pour tous les extraits de datte testés ; montrant que la corrosion de l'acier au carbone est contrôlée par le transfert de charge [21]. Le diamètre des demi-cercles

augmente avec une concentration accrue de l'extrait des dattes. Le circuit équivalent employé pour ce système est présenté dans la figure 3.3.

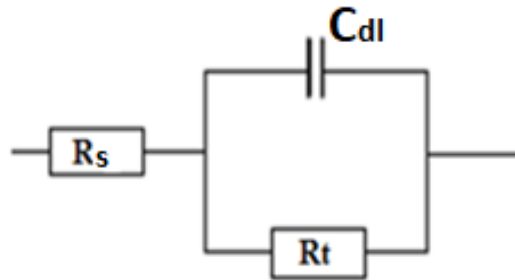


Figure 3.3 : Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extraits de dattes.

Les résultats d'IES montrent que l'efficacité de l'inhibition ($E_R\%$) augmente avec l'augmentation de la concentration, ainsi que les valeurs de R_t augmentent tandis que les valeurs de C_{dl} diminuent avec l'ajout d'extrait daté. L'augmentation des valeurs de R_t s'explique par la diminution de la constante diélectrique locale et/ou l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique. Ce qui conduit à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [22,23]. La diminution des valeurs de la capacité à double couche est attribuée au remplacement progressif des molécules d'eau par les molécules d'inhibiteurs utilisées [24].

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint 71% pour Kha, 78% pour td, 78% pour La, et 91% pour le mélange pour 1% de la concentration d'extrait. Cela montre que ces extraits agissent comme un inhibiteur efficace de corrosion pour l'acier au carbone dans 1M HCl. Ces résultats confirment, une fois encore, que les extraits de dattes étudiés sont capables de servir d'inhibiteurs de corrosion. Et en comparant les trois variétés et le mélange d'extraits de dattes, il s'avère que le mélange d'extraits possède la meilleure efficacité de protection contre la corrosion avec une efficacité de 91%.

3 Analyse de la surface

Le microscope optique est utilisé ici pour l'observation de la surface de l'échantillon. Les observations, ont été effectuées sur l'acier au carbone poli avant immersion, et après immersion dans HCl 1M seul, et dans HCl 1M + la concentration optimale de chaque inhibiteur.

La figure 3.4 représente les microscopies optiques de l'acier au carbone après 24 heures d'immersion dans 1 M HCl: a) après polissage, b) HCl 1M (sans inhibiteur), c) + 1% du mélange des extraits de dattes, d) + 1% d'extrait de la variété Kha, e) + 1% d'extrait de la variété *La*, f) + 1% d'extrait de la variété Td.

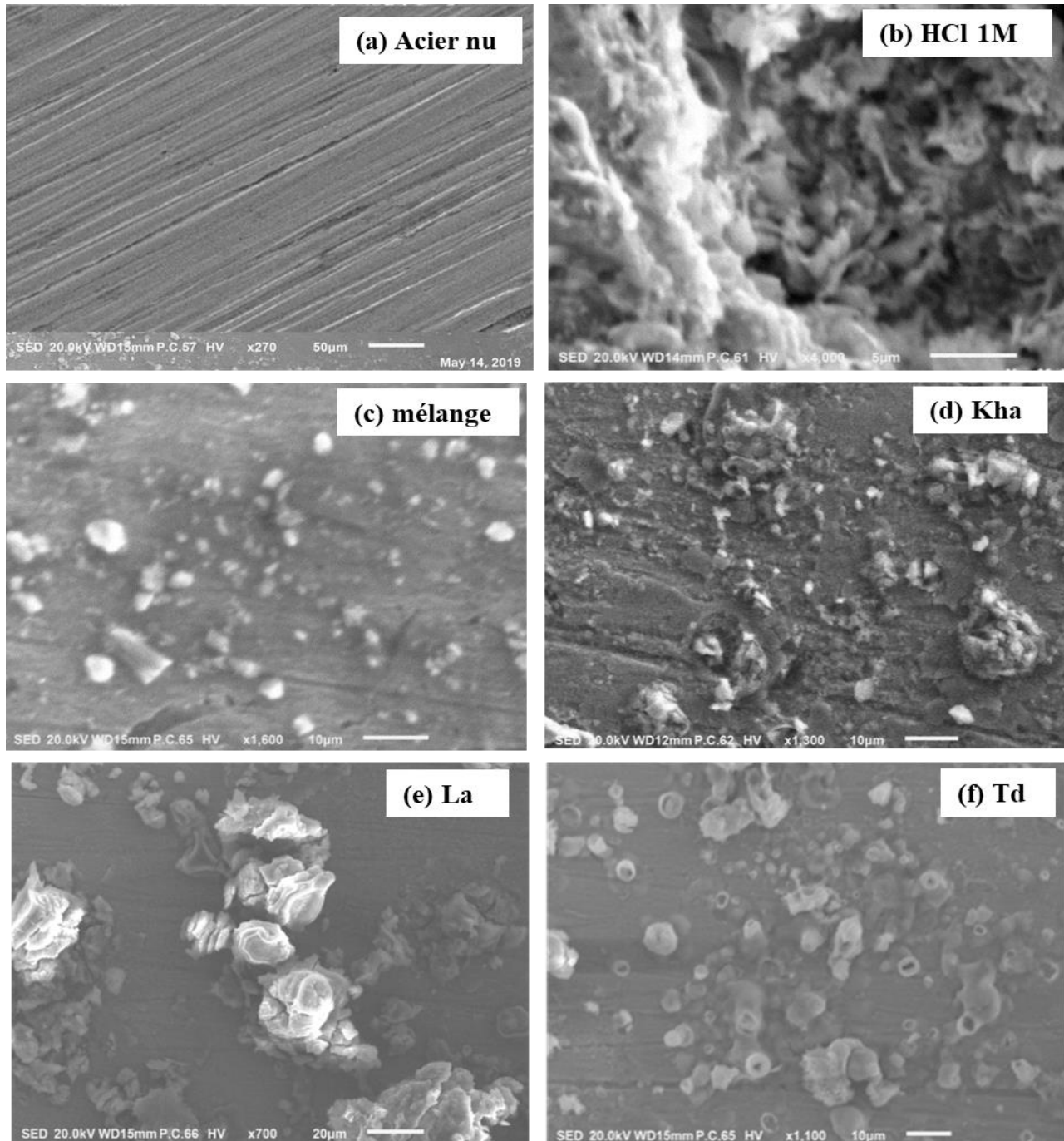


Figure 3.4: Analyse MEB de l'acier au carbone avant et après 24h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence de 1% de différents extraits de dattes

Selon les images obtenues, nous remarquons que la surface de l'acier au carbone après 24h d'immersion à 298K dans l'acide HCl 1M (fig 3.4(b)) est fortement détériorée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion uniforme en absence de l'inhibiteur, et qu'il y a formation d'une surface poreuse suite du processus de corrosion. Selon les images (c-f) obtenus en présence des inhibiteurs, nous observons que les produits de corrosion apparaissent sur la surface de l'acier sous forme des traces (dégradation localisée). En effet, pour toutes les images (c-d-e-f), nous observons que l'attaque est beaucoup moins agressive par rapport à celle sans inhibiteur (fig 3.4(b)), cela est dû à la formation d'une couche du produit de l'inhibiteur comme une barrière entre l'acier et l'environnement corrosif qui se figure sur la surface de l'acier, ce qui empêche par la suite les réactions de corrosion de l'oxydation anodique du fer et de la réduction cathodique de l'hydrogène [25]. Cette différence de morphologie en l'absence et la présence d'inhibiteurs peut également avoir affecté la résistance à la corrosion [26].

Chapitre II :

**Huile essentielle de *Lavandula intermedia*
Walberton's Silver Edge : inhibiteur vert de
corrosion de l'acier au carbone dans le milieu
HCl 1M**

1 Présentation de la matière végétale

1.1 Botanique

- Genre : *Lavandula*
- Espèce : (*x*) *intermedia*
- Cultivar : *Walburton's Silver Edge (Walvera) (Walberton's Silver Edge)*
- Famille : *Lamiaceae*
- Autres noms communs : *Lavandin Walberton's Edge (Walvera)*
- Origine : *Horticole*



Figure 3.5 : La plante *Lavandula intermedia Walberton's Silver Edge* (LAV)

Lavandula intermedia Walberton's Silver Edge (LAV) est une variété de lavandin hybride, genre *lavandula* qui appartient à la famille *Lamiaceae*, présent au Maroc, en Espagne, en France et en Italie [27-29]. Il est caractérisé par un arbuste allant de 60 à 150 cm, avec à feuilles persistantes, larges et arrondies, gris-vert doublé de blanc (Figure 3.5). L'huile essentielle LAV est un mélange hydrophobe complexe de composés volatils qui se compose principalement de terpènes (hydrocarbures oxygénés et monoterpens) et de sesquiterpenes (hydrocarbures oxygénés et sous-produits) [27]. Ils contiennent également des composés phénoliques. Grâce à leur composition chimique riche, les extraits de cette variété de lavandin ont des propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, antidépresseurs, analgésiques, antiparasitaires, anti-cancéreuses, anti-inflammatoires, antimicrobiens et antifongiques [30–32].

1.2 Hydrodistillation

La plante *Lavandula Intermedia Walberton's Silver Edge* (LAV) a été récolté à Beni Mellal, au Maroc. Les feuilles de cette plante ont été séchées dans l'obscurité à température ambiante, puis moulues. 100 g de poudre obtenue de (LAV) a été subit l'hydrodistillation pendant 4 heures avec l'utilisation d'un dispositif de type Clevenger selon la méthode européenne de pharmacopée [33] telle que décrite par D.B. Hmamou et coll [34]. L'huile essentielle qui en a résulté a été stockée dans l'obscurité à une température de 313 K (50°C).

2 Etude électrochimique

2.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M contenant différentes concentrations de LAV sont présentées dans la figure 3.6. Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation (I-E) précédemment obtenues aux différentes concentrations en inhibiteurs étudiés sont groupés dans le tableau 3.3, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique respectivement (b_c , b_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion (E %) qui est définie par l'expression suivant :

$$EI = \frac{i'_{corr} - i_{corr}}{i'_{corr}} \times 100$$

Où i'_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de LAV comme inhibiteur respectivement.

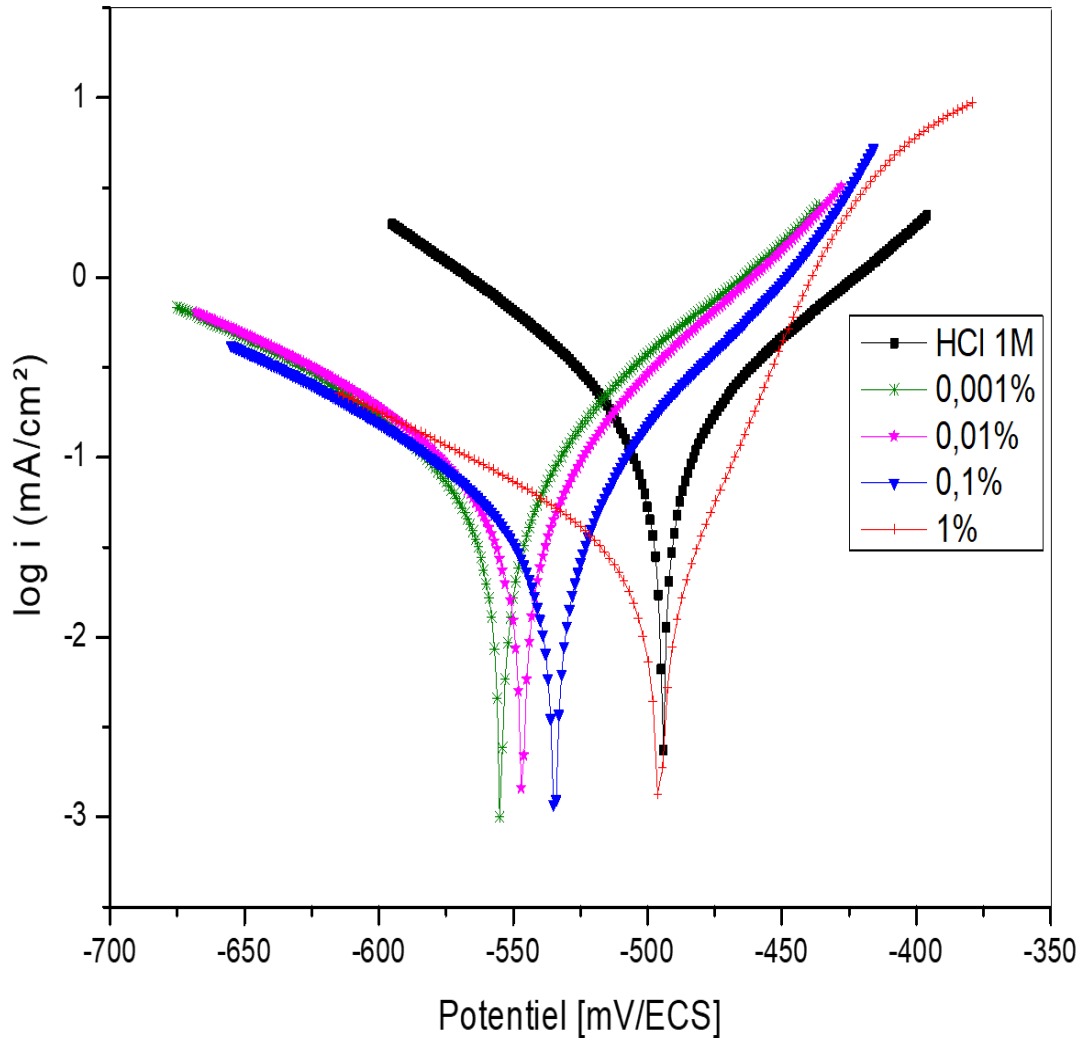


Figure 3.6 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence et la présence de différentes concentrations de LAV

Tableau 3.3 : Paramètres de polarisation de l'acier au carbone en 1 M HCl en l'absence et présence de différentes concentrations de LAV

	C	E(mV/ECS)	i_{corr}(mA/cm²)	b_c(mV/déc)	b_a(mV/déc)	R_p(Ω.cm²)	E_I(%)
HCl	1M	- 494,2	0,1930	-84,3	80,6	-	-
LAV	0,00 1%	-554,5	0,0734	-130,6	83,2	265,64	62
	0,01 %	-546,7	0,0564	-122,2	75,1	284,02	71
	0,1 %	-534,5	0,0420	-120,6	63,7	407,83	78
	1 %	-495,5	0,0302	-135,3	37,8	570,13	84

D'après les courbes de polarisation, on peut observer que les valeurs des densités du courant de la corrosion i_{corr} diminue avec l'augmentation de la concentration d'huile essentielle de LAV, donc LAV agit comme un bon inhibiteur dans la solution d'acide chlorhydrique, avec une efficacité d'inhibition d'environ 84 % pour la concentration de 1 %.

Une première analyse de courbes de polarisation montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'extrait de LAV. En effet, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, l'ajout de l'inhibiteur en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

Et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton : $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Les données du tableau 3.3 montrent que l'ajout d'extrait de LAV déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) aux valeurs cathodiques et diminue les densités du courant de corrosion. D'autre part, la pente cathodique de Tafel (b_c) montre un changement avec l'ajout de l'inhibiteur, suggérant que l'action inhibitrice s'est produite en bloquant les sites cathodiques disponibles sur la surface métallique, ce qui a conduit à une diminution de la zone exposée, nécessaire à l'évolution de l'hydrogène [35]. Ces résultats indiquent clairement que l'extrait de LAV a un effet cathodique et anodique. Il a été rapporté dans la littérature que lors du déplacement dans E_{corr} supérieur à 85 mV par rapport à la valeur du blanc, implique que l'inhibiteur peut agir comme un type anodique ou de cathodique, tandis qu'un déplacement dans E_{corr} moins de 85 mV implique que l'inhibiteur est de type mixte [36,37]. Dans notre cas, l'évolution des valeurs E_{corr} pour l'huile étudiée LAV est dans la gamme 18-50 mV/ECS, suggérant que l'huile essentielle de LAV agisse comme un inhibiteur de type mixte, avec prédominance cathodique.

2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

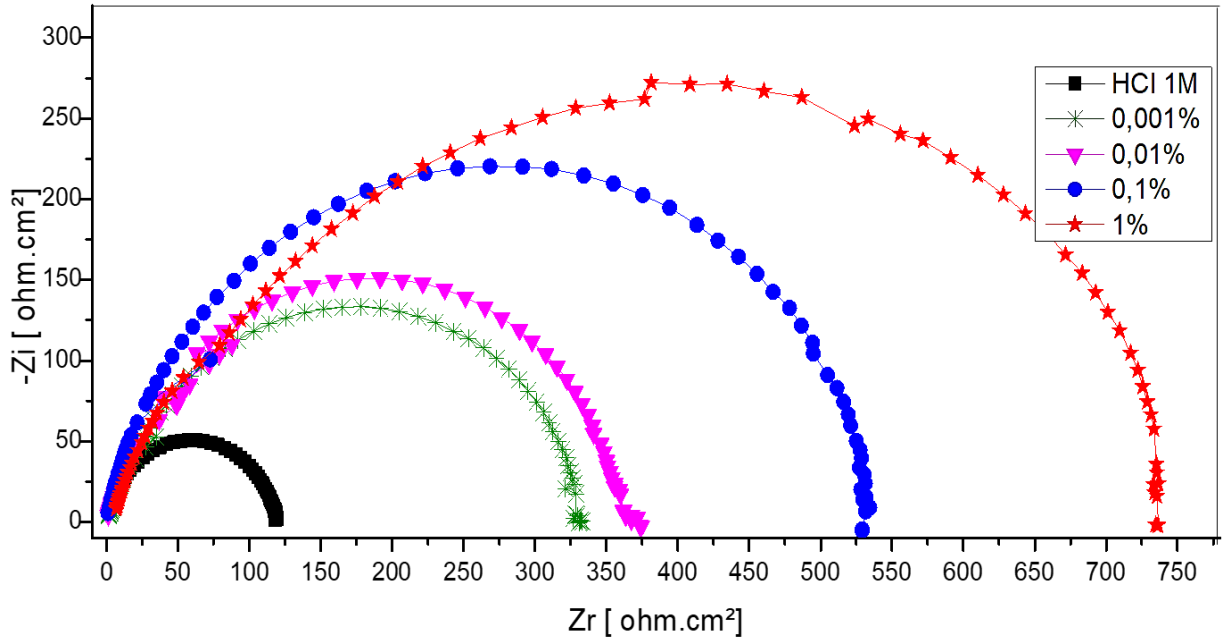


Figure 3.7: Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de LAV

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en LAV

	C	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_t(\Omega.cm^2)$	$E_R(\%)$	θ
HCl	1M	133,61	1,13	119,13	-	
LAV	0,001 %	107,83	1,30	331,08	64	0,64
	0,01 %	87,60	1,74	374,28	68	0,68
	0,1 %	59,38	1,94	536,05	78	0,78
	1 %	53,27	1,85	749,85	84	0,84

La représentation de Nyquist d'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de LAV après 30 minutes d'immersion à E_{OCP} et à la température de 298K sont présentés en figure 3.7. Pour tous les diagrammes de Nyquist, on observe qu'ils sont composés d'une seule boucle capacitive. Cela signifie que la corrosion de la plaque d'acier dans l'acide HCl 1 M est contrôlée par le transfert de charge [38]. D'autre part, il est noté que les boucles ont une forme similaire dans des conditions différentes, ce qui signifie que l'ajout de LAV a principalement inhibé la corrosion par son adsorption sur la surface de l'acier. Le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure 3.8.

En ce qui concerne le diamètre des boucles capacitives, il augmente en augmentant la concentration de LAV; cela peut être dû à la formation d'un film protecteur à la surface de la plaque d'acier au carbone en présence d'extrait LAV.

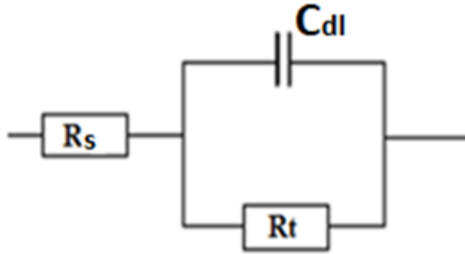


Figure 3.8 : Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extrait de LAV.

D'après les paramètres donnés dans le tableau 3.4, il est clair que les valeurs de l'efficacité de l'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration de LAV pour atteindre sa valeur maximale de 84 % en 1 % en cet inhibiteur, il y a également une diminution remarquable des valeurs de la capacité double couche C_{dl} et augmentent celle de la résistance de transfert de charges. La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules composant de LAV adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [39].

3 Effet du temps d'immersion

Le suivi de l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des informations importantes sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence de 1 % d'huile essentielle LAV après différents temps d'immersion (0.5h, 2h, 4h, 6h, 12h) est présenté sur la figure 3.9 en coordonnées de Nyquist.

Il est à noter que, quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ceci indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges.

La figure 3.10 illustre plus clairement l'évolution temporelle de la résistance de transfert de charge (R_t) de l'acier au carbone dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion pour la solution acide seule et pour 1% en extrait de LAV.

Le tableau 3.5 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de double couche de l'acier au carbone, des taux d'inhibition à différents temps d'immersion pour l'extrait de LAV comme inhibiteur.

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que :

-Les valeurs de R_t augmentent en fonction du temps d'immersion et ceci jusqu'à 2h et que parallèlement les valeurs de C_{dl} diminuent. Cette évolution de R_t et C_{dl} est vraisemblablement due au déplacement des molécules d'eau par les ions Cl^- de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant la vitesse de réaction de dissolution du métal et de réduction des protons H^+ .

- Les figures 3.10 et 3.11, montrent qu'après le temps d'immersion de 2 heures, LAV a encore un bon effet inhibiteur avec une légère diminution des valeurs de R_t et une augmentation des valeurs de C_{dl} et une diminution des valeurs de R_t . Ce résultat peut être expliqué par la désorption des molécules de LAV de la surface de l'acier au carbone.

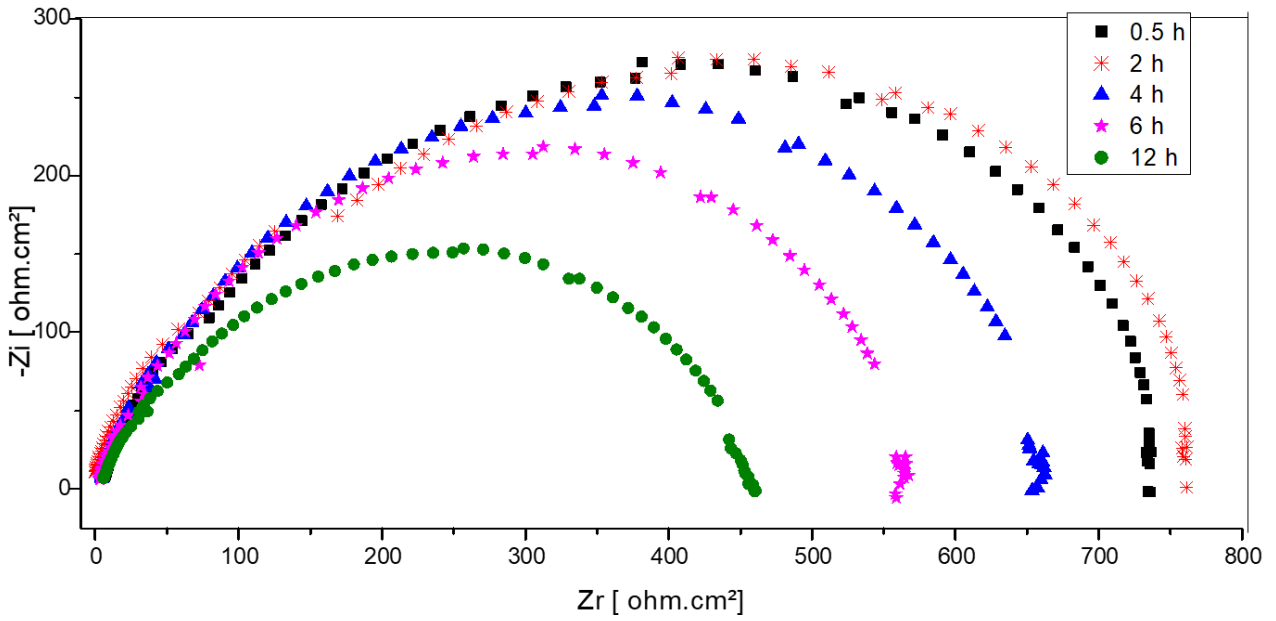


Figure 3.9 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M contenant 1% en LAV en fonction du temps d'immersion.

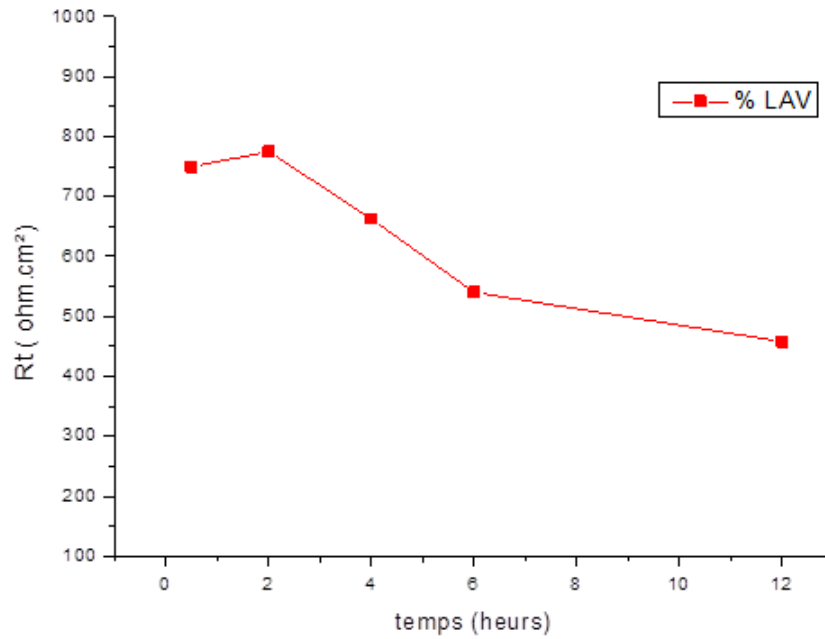


Figure 3.10 : Variation de la résistance de transfert de charges (R_t) en fonction du temps d'immersion.

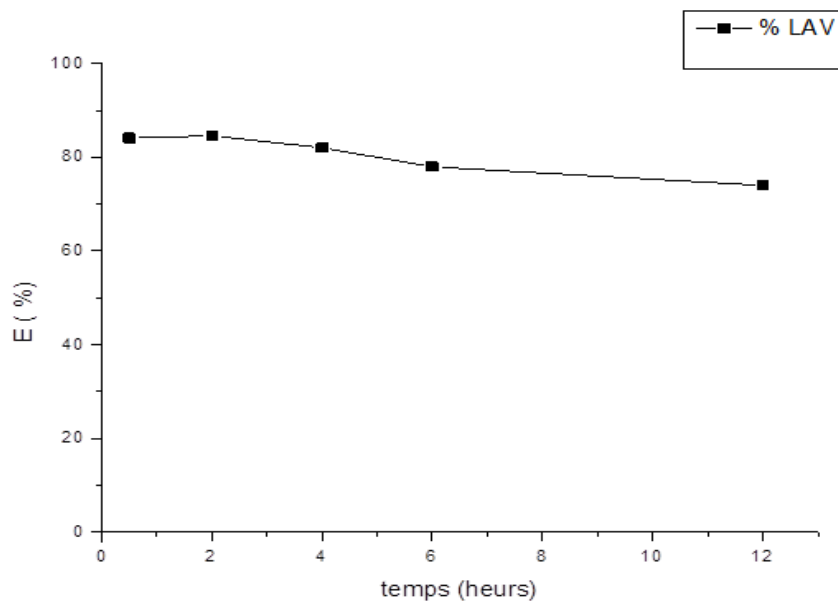


Figure 3.11: Variation de l'efficacité inhibitrice E(%) pour une concentration de 1% en LAV en fonction du temps d'immersion.

Tableau 3.5 : Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier au carbone immergé dans 1 M HCl 1M avec et sans 1% de LAV à différents temps d'immersion.

Temps d'immersion (h)	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	$R_t(\Omega.cm^2)$	$E_R (%)$
0.5	53,27	749,85	84,11
2	53,14	774,98	84,63
4	53,78	663,00	82,03
6	58,90	540,40	77,96
12	69,56	458,10	73,99

4 Analyse de surface

Les observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier au carbone après 24h d'immersion à 298 K dans HCl 1M seul (Figure 3.12 (B)) et en présence de 1% d'extrait de LAV (figure 3.13).

Nous remarquons que la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans HCl 1M seul (figure 3.12 (B)) est fortement endommagée avec la présence d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci

montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

La figure 3.13, montre une nouvelle couche à la surface de l'acier en présence de 1% de l'extrait de LAV dans la solution HCl 1M. Par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur nous pouvons conclure qu'il y a formation d'une nouvelle couche dans la surface de l'acier en présence de l'inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'un film épais protecteur contre la corrosion adsorbée sur la surface d'acier de carbone. Mêmes résultats obtenus par S. Merah et coll [50]. Ces observations montrent que l'extrait de LAV empêche la corrosion de l'acier au carbone en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

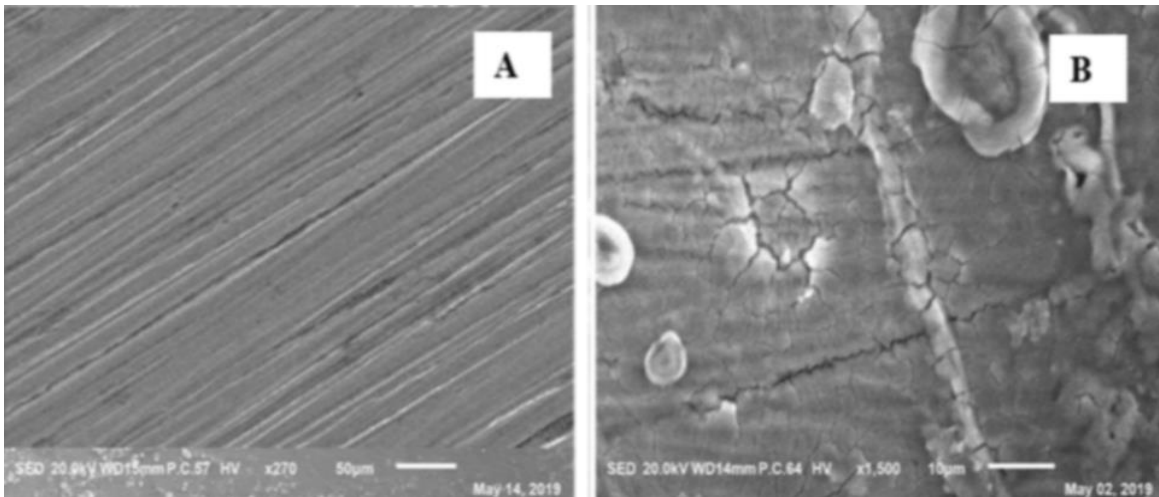


Figure 3.12 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier, (A) avant immersion et (B) après 24 h d'immersion à 298K dans HCl 1M.

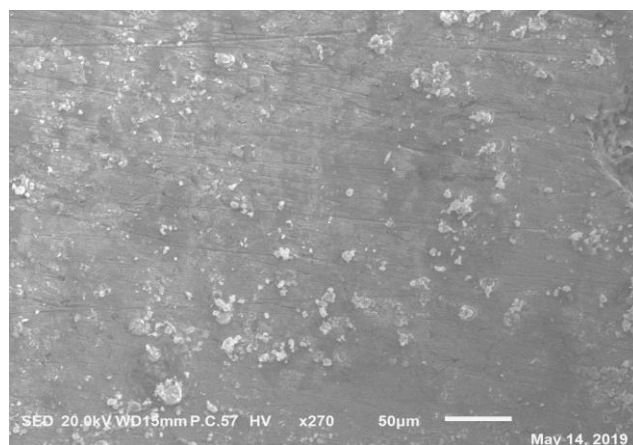


Figure 3.13 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier, après 24 h d'immersion à 298 K dans HCl + 1% d'extrait de LAV

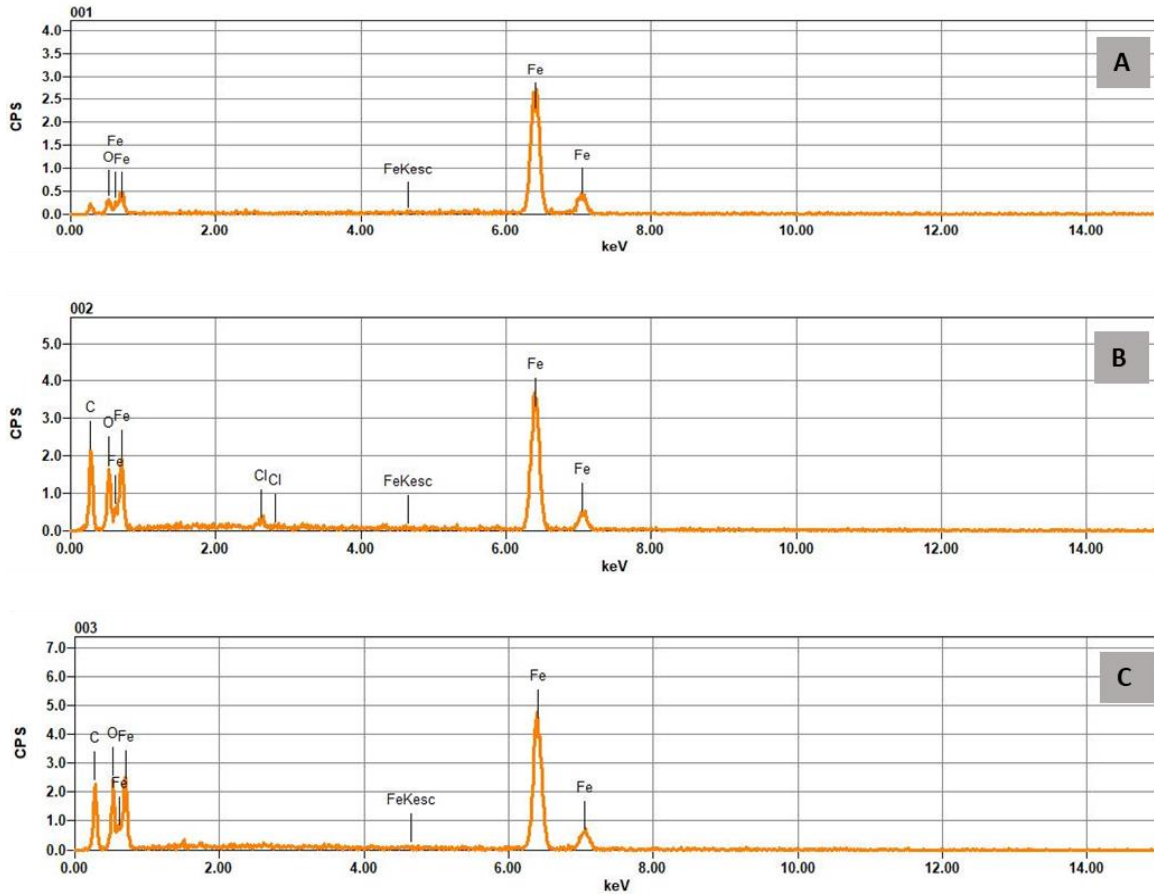


Figure 3.14 : Spectres EDX de la surface de l'acier au carbone (A) avant immersion et (B) après immersion dans HCl 1M à 298 K (C) en présence de 1% en extrait de LAV

Tableau 3.6: Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence de 1% d'extrait de LAV

Elements	% massique dans acier au carbone seul	% massique dans acier au carbone corrodé	% massique dans l'acier en présence de LAV
Fe	96,67	49,68	54,39
C	-	33,96	33,98
O	3,33	15,73	11,39
Cl	-	0,63	-

La figure 3.14 montre le spectre EDX général réalisé sur la surface de l'acier au carbone avant immersion et le spectre EDX général obtenu après 24 heures d'immersion dans HCl 1M à 298 K.

La comparaison des deux premiers spectres montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M, comme en témoin, l'apparition du pic d'oxygène sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. On remarque également, après 24 heures d'immersion, la présence du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément sur la surface. D'après l'analyse du spectre EDX en présence de 1% d'extrait de LAV, il est noté que le pic qui caractérise Fe augmente par rapport à l'échantillon de surface d'acier sans inhibiteur. Ce résultat s'explique par la protection de l'acier par le film inhibiteur formé par les constituants de LAV.

La comparaison des spectres et des pourcentages massiques représentés dans le tableau 3.6 en présence de 1% de LAV avec celles de l'acier corrodé dans HCl 1M montre clairement que le pic du chlore et de l'oxygène diminue fortement sur les spectres EDX en présence de l'extrait. Ces observations confirment la protection de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface. Ces observations confirment ceux obtenus par des mesures de polarisation, qui suggèrent que l'extrait de LAV stoppe la corrosion grâce à un film protecteur épais qui se forme sur la surface métallique et retarde ainsi les réactions d'anode et de cathode.

Conclusion

L'influence de l'extrait de dattes et de l'huile essentielle de *Lavandula Intermedia Walberton's Silver Edge* LAV sur le comportement de corrosion comme un inhibiteur de corrosion verte de l'acier au carbone dans HCl 1 M en utilisant différentes méthodes électrochimiques et l'analyse de surface par SEM, et il a été constaté que :

- L'efficacité augmente quand la concentration augmente avec un maximum d'efficacité pour une concentration de 1% à 298K, qui attendre 91% pour 1% du mélange des extraits de dattes et 84% pour 1% de LAV.
- La comparaison des résultats expérimentaux des extraits étudiés, a montré que l'extrait des dattes montre une meilleure efficacité à 298K que LAV.
- Les mesures de polarisation potentiodynamique ont montré que ces extraits naturels agissent comme des inhibiteurs de type mixte, avec un processus cathodique plus dominant.
- L'étude en fonction du temps d'immersion nous a montré que l'efficacité augmente puis diminue dans le temps après 2 heures pour LAV.
- L'adsorption de l'extraits de LAV sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.
- L'analyse de la morphologie par MEB a montré la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence des extraits étudiés.

Références bibliographiques

- [1] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, « Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion», *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1333.
- [2] L. Wang, « Evaluation of 2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid», *Corros. Sci.* 43 (2001) 2281.
- [3] K.F. Khaled, « The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions », *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2493.
- [4] O. H. Boumediene, « Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl», Thèse d'état, Université Tlemcen, Algérie, (2013).
- [5] Y. Elkhoutfi « Contribution à l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu acide et neutre par des dérivés de triazole : Optimisation par la méthodologie de la recherche expérimentale », Thèse doctorat, Université de Beni Mellal, Maroc, (2020).
- [6] M. R. Benaissa, « 1,2,4 Triazoles : Synthèse et applications dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M», Thèse d'état, Université de Saida, Algérie, (2015).
- [7] S. E. Ould larbi, « Synthèse et étude gravimétrique du 5-(2-hydroxyphényl) 1,3,4-Oxadiazole inhibiteur de la corrosion d'un acier doux dans le HCl 1M », Thèse d'état, Université de Saida, Algérie, (2014).
- [8] F. Bentiss, « Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide», Thèse d'état, Université de Lille1, France, (1999).
- [9] M. Outirite, « Synthèse et étude des propriétés complexantes et inhibitrices de corrosion des oxadiazoles et des pyrazoles substitués par des groupements potentiellement chélatants», Thèse d'état, Université de Lille1, France, (2008).
- [10] M. Lebrini, « Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », Thèse de doctorat, Lille 1, France (2005)
- [11] X. Wu, « Adsorption et stabilité thermique de 2-mercaptobenzothiazole et 2 mercaptobenzimidazole déposés sur la surface du Cu(111) et effet sur les mécanismes d'inhibition de la corrosion », Thèse d'état, Université de Paris, France (2020).
- [12] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli C, « The inhibition of copper corrosion in 0.1 M NaCl under heat exchange conditions», *Corros. Sci.*, 38 (1996) 147.

- [13] F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli, « Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivatives against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions», *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1927.
- [14] O. Blajiev, A. Hubin, « Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation », *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2761.
- [15] L. M. Rodríguez-Valdez, A. Martínez-Villafañe, D. Glossman-Mitnik, « Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties », *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 713 (2005) 65.
- [16] H. Cerecetto, A. Gerpe, M. González, V. J. Ara'n, C. O. Oca'riz, « Pharmacological Properties of Indazole Derivatives: Recent Developments », *Med. Chem.* 5 (2005) 869.
- [17] A. Jennings, M. Tennant, « Selection of molecules based on shape and electrostatic similarity: proof of concept of “electroforms” », *J. Chem. Inf. Model.* 47 (2007) 1829.
- [18] N. Abbassi, H. Chicha, el M. Rakib, A. Hannioui, M. Alaoui, A. Hajjaji, D. Geffken, C. Aiello, R. Gangemi, C. Rosano, M. Viale, « Synthesis, antiproliferative and apoptotic activities of N-(6(4)-indazolyl)-benzenesulfonamide derivatives as potential anticancer agents », *Eur. J. Med. Chem.* 57 (2012) 240.
- [19] N. Abbassi, E. M. Rakib, H. Chicha, L. Bouissane, A. Hannioui, C. Aiello, R. Gangemi, P. Castagnola, C. Rosano, M. Viale, « Synthesis and Antitumor Activity of Some Substituted Indazole Derivatives», *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 347 (2014) 423.
- [20] L. Bouissane, S. El Kazzouli, S. Le'once, B. Pfeiffer, E. M. Rakib, M. Khouili, G. Guillaumet, Bioorg. « Synthesis and biological evaluation of N-(7-indazolyl) benzenesulfonamide derivatives as potent cell cycle inhibitors», *Med. Chem.* 14 (2006)1078.
- [21] M. Eddahmi, N. M. Moura, L. Bouissane, A. Gamouh, M.A. Faustino, J.A. Cavaleiro, F. A., Paz, R. F. Mendes, C. Lodeiro, S. M. Santos, E M. Rakib, « New nitroindazolylacetonitriles: efficient synthetic access via vicarious nucleophilic substitution and tautomeric switching mediated by anions», *New J. Chem.*, 43 (2019)14355.
- [22] M. Eddahmi, N. M Moura, L. Bouissane, M. A. Faustino, J. A. Cavaleiro, F. A. Paz, R. F. Mendes, J. Figueiredo, J. Carvalho, C. Cruz, M. Neves, E M. Rakib, « Synthesis and Biological Evaluation of New Functionalized Nitroindazolylacetonitrile Derivatives», *ChemistrySelect*, 4 (2019) 14335.

- [23] M. Salah, L. Lahcène, A. Omar, H. Yahia, « Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid», *Int. J. Ind. Chem.*, 8 (2019) 263.
- [24] Y. Elkhofī, I. Forsal, E. M. Rakib, B. Mernari, « Optimization of the Inhibitor Efficiency of a Triazole on Corrosion of Mild Steel in 1M HCl», *J. Adv. Electrochem.*, 3 (2017)141.
- [25] Y. Elkhofī, I. Forsal, E. M. Rakib, B. Mernari, « The Inhibition Action of Essential Oil of J. Juniperus Phoenicea on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media», *Port. Electrochimica Acta*, 36 (2018) 77.
- [26] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, « Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl », *Corros. Sci.*, 65 (2012) 94.
- [27] H. Lgaz, S. Masroor, M. Chafiq, M. Damej, A. Brahmia, R. Salghi, M. Benmessaoud, I. Ali, M. Alghamdi, A. Chaouiki, I. M. Chung, « Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid », *Metals*, 10 (2020) 357.
- [28] R. Fuchs-Godec, « Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel », *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2171.
- [29] N. A. Negm, N. G. Kandile, I. A. Aiad, , M. A. Mohammad, « New eco-friendly cationic surfactants: Synthesis, characterization and applicability as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 N HCl », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 391(2011) 224.
- [30] I. Aiad, N. A. Negm, J. Dispers. « Some corrosion inhibitors based on Schiff base surfactants for mild steel equipments», *Sci. Technol.*, 30 (2009) 1142.
- [31] N. A. Negm, M. F.Zaki, « Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCL », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 322 (2008) 97.
- [32] M. A. Quraishi, S. Ahmad, M. Q. Ansari, «Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid», *Br. Corros. J.*, 32 (1997) 297.
- [33] J. Haque, V. Srivastava, D. S. Chauhan, H. Lgaz, M. A. Quraishi, « Microwave-induced synthesis of chitosan Schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach», *ACS Omega*, 3 (2018) 5654.
- [34] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, « Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel», *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 129.
- [35] P. Rathi, S. Kumar, « Anticorrosive Effect of Tribulus terrestris on Aluminium in Basic

- Media», *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 55 (2019) 430.
- [36] R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirk, Disc. « The a.c. impedance of complex electrochemical reactions », *Faraday Soc.*, 56 (1973) 244.
- [37] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, « A method for automatic impedance measurement and analysis », *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 287.
- [38] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, « Electrochemical Study of Substituted Triazoles Adsorption on Mild Steel», *Ind. Engng. Chem. Res.*, 39 (2000) 3732.
- [39] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, « The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative», *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [40] G. Mengoli, M. M. Musiani, C. Pagura, F. Paolucci « The inhibition of the corrosion of mild steel in aqueous acids by in situ polymerization of unsaturated compounds», *Corros. Sci.*, 32 (1991) 743.
- [41] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, « », *Corros. Sci.*, 42 (2000) 703.
- [42] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, « Corrosion Monitoring by ALTERNATING Isopy Dance (1st report)», *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [43] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [44] T. Poornima, J. Nayak, A. N. Shetty, « Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution », *Corros. Sci.*, 53 (2011) 3688.
- [45] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, « Ruthenium–ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in H₃PO₄ media», *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1197.
- [46] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, « Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies», *Corrosion.*, 37 (1981) 301.
- [47] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 149 (1990).
- [48] W.J. Lorenz, *Dechema monographs* 101, VerlagChemie, Weinheim, 185 (1986).
- [49] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed, « Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl », *Corros. Sci.*, 65 (2012) 94.
- [50] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, « Stigmasterol extracted from Ficus

hispidula leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCl solution », *Arab. J. Chem.*, 12 (2019) 3345.

[51] M. Prabakaran, S. H. Kim, K. Kalaiselvi, V. Hemapriya, I. M. Chung, « Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 59 (2016) 553.

[52] S. Wang, Z. Tao, W. He, D. Xiao, Z. Tan, « Effects of Cyproconazole on Copper Corrosion as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor in Nitric Acid Solution », *Asian J. Chem.*, 27 (2015) 1107.

[53] W. J. Lorenz, F. Mansfeld, « Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods », *Corros. Sci.*, 21 (1981) 647.

[54] M. El Ghozlani, H. Chicha, N. Abbassi, M. Chigr, L. El Ammari, M. Saadi, D. Spinelli, E. M. Rakib, « », *TetrahedronLett.*, 57 (2016) 113.

[55].I. Forsal, L. Lakhrissi, K. Naji, S. Abirou, M. Ebn Touhami, B. Lakhrissi & M. Addou. « The Efficiency of Corrosion Inhibitor as Given by Electrochemical Impedance Spectroscopy Tafel Polarization and Weight-Loss Measurements », *Spectroscopy Letters*, 43 (2010)136.

[56].M.A. Hegazy, « A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci.* 51 (2009) 2610.

[57] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, « », *Electrochim.Acta* 50 (2005) 3446.

[58] M. Moradi, J.Z. Duan, X.Q. Du, « Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci.* 69 (2013) 338.

[59] C.N. Cao, J.Q. Zhang, Science Press, Beijing, (2002) 172.

[60] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, « Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel », *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046.

[61] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid », *Chem. Phys.* 119 (2010) 330.

[62] M. Y. Hjouji, M. Djedid, H. Elmsellem, Y. KandriRodi, M. Benalia, H. Steli, Y. Ouzidan, F. OuazzaniChahdi, E. M. Essassi, B. Hammouti, « Synthesis of novel pyrido[2,3-b]pyrazine derivative evaluated theoretically and electrochemically as a corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solutions », *Der PharmaChemica.* 8 (2016) 85.

- [63] H. Elmsellem, A. Elyoussfi, N. K. Sebbar, A. Dafali, K. Cherrak, H. Steli, E. M. Essassi, A. Aouniti, B. Hammouti, « (Z)-2-Benzylidene-2h-[1, 4] Benzothiazin-3-one(t₁) as new synthesized corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄», *Maghr. J. Pure & Appl. Sci.* 1 (2015) 1.
- [64] I. Forsal, M. Ebn Touhami, B. Mernari, J. El Hajri, M. Filali Baba. « Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of 2- Mercaptobenzimidazole on the Corrosion of Mild Steel in HCl (1 M) Environment in the Presence of Alcohol Ethoxylate», *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28 (2010), 203.
- [65] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.
- [66] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, « Adsorbability of Thiourea on Iron Cathodes», *Mater. Corros*, 24(8), (1973) 702.
- [67] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, « Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media», *Pigm. Resin. Technol*, 33 (2004) 26.
- [68] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.
- [69] U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I. I. Udousoro, A. P. Udoh, « Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract », *J. Mater. Sci*, 45 (2010) 5558.
- [70] S. Martinez, I. Stern, « Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system », *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.
- [71]. A.A. Gewirth, B.K. Niece, « Electrochemical applications of in-situ scanning probe microscopy», *Chem. Rev.* 97 (1997) 1129.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'acier au carbone en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces études sont complétées par des méthodes de caractérisation de la surface. Ainsi nous avons examiné l'influence de deux genres d'inhibiteurs dont la première série concerne les composés organiques synthétisés de la famille d'indazoles qui comporte le (Z)-2-(1-Méthyl-5-nitro-1H-indazol-4-yl)-3-(3-nitrophényl) acrylonitrile (51K2), (3Z)-3-(1-(2-méthyl-2H-indazol-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R₁), (3Z)-3-(1-(2-allyl-2H-indazole-6-ylamino)éthylène)-6-méthyl-3H-pyran-2,4-dione (R₂), 2-éthyl-6-(2,5-diméthyl-1H-pyrrol-1-yl)2H-indazole (R₃). La deuxième série concerne les produits verts : l'extrait des dattes et extrait de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge* (LAV).

Premièrement, les composés (51K2), (R₁), (R₂) et (R₃) sont des composés organiques hétérocycliques qui nous les avons testés leurs efficacités inhibitrices sur l'acier dans le milieu HCl 1M. Le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet de la concentration et l'influence de la température sur la concentration optimale ont été étudiés. L'étude du composé 51K2 par gravimétrie a montré clairement que ce composé possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et que l'efficacité atteint 78% à partir de faible concentration de l'inhibiteur (10^{-3} M). Le tracé des courbes de polarisation montre que ces composés organiques sont des inhibiteurs mixtes qui agissent essentiellement sur les sites cathodiques.

Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) pour les composés 51K2, R₁, R₂ et R₃ a montré que l'adsorption de ces inhibiteurs obéit à l'isotherme

de Langmuir. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules inhibitrices de ces inhibiteurs étudiés sur la surface du métal.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle (298-323) K pour les composés R₁, R₂ et R₃. L'augmentation de la température diminue l'effet inhibiteur des composés étudiés, en favorisant le processus de désorption. Il semble donc que les inhibiteurs étudiés (R₁, R₂ et R₃) agissent par adsorption physique sur la surface métallique. Les données thermodynamiques confirment la physisorption des composés organiques étudiés (R₁, R₂ et R₃) sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

L'étude de l'effet du temps d'immersion de 10⁻² M des composés R₁, R₂, et R₃, a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. L'efficacité inhibitrice reste stable jusqu'à 6 heures, Après 6h il y'a une légère diminution des valeurs de l'efficacité. Ces résultats ont confirmé la stabilité de ces composés qui peuvent ainsi être utilisés comme inhibiteur temporaire de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

D'autre part, l'étude ayant trait aux dérivés d'indazole nous a permis de remarquer que R₃ est plus efficace que les autres composés dans le milieu considéré. Il a été constaté aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint les valeurs de 80 % pour 51K2 à 10⁻³ M, de 79 % pour R₁ à 10⁻² M, de de 78 % pour R₂ à 10⁻² M et de 91 % pour R₃ à 10⁻² M.

Le deuxième volet du présent travail a été consacré à l'étude de l'effet d'inhibition des extraits de dattes et de *Lavandula Intermedia Walburton's Silver Edge* (LAV) sur le même métal (acier au carbone) dans le milieu HCl 1M. L'activité inhibitrice a été vérifiée pour ces extraits. Les tests électrochimiques effectués sur les différentes concentrations ont révélé que les deux extraits présentaient une efficacité inhibitrice très importante allant jusqu'à 91 % et 84 % successivement pour le mélange d'extrait de dattes et l'extrait de LAV. Les courbes de polarisation potentiométrique ont prouvé que les extraits étudiés étaient des inhibiteurs de type mixte, avec prédominance cathodique. L'adsorption de l'inhibiteur LAV obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir en formant une mono couche sur la surface métallique.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 1 % en LAV à 289 K. La résistance de transfert de charge augmente jusqu'à 2 heures. Au-delà, la diminution de la résistance de transfert de charge a été observée. Cette diminution est due à la désorption des molécules à la surface du métal.

Les observations par microscopie à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier au carbone pour les deux extraits.

Pour les deux genres d'inhibiteurs étudiés (organiques synthétiques et extraits naturels), la comparaison de leurs efficacités inhibitrices déterminées à partir des différentes techniques montre une cohérence satisfaisante avec une légère différence. Cette différence peut être attribuée à la structure, par exemple les composés d'indazole qui contiennent des hétéroatomes et des cycles aromatiques donnent une efficacité satisfaisante dès les faibles concentrations et ce qui n'est pas le cas des extraits naturels. Les différentes approches expérimentales ont montré que l'addition de mélange des variétés de dattes en milieu acide HCl 1M ralentissent mieux le processus de corrosion de l'acier au carbone par rapport à chaque variété seule, cela peut être expliqué par la combinaison des constituants naturels présents dans les différentes variétés.

A la suite de ce travail nous aurions l'espoir de nous engager en particulier pour :

- Améliorer l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés dans divers milieux.
- Rechercher d'autres inhibiteurs plus rentables.
- Nous orienter vers des milieux industriels.