



République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique**



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Thèse

Pour obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences en Physique

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

MARMI Hayat

Thème

**Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des
aciers par utilisation des inhibiteurs**

Soutenue le: 06 /07 / 2017 devant la commission d'examen :

Pr. Abdelouahad CHALA	Université de Biskra	Président
Dr. Chahinez SIAD	Université de Biskra	Rapporteur
Pr. Aissa BOUZIDA BELGACEM	Université de Batna1	Examineur
Pr. Belkacem NESSARK	Université de Sétif 1	Examineur
Pr. Abdelkader MIHI	Université de Batna2	Examineur
Pr. Hachemi BEN TEMEM	Université de Biskra	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à :

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Mes sœurs : Yamina, Saida, Aicha, et ma belle sœur Souhila

Mes frères : Zouhir, Makhlouf et Smail

Toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines,

Tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique, ainsi que toutes mes amies

Hayat

REMERCIEMENTS

Je présente mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon encadreur le Dr. C. SIAD, pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigués durant toute la période de préparation de ce travail.

Je remercie également M^{lle}. S. MARMI (ma sœur) pour les conseils et l'aide surtout dans des moments difficiles. Ainsi que je tiens mes remerciements au personnel des laboratoires de : Chimie, Physique et Mécanique de l'université de Biskra.

Je tiens à remercier également le jury composé de :

Pr. A. CHALA Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider notre jury.

Pr. A. MIHI, Pr. A. Bouzida BELGACEM, Pr. B. NESSARK et Pr. H. BEN TEMEM d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

Sans oublier de présenter mes remerciements à : ma famille, mes enseignants et toutes mes amies.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau (I.1) : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène.....	08
Tableau (I.2) : Facteurs de la corrosion.....	20
Tableau (I.3): Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.....	29
Tableau(I.4) : Aciers ordinaires ou aciers au carbone non allié.....	40

Chapitre II

Tableau (II. 1): Composition chimique de l'acier doux étudié.....	44
--	----

Chapitre III

Tableau (III.1): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du dichromate de sodium à différentes concentrations	60
Tableau(III.2): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,01M Na ₂ SO ₄ en absence et en présence du dichromate de sodium à différentes concentrations.....	63
Tableau (III.3): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl+ 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations.....	65
Tableau (III.4): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations.....	70
Tableau (III.5): Valeurs des paramètres électrochimiques calculés à partir des diagrammes d'impédance à différentes concentration en dichromate de sodium.....	75
Tableau(III.6): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations.....	77

Tableau (III.7): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du molybdate de sodium à différentes concentrations.....	83
Tableau (III.8): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01 M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	85
Tableau (III.9): Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	88
Tableau (III.10): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	91
Tableau (III.11): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01 M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	95
Tableau (III.12): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	99
Tableau(III.13). Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition de Benzoate de sodium.....	103
Tableau (III.14): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du benzoate de sodium à différentes concentrations.....	105
Tableau(III.15): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition de l'inhibiteur C ₆ H ₅ COONa.....	107
Tableau (III.16): Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	110
Tableau (III.17): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de	

l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	114
Tableau (III. 18): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	117
Tableau (III.19): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de Sodium) à différentes concentrations.....	121
Tableau (III.20) : Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (Benzoate de sodium).....	125

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure(I.1): Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution.....	05
Figure (I.2): Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau	09
Figure(I.3): Schéma de montage du dispositif destiné à tracer les courbes de polarisation.....	11
Figure(I.4): Courbes de polarisation (diagramme d'Evans).....	12
Figure(I.5): Principaux types de courbes de polarisation.....	12
Figure(I.6): Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire).....	14
Figure(I.7): Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi- log)	15
Figure (I.8): Corrosion uniforme.....	17
Figure (I.9): Corrosion inter granulaire.....	17
Figure (I.10): Corrosion par piqûres.....	18
Figure (I.11): Corrosion par caverneuse.....	18
Figure (I.12): Corrosion galvanique.....	19
Figure (I.13): Montage typique d'un potentiostat classique.....	21
Figure(I.14) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites deTafel.....	22
Figure (I.15): Métal au contact d'un milieu agressif.....	23
Figure(I.16) : (a) Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement à la surface d'un métal chargé positivement. (b) Adsorption d'un inhibiteur chargé positivement à la surface d'un métal chargé négativement.	26
Figure(I.17): Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	27
Figure(I.18): Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent	33
Figure(I.19): Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	35
Figure(I.20): Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique,	

dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent 36

Figure(I.21): Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent..... 36

Figure(I.22): Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent..... 37

Figure(I.23): Produits en acier doux..... 41

Chapitre II

Figure(II.1): Une polisseuse mécanique..... 45

Figure(II.2): Préparation des solutions..... 46

Figure(II.3): Balance électronique de précision de sensibilité (0,0001g).FA2004B..... 46

Figure (II.4): Benzoate de Sodium..... 47

Figure (II.5): Dichromate de Sodium..... 48

Figure (II.6): Molybdate de Sodium..... 48

Figure (II.7): Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue..... 49

Figure(II.8): Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation..... 51

Figure(II.9): Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique..... 52

Figure(II.10): (a)Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges (b) Diagramme d'impédance correspondant..... 53

Figure(II.11): Microscope optique..... 54

Figure(II.12): Microscopie électronique à balayage (MEB) de type Jeol JSM-6390LV..... 55

Figure(II.13): Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage..... 56

Figure(II.14): Diffractomètre des rayons X..... 57

Chapitre III

Figure(III.1): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations..... 60

Figure(III.2): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur du dichromate de sodium à différentes concentrations..... 62

Figure(III.3): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations..... 65

Figure(III.4): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations..... 67

Figure(III.5): Modèle décrivant le comportement électrochimique de l'interface acier-solution 0,6M NaCl lorsque la couche de produits de corrosion est en cours de formation..... 68

Figure(III.6): Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans 0,6M NaCl avec ajout d'une teneur en inhibiteur comprise entre 0,001M et 0,015M..... 69

Figure(III.7): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Dichromate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist..... 70

Figure(III.8): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations: (a): 0M, (b): 0,001M, (c): 0,01M, (d): 0,015M..... 72

Figure(III.9): Circuit équivalent relatif à une électrode immergé dans 0,01M Na₂SO₄ en présence d'inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations : (a)0M, (b) 0.001M, (c) 0.01M et 0.015M..... 72

Figure(III.10): Relation entre le circuit équivalent avec les propriétés de corrosion et le mécanisme d'action de l'inhibiteur..... 74

Figure(III.11): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,01M Na₂SO₄ + Dichromate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist..... 75

Figure(III.12): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations..... 76

Figure(III.13): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de

l'acier doux dans une solution ((0,6M NaCl +0,01M Na₂SO₄) + Dichromate de sodium)
 (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist..... 77
Figure(III.14): Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur..... 78
Figure(III.15) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur..... 78
Figure(III.16): Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans (0,01M Na₂SO₄ pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Dichromate de sodium) 79
Figure(III.17): EDX qualitative de l'état du surface de l'acier immergé dans 0,01M Na₂SO₄ pendant 20heurs d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur (b) en présence 0,015M en dichromate de sodium..... 80
Figure(III.18): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations..... 82
Figure(III.19): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations..... 85
Figure(III.20): Variation de R_p et T_{corr} en fonction la concentration d'inhibiteur..... 87
Figure(III.21): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur..... 87
Figure(III.22): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01MNa₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations..... 87
Figure(III.23): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations..... 89
Figure(III.24): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist..... 90
Figure(III.25): Circuit équivalent à l'interface électrochimique:[acier / (NaCl+ Molybdate de sodium)]. 90
Figure(III. 26): La relation entre le circuit équivalent et le mécanisme d'action de l'inhibiteur (Molybdate de sodium)..... 91

Figure(III.27): Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	91
Figure(III.28): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	91
Figure(III.29): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	93
Figure(III.30): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,01M Na_2SO_4 + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist.....	94
Figure(III.31): Circuit équivalent à l'interface électrochimique: [acier / (Na_2SO_4 + Molybdate de sodium)].....	94
Figure(III.32): Variation de C_{dl} en fonction la concentration d inhibiteur.....	96
Figure(III.33) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	96
Figure(III.34): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M $NaCl$ + 0,01M Na_2SO_4) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations.....	97
Figure(III.35): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution ((0,6 M $NaCl$ + 0,01M Na_2SO_4) + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist.....	97
Figure(III.36): Circuit équivalent à l'interface électrochimique: [Acier / ((0,6 M $NaCl$ + 0,01M Na_2SO_4) + Molybdate de sodium)].....	98
Figure(III.37): Variation de C_{dl} en fonction la concentration d inhibiteur.....	99
Figure(III.38): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	99
Figure(III.39): Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans les milieux : 0,01M Na_2SO_4 et 0,6M $NaCl$ pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Molybdate de sodium).....	100
Figure(III.40): Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	103
Figure(III.41) : Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	103
Figure(III.42): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion	

dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	104
Figure(III.43): Schéma des interactions Benzoate / Film d'oxydes.....	106
Figure(III.44): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur C ₆ H ₅ COONa à différentes concentrations.....	107
Figure(III.45): Variation de R _p et T _{Corr} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	109
Figure(III.46) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	109
Figure(III.47): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	109
Figure(III.48): Variation de R _p et T _{Corr} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	111
Figure(III.49): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	111
Figure(III.50): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	112
Figure(III.51): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Benzoate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist	113
Figure(III.52): Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.....	113
Figure(III.53): Variation de C _{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	115
Figure(III.54) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	115
Figure(III.55): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur C ₆ H ₅ COONa à différentes concentrations.....	115
Figure(III.56): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,01M Na ₂ SO ₄ + Benzoate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist.....	116
Figure(III.57): Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.....	117
Figure(III.58): Variation de C _{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	118

Figure(III.59): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration.....	118
Figure(III.60): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na ₂ SO ₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	119
Figure(III.61): Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution ((0,6M NaCl +0,01M Na ₂ SO ₄) + Benzoate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Digramme de Nyquist.....	120
Figure(III.62): Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.....	120
Figure(III.63): Variation de C _{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur.....	122
Figure(III.64): Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur.....	122
Figure(III.65): Isotherme d'adsorption de Langmuir d'acier doux dans 0.01M Na ₂ SO ₄ en présence de Benzoate de sodium à 25 °C par 3 méthodes : (a)- la masse perdue- (b)- Polarisation- (c)- L'impédance.	124
Figure(III.66): Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans les milieux corrosifs pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Benzoate de sodium).....	126
Figure(III.67): Schéma des interactions Benzoate / Film d'oxydes.....	127
Figure(III.68): DRX de l'acier doux en milieu 0,01M Na ₂ SO ₄ sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	128
Figure(III.69): DRX de l'acier doux en milieu 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.....	129
Figure(III.70): Efficacités inhibitrices calculées à partir des densités de courant pour les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans les trois milieux.....	131

SOMMAIRE

. Introduction générale	01
-------------------------------	----

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux et les moyens de protection.....	03
I.1.1. Introduction	03
I.1.2. Définition de la corrosion.....	03
I.1.3. La corrosion électrochimique.....	03
I.1.3.1. Aspects thermodynamiques des réactions de la corrosion.....	03
I.1.3.1.1. Calcul du Potentiel absolu.....	06
I.1.3.1.2. Echelle des Potentiels standards d'électrode	07
I.1.3.1.3. Diagrammes de Pourbaix.....	09
I.1.3.2. Cinétique électrochimique.....	10
I.1.3.2.1. La vitesse de corrosion	10
I.1.3.2.2. L'intensité du courant de corrosion	10
I.1.3.2.3. Phénomène de polarisation.....	10
I.1.3.2.3.1. Courbe de polarisation.....	10
I.1.3.2.3.2. Différentes types de polarisation.....	12
I.1.3.2.4. Droites de Tafel	13
I.1.3.3. Passivation.....	16
I.1.3.4. Morphologie de corrosion.....	16
I.1.3.5. Facteurs de la corrosion	20
I.1.3.6. Méthodes d'étude de la corrosion.....	20
I.1.3.7. Moyens de protection.....	22
I.2. Protections par des inhibiteurs de corrosion.....	23
I.2.1. Définition.....	23
I.2.2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	23
I.2.3. Classés des inhibiteurs	24
I.2.3. 1. Selon leur composition chimique	24
a- Les inhibiteurs organiques.....	24
b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	25

I.2.3. 2. Selon leur mode d'action:.....	25
a- Les inhibiteurs passivant.....	25
b- Les inhibiteurs d'adsorption.....	26
I.2.3. 3. Selon la nature électrochimique du processus:.....	27
a- Les inhibiteurs cathodiques.....	28
b- Les inhibiteurs anodiques	28
c- Les inhibiteurs mixtes	28
I. 2. 4. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	28
I. 2. 5. Etude de certains inhibiteurs de corrosion.....	29
a. Chromates et Dichromates.....	29
b. Molybdates et Tungstate.....	30
c. Les acides carboxyliques.....	30
I. 2. 6. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	31
I. 2. 7. Méthodes d'analyse des inhibiteurs de corrosion.....	38
I. 2. 8. Domaines d'utilisation les inhibiteurs.....	38
I.3. Généralités sur les aciers	39
I.3.1. Introduction	39
I.3.2. Les différents types des aciers	39
I.3.3. Les applications de l'acier doux	40
I.3.4. Travaux sur protection de l'acier contre la corrosion.....	42
Résumé du chapitre I.....	43

Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales

II. 1. Introduction	44
II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires.....	44
II. 2.1. Matériau.....	44
II. 2.2. Matériels.....	44
II. 2.3. Produits chimiques.....	45
II. 3. Mode opératoire.....	45
II. 3.1. Préparation des échantillons.....	45
II. 3.2. Préparation des solutions.....	45
II. 4. Techniques expérimentales.....	49
II. 4.1. Techniques de la masse perdue.....	49

II. 4.2. Les courbes de polarisation.....	50
II. 4.2. Les spectroscopies d'impédance électrochimique	52
II. 5. Méthodes d'analyses.....	54
II. 5.1. Microscope optique (MO).....	54
II. 5.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	55
II. 5.3. Diffraction des rayons X	56
Résumé du chapitre II.....	58

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction.....	59
III.1. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Dichromate de sodium.....	59
III.1.1.Méthodes électrochimiques	59
III.1.1.1. Courbes de polarisation	59
a. Dans le milieu 0,6M NaCl	59
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	62
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	64
III.1.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	66
a. Dans le milieu 0,6M NaCl	66
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	71
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	76
III.1.2. Etude structurale.....	79
III.1.2.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
III.1.2.2. Spectrométrie de rayon X à sélection en énergie (EDX).....	80
III.2. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Molybdate de sodium.....	82
III.2.1.Méthodes électrochimiques	82
III.2.1.1. Courbes de polarisation.....	82
a. Dans le milieu 0,6M NaCl	82
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	84
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	87
III.2.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	89
a. Dans le milieu 0,6M NaCl	89
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	93
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	96

III.2.2. Etude structurale.....	100
- La morphologie.....	100
III.3. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Benzoate de sodium.....	102
III.3.1. La méthode de la masse perdue	102
III.3.2. Méthodes électrochimiques	104
III.3.2.1. Courbes de polarisation.....	104
a. Dans le milieu 0,6M NaCl	104
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	106
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	109
III.3.2.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	111
a. Dans le milieu 0,6MNaCl	111
b. Dans le milieu 0,01MNa ₂ SO ₄	115
c. Dans le milieu (0,01M Na ₂ SO ₄ + 0,6M NaCl).....	119
III.3.3. Isotherme d'adsorption.....	122
III.3.4. Etude structurale.....	126
III.3.4.1. La morphologie.....	126
III.3.4.2. Diffraction des rayons X	128
III.4. Comparaison entre les efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés dans les trois milieux	131
Conclusion générale	133
Références bibliographiques.....	136

Introduction

Introduction

L'acier doux est très utilisé dans l'industrie grâce à ses propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, il est souvent employé dans les stations de pompages et les conduites d'eau qui se corrodent au contact des eaux naturelles surtout dans le sud. L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et de sulfate de sodium qui, malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour l'acier doux. Les pertes économiques liées à ces problèmes peuvent être importantes. Afin de réduire ces problèmes on peut utiliser des inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif). Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal- milieu corrosif) donnés [1]. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie [2].

L'objectif de notre étude consiste en l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Les inhibiteurs utilisées sont : Benzoate de sodium, Molybdate de sodium et Dichromate de sodium avec les milieux corrosifs : 0,6M NaCl ; 0,01M Na₂SO₄ et (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl).

Ce travail est divisé en trois parties essentielles comportant ainsi:

Une étude théorique qui comprend des généralités sur la corrosion des métaux et les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion et qui constitue le 1^{er} chapitre.

Dans la deuxième partie, on a présenté les matériaux utilisés et les procédures expérimentales utilisées.

La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et les analyses qui en sont dégagés.

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagés.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux et les moyens de protection

I.1.1. Introduction

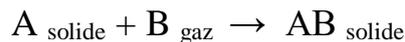
Les différentes formes de corrosion sont les résultats d'une attaque d'un matériau par un milieu agressif. Ce phénomène cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques (exemple : le coût de la corrosion est estimé annuellement aux U.S.A à 30 milliards de dollars [3]). L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

I.1.2. Définition

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H₂O humide, CO₂, SO₂, H₂S, brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O₂, CO, etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [4].

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer deux types de corrosion : corrosion sèche et corrosion humide.

- **La corrosion sèche** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz



- **La corrosion humide** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte.

Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. C'est ce qu'on appelle **corrosion électrochimique**.

I.1.3. La corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. Il y a donc formation d'une pile et passage d'un courant de l'anode vers la cathode dans le réactif. L'anode est attaquée [5].

- **Nature électrochimique de la corrosion aqueuse**

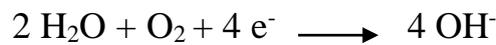
La corrosion aqueuse est le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

a) **réaction anodique** : passage du métal en solution ou oxydation, dans le cas du fer :



b) **réaction cathodique** : plusieurs réactions sont possibles

➤ Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau



➤ Réduction de protons avec dégagement d'hydrogène



Lorsque les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :



Plus tard, sous l'action de l'oxygène dissout, ce composé peut ensuite s'oxyder :

- Pour former un composé mixte Fe II / Fe III : Fe_3O_4 (magnétite)
- Ou évoluer en espèce Fe III : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde ferrique) de couleur brun foncé, Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\gamma\text{-FeOOH}$ (respectivement goethite et lépidocrocite) de couleur rouge – brun

.

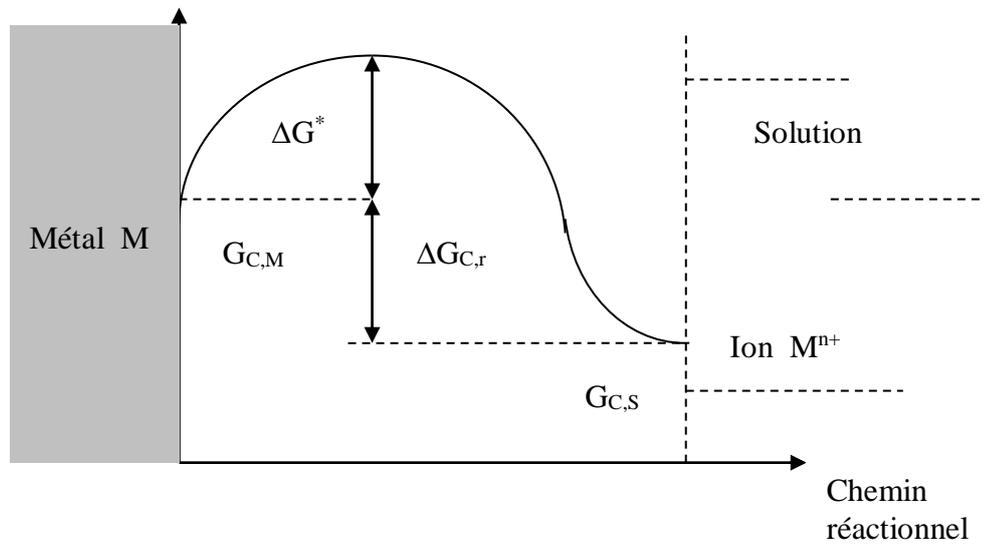
En fonction de l'état d'oxydation, ces oxydes peuvent atteindre un volume jusqu'à 6 fois plus grand qu'à l'état initial [6].

I.1.3.1. Aspects thermodynamique des réactions de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui

accompagne les réactions de corrosion. Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal ($G_{C,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{C,S}$). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$. Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Les atomes du métal doivent surmonter une barrière d'énergie avant de se passer vers la solution et pratiquement une énergie supplémentaire (ΔG^*) est demandée pour accomplir cette action Fig. (I-1).

(Enthalpie libre Chimique molaire) G



Figure(I.1):Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution [7].

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal crée très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution.



L'équilibre s'établit quand les deux forces ($\Delta G_{c,r}$, W_E) s'égalisent

$$(\Delta G_{c,r} = W_E) \dots\dots(I-1)$$

Où $\Delta G_{c,r}$: l'enthalpie libre chimique de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction).

W_E : l'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel.

I.1.3.1.1. Calcul du potentiel absolu $E_{\text{éq}}$

Nous avons déjà indiqué que le passage des ions M^{n+} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend, donc vers une valeur stationnaire = $E_{\text{éq}}$ et $i_0 = i_{\text{anodique}} = -i_{\text{cathodique}}$.

On a:

$$\Delta G_{c,r} = W_E \dots\dots(I-1) \left\{ \begin{array}{l} \Delta G_{c,r}: \text{L'enthalpie libre chimique de la réaction de} \\ \text{dissolution.} \\ W_E: \text{L'énergie électrique nécessaire au franchissement} \\ \text{de la barrière de potentiel (transport).} \end{array} \right.$$

$$\Delta G_{c,r} = G_{S,C} - G_{M,C} \left\{ \begin{array}{l} G_{M,C}: \text{L'enthalpie libre chimique d'ion } M^{n+} \text{ à la surface} \\ \text{du métal.} \\ G_{S,C}: \text{L'enthalpie libre chimique d'ion } M^{n+} \text{ dans la solution.} \end{array} \right.$$

$$\underbrace{G_{S,C} - G_{M,C}}_{\Delta G_{c,r}} = \underbrace{(G_{S,C} - G_{M,C})^0}_{\Delta G_{c,r}^0 \text{ Standard}} + RT \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \text{ variable}$$

$[M] = 1$ donc $\Delta G_{c,r} = \Delta G_{c,r}^0 + RT \ln [M^{n+}] \dots\dots\dots(I-2)$

n : Valence du métal

$$W_E = n f E \dots\dots\dots(I-3) \left\{ \begin{array}{l} n : \text{Valence du métal} \\ F : \text{la constante de Faraday (F = 96500 coulombs / mole)} \\ E : \text{potentiel équilibre (V/ENH)} \end{array} \right.$$

L'égalité des relations (I-2) et (I-3) donne :

$$\Delta G_{c,r}^0 + RT \ln [M^{n+}] = n f E \Rightarrow E = \frac{\Delta G_{c,r}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$$\Rightarrow E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxyd]}{[red]} \quad \dots\dots\dots (I-4)$$

(I-4) est l'équation de Nernst d'une réaction d'électrode où :

E : potentiel équilibre (V/ENH)

E⁰ : potentiel standard de l'électrode de métal M (Voir Tableau I-1)

R : la constante des gaz parfaits (R=8.31 joules. mole⁻¹.K⁻¹)

T : la température absolue (K)

F : la constante de Faraday (F =96500 coulombs / mole)

n : Valence du métal

$\frac{[oxyd]}{[red]}$: Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites.

I.1.3.1.2. Echelle des Potentiels standards d'électrodes

Le potentiel standard E⁰ est égal au potentiel standard de l'électrode de métal M.C'est la différence entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention E⁰_H = 0 Les valeurs E⁰ (V) déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à 25 °C (Tableau I.1).

Tableau (I.1) : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène [8].

métal	Electrode	E^0 (V)
Or	Au / Au ³⁺	+1,45
Platine	Pt / Pt ²⁺	+1,2
Mercure	Hg / Hg ²⁺	+0,854
Argent	Ag / Ag ⁺	+0,7994
Cuivre	Cu / Cu ²⁺	+0,337
Hydrogène	H ₂ / H ⁺	0,0000
Plomb	Pb / Pb ²⁺	-0,126
Etain	Sn / Sn ²⁺	-0,14
Nickel	Ni / Ni ²⁺	-0,23
Cadmium	Cd / Cd ²⁺	-0,402
Fer	Fe / Fe ²⁺	-0,440
Chrome	Cr / Cr ³⁺	-0,71
Zinc	Zn / Zn ²⁺	-0,7628
Aluminium	Al / Al ³⁺	-1,66
Magnésium	Mg / Mg ²⁺	-2,371

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Une autre des applications pratiques de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du Fer par le Zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires).

I.1.3.1.3. Diagrammes de Pourbaix

Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre [8].

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH.

Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différentes régions : corrosion – passivation – immunité.

Par exemple, dans le cas du Fer figure (I.2), il apparaît trois domaines distincts :

a – Région de corrosion : le métal se dissout dans la solution avec formation de sels ou d'hydroxydes (solubles).

b – Passivation : le métal est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution.

c – Région d'immunité : le métal reste à l'état métallique et la corrosion est impossible.

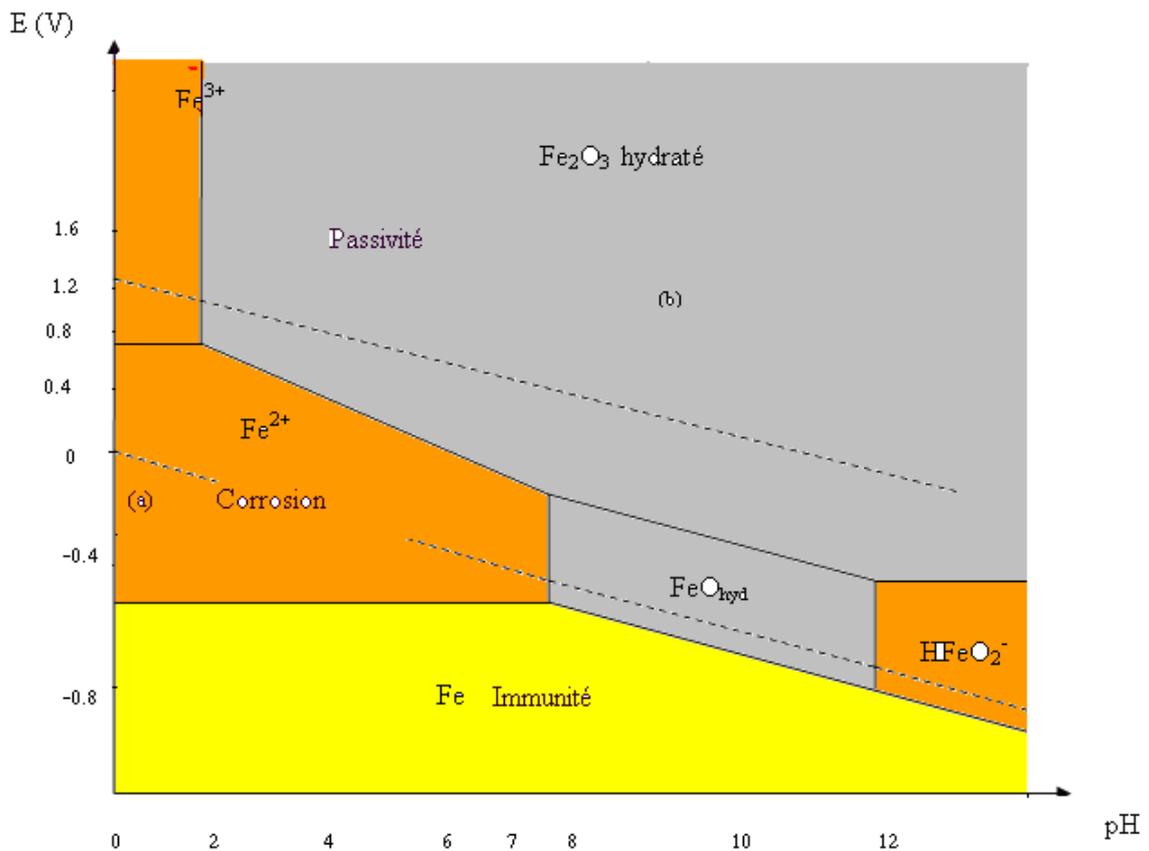


Fig. (I.2) : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau [9].

La thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion. C'est l'objet de la cinétique électrochimique.

I. 1.3.2. Cinétique électrochimique

I.1.3.2.1. La vitesse de corrosion

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en terme :

$$V \text{ (mol / s. m}^2\text{)} = \frac{i}{nF} \dots\dots\dots(I.5)$$

Avec :

V : la vitesse de réaction (mol / s. m²)

i : la densité de courant de transfert de charges (A / m²).

n : Valence du métal (son nombre d'oxydation).

F : Constante de Faraday (96500 C/ mol).

I.1.3.2.2. L'intensité du courant de corrosion I_{corr}

La détermination de l'intensité du courant de corrosion peut se faire au laboratoire par le tracé des courbes intensités potentiel, également appelées Courbes de polarisation.

I.1.3.2.3. Phénomène de polarisation

I.1.3.2.3.1. Courbes de polarisation

Le problème qui se pose est de savoir comment varie le potentiel de deux électrodes A et K constituées chacune par un métal pur différent, réunies entre elles et plongées dans un électrolyte, en fonction de l'intensité du courant qui circule dans la pile. Ce problème est très important car il correspond à un cas pratique très fréquent.

Le montage de la figure (I.3) montre comment cette étude peut être conduite.

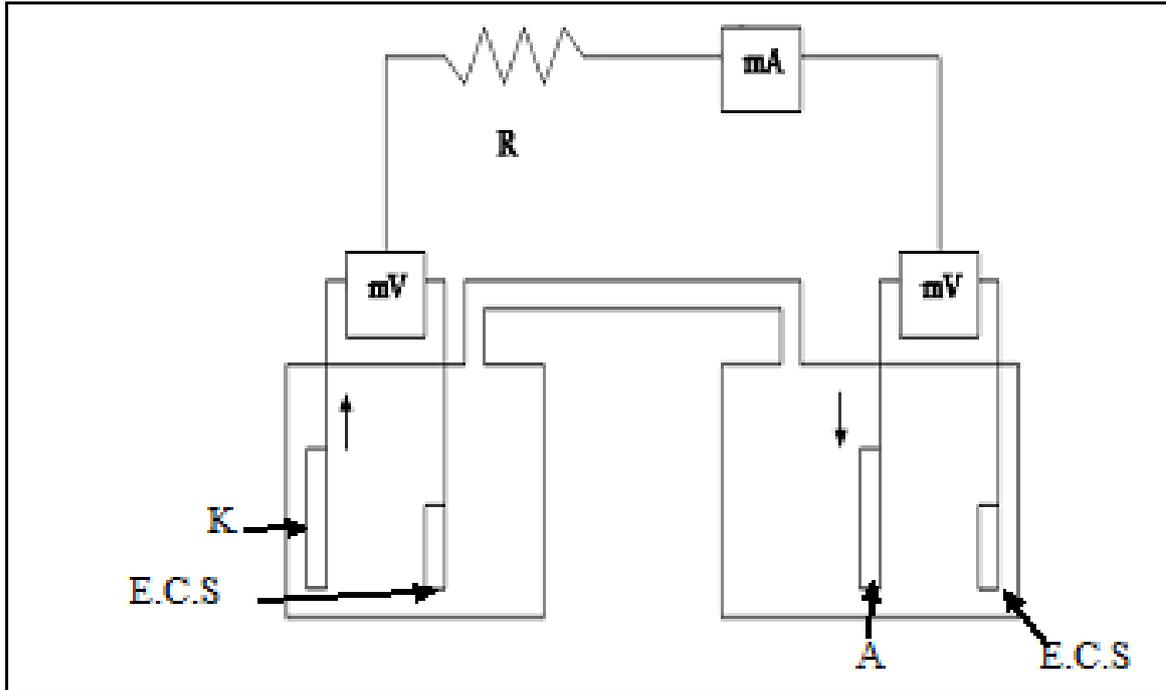


Figure (I.3) : Schéma de montage du dispositif destiné à tracer les courbes de polarisation.

A chaque instant, on peut mesurer le potentiel E_A et E_K des deux métaux. Le rhéostat R permet de faire varier l'intensité du courant débité par la pile. A l'instant initial, si le circuit est ouvert, le potentiel des deux électrodes est E_{A0} pour l'anode, E_{K0} pour la cathode. Si un courant d'intensité i_1 circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode devient plus négatif, E_{K1} et celui de l'anode plus positif, E_{A1} . $E_{K1} - E_{K0}$, est appelé surtension cathodique η_K et $E_{A0} - E_{A1}$, surtension anodique η_A . En faisant varier la valeur de l'intensité du courant de corrosion, on pourra tracer les courbes de polarisation cathodique $E_K = f(i)$ et anodique $E_A = f(i)$. On observe alors que pour une certaine valeur i_c de l'intensité, le potentiel de l'anode et celui de la cathode prennent la même valeur E_C . i_c est l'intensité maximale que pourra débiter la pile ; c'est l'intensité de corrosion du couple A-K dans le milieu donné. E_{corr} est le potentiel de corrosion du couple (potentiel mixte). Dans certains cas, étant donnée la résistance intérieure du circuit, il est impossible d'atteindre la valeur i_c de l'intensité du courant de corrosion même si $R = 0$. On la détermine alors par extrapolation des deux courbes de polarisation anodique et cathodique fig (I.4).

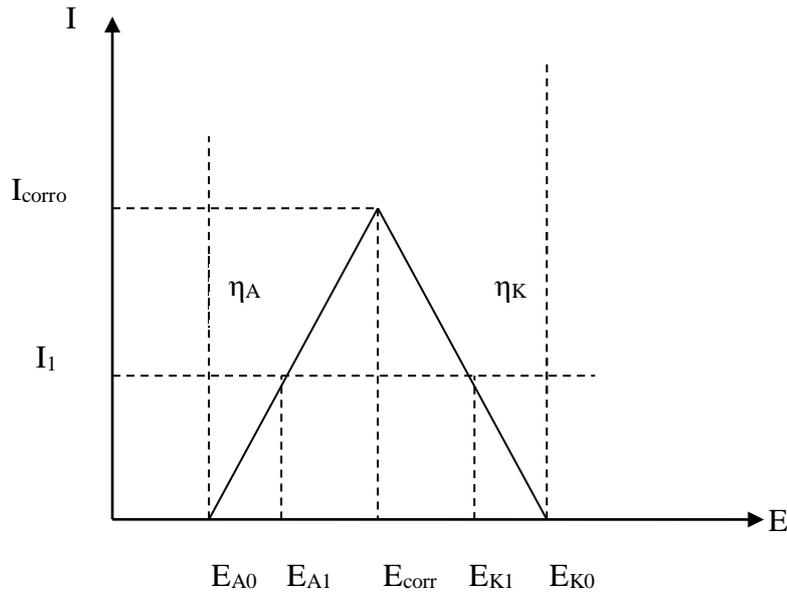


Figure (I.4) : Courbes de polarisation (diagramme d'Evans) [5].

L'intensité du courant de corrosion i_c est une grandeur qu'il est très intéressant de connaître car elle permet de calculer la perte de poids m subie par le métal en fonction du temps [5].

I.1.3.2.3.2. Différents types de Courbes de polarisation

La fig. (I-5) indique les types principaux que peuvent présenter les diagrammes de polarisation.

- a) les deux électrodes sont impolarisables l'intensité débitée par la pile dépend de la résistance totale du circuit c'est le cas de la pile Daniell. $\text{Cu-CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-Zn}$
- b) la cathode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique.
- c) L'anode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique.
- d) Les deux électrodes sont polarisables, on dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte.

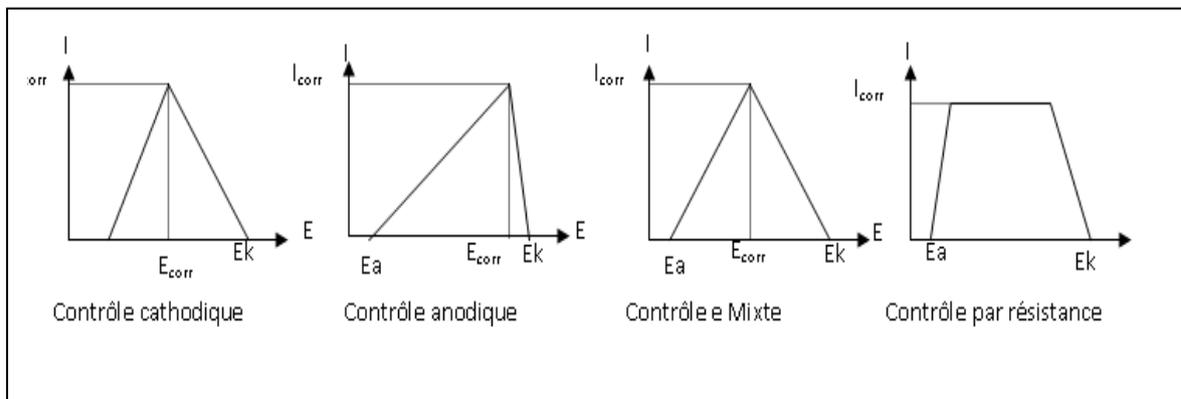


Figure (I-5) : Principaux types de courbes de polarisation [5].

I.1.3.2.4. Droites de Tafel

La relation de Tafel donne :

$$\eta = A + B \log I \quad [5].$$

Avec :

η : la surtension.

I : l'intensité du courant.

B : coefficient appelé pente de Tafel

. Positif pour la polarisation anodique

. Négatif pour la polarisation cathodique.

A : constante dépendant du système métal- solution.

Cette relation est obtenue à partir de la loi de Butler-Volmer de l'électrode:

$$i_g = i_0 \left[\exp\left(\alpha \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\left(1 - \alpha\right) \frac{nF}{RT} \cdot \eta\right) \right] \dots\dots\dots (I.7)$$

Avec :

i : densité de courant.

α : le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$) .

n : valence du métal (nombre d'oxydation) .

F : constante de Faraday (96500 c/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,31J/ mol.K).

T : la température absolue (K).

η : surtension ($\eta = E_{app} - E_{eq}$) .

La relation de Butler-Volmer de l'électrode est illustré à la fig (I.6) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant i_g , i_a et i_c en fonction du potentiel E .

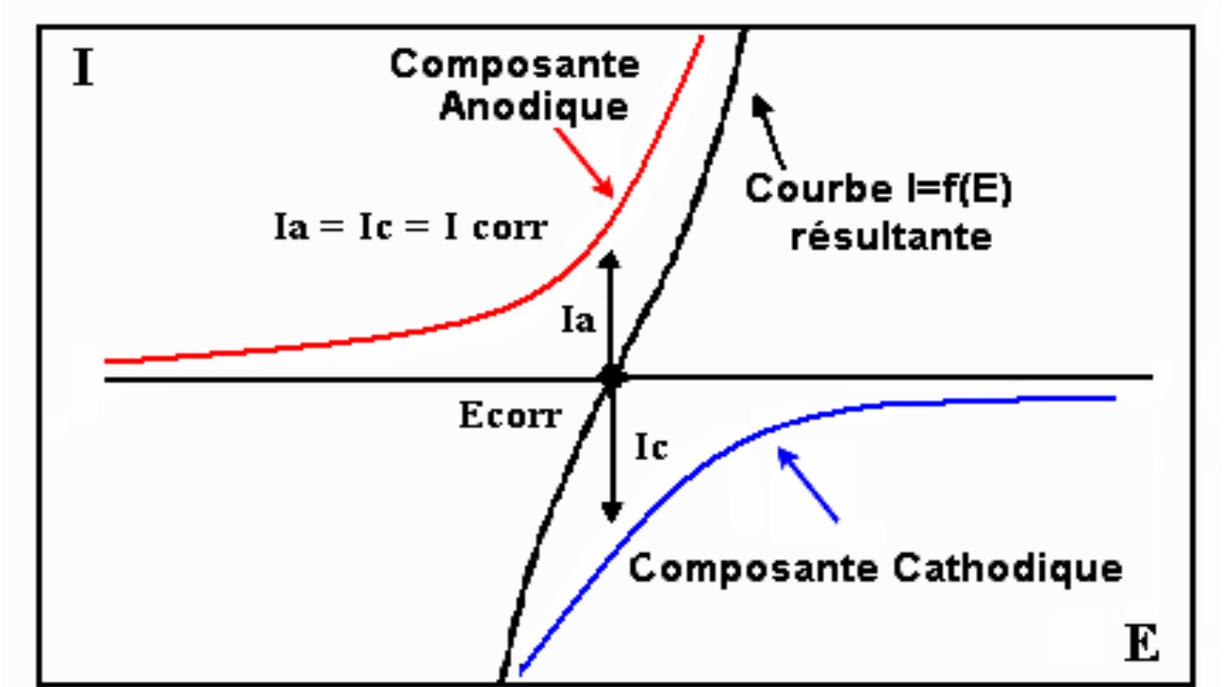


Figure (I.6): Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire).

-Si la surtension est anodique $\eta = \eta_a$

$$(I.7) \Rightarrow i_g = i_a = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{i_a}{i_0} = \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{i_a}{i_0} = \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right)$$

$$\text{Lnx} = 2.3 \log x \Rightarrow 2,3 \log \frac{i_a}{i_0} = \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right)$$

$$\Rightarrow 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{i_a}{i_0} = (\eta_a)$$

$$2,3 \frac{RT}{\alpha nF} = Ba \Rightarrow Ba \cdot \log \frac{i_a}{i_0} = (\eta_a) \Rightarrow \eta_a = A + Ba \cdot \log i_a \dots\dots\dots(I.7_1)$$

-Si la surtension est cathodique $i_g = i_c$

$$(I.7) \Rightarrow i_g = i_c = i_0 \left[-\exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{i_c}{i_0} = \left[-\exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \right] \Rightarrow \frac{i_0}{i_c} = \exp\left[- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right]$$

$$\Rightarrow \ln \frac{i_o}{i_c} = \left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right] \Rightarrow 2.3 \log \frac{i_o}{i_c} = \left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right]$$

$$\Rightarrow 2.3 \left(-\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right) \log \frac{i_o}{i_c} = \eta_c$$

$$2.3 \left(-\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right) = B_c \Rightarrow B_c \log \frac{i_o}{i_c} = \eta_c \Rightarrow -B_c \log \frac{i_c}{i_o} = \eta_c$$

$$\Rightarrow \eta_c = C - B_c \log i_c \dots\dots\dots(I.7_2)$$

C: constant.

On obtient une droite, cathodique ou anodique suivant le cas, lorsque seule la relation cathodique ou anodique intervient. Si on trace la courbe $\log I=f(E)$, on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, ou bien les deux, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

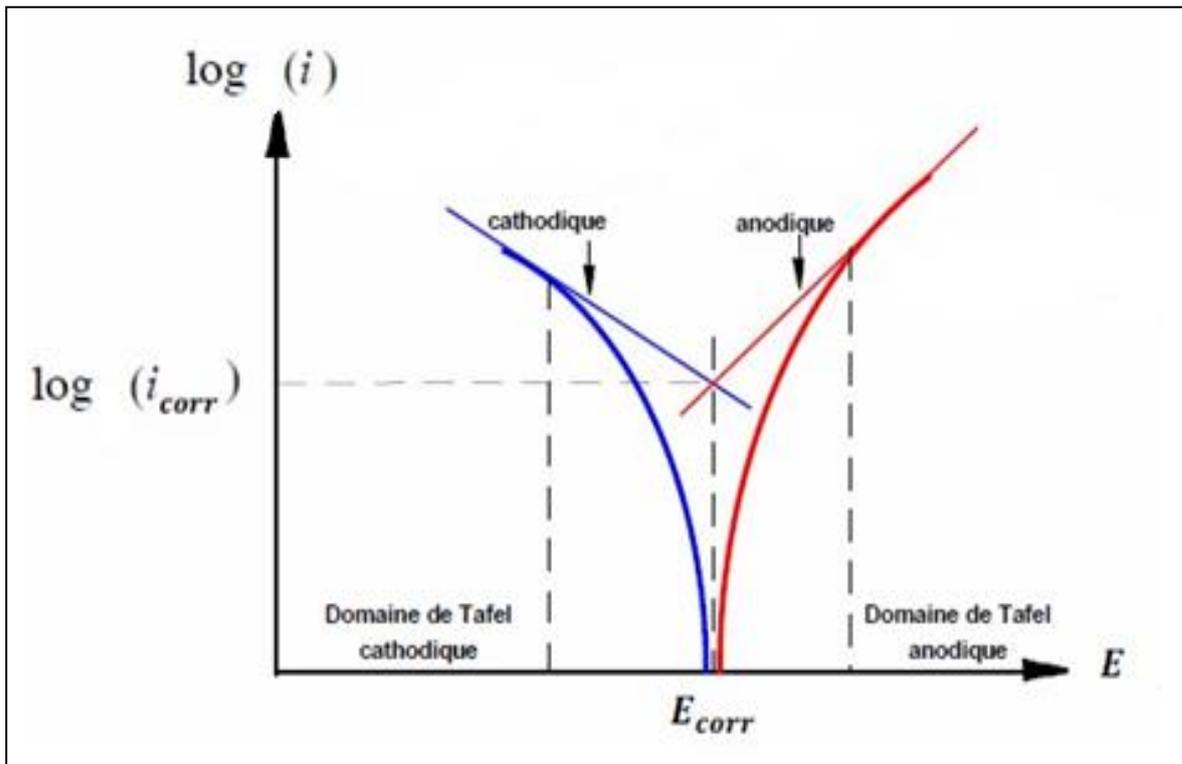


Figure (I.7) : Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi log)

Cette méthode est intéressante car elle permet d'étudier le comportement d'une éprouvette métallique plongée dans une solution avant et après revêtement.

I.1.3.3. Passivation

La passivation est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux tels que : Al, Cr, les aciers inoxydables, Mo, Ti, Zr ...

Certains métaux et alliages peuvent être rendus Passifs par exposition à des milieux de passivation.

Exemple :

-Le fer dans une solution de chromate ou nitrate.

-Le fer dans H_2SO_4 par polarisation anodique sous des densités de courant suffisamment élevées.

La passivation est due à l'existence d'un film protecteur qui agit comme une barrière de diffusion aux produits de diverses réactions : ralentissement du transfert des cations depuis le métal vers le milieu. Ce film est constitué d'oxyde ou d'hydroxyde formé à partir des produits de corrosion du matériau dans le milieu considéré.

Exemple :

-Film visible de $PbSO_4$ sur du plomb immergé dans H_2SO_4 .

-Film mince invisible d' Al_2O_3 sur l'aluminium.

La passivation correspond à une zone identifiable sur le diagramme de Pourbaix ; cependant, quelle qu'en soit l'explication, cette passivation dépend du milieu extérieur et ne peut être utilisée comme une méthode appropriée de protection pour tous les milieux.

I.1.3.4. Morphologies de la corrosion

La corrosion peut se développer de cinq façons principales :

I.1.3.4. 1. Corrosion uniforme

Elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. [5]

L'acier, par exemple, se corrompt à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer [10].



Figure (I. 8) : Corrosion uniforme

I.1.3.4.2. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [5].



Figure (I.9) : Corrosion inter granulaire

I.1.3.4.3. Corrosion par piqûres

Elle se localise en certains points de la surface métallique [5].

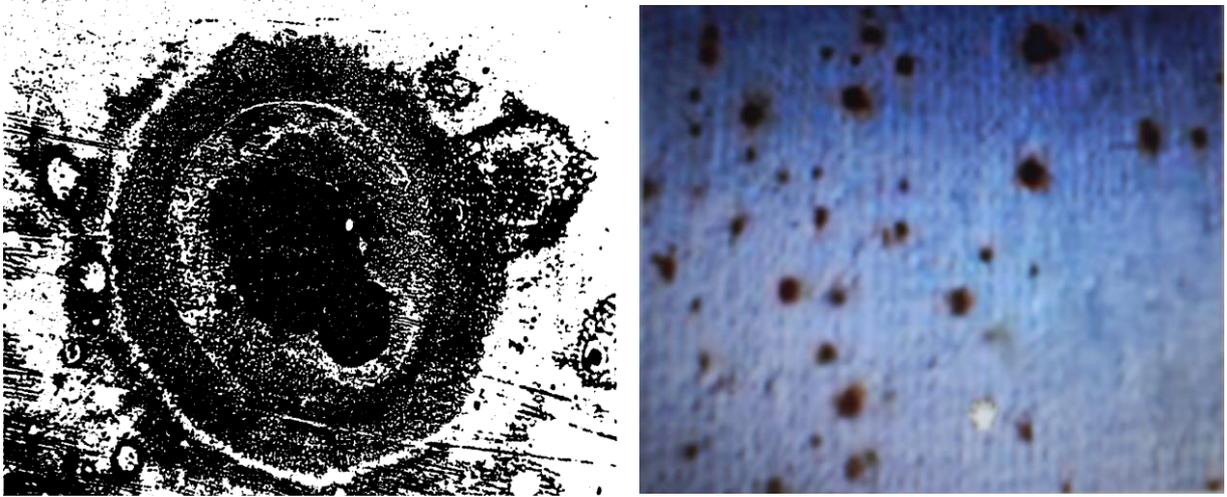


Figure (I.10) : Corrosion par piqûres.

I.1.3.4.4. Corrosion par caverneuse

La corrosion localisée peut se produire à l'intérieur de zones confinées créés par la conception de la pièce ou par les conditions d'utilisation, le mécanisme de la corrosion caverneuse est relativement complexe. L'étape d'initiation est la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la zone externe polarisée cathodiquement, figure (I.11)

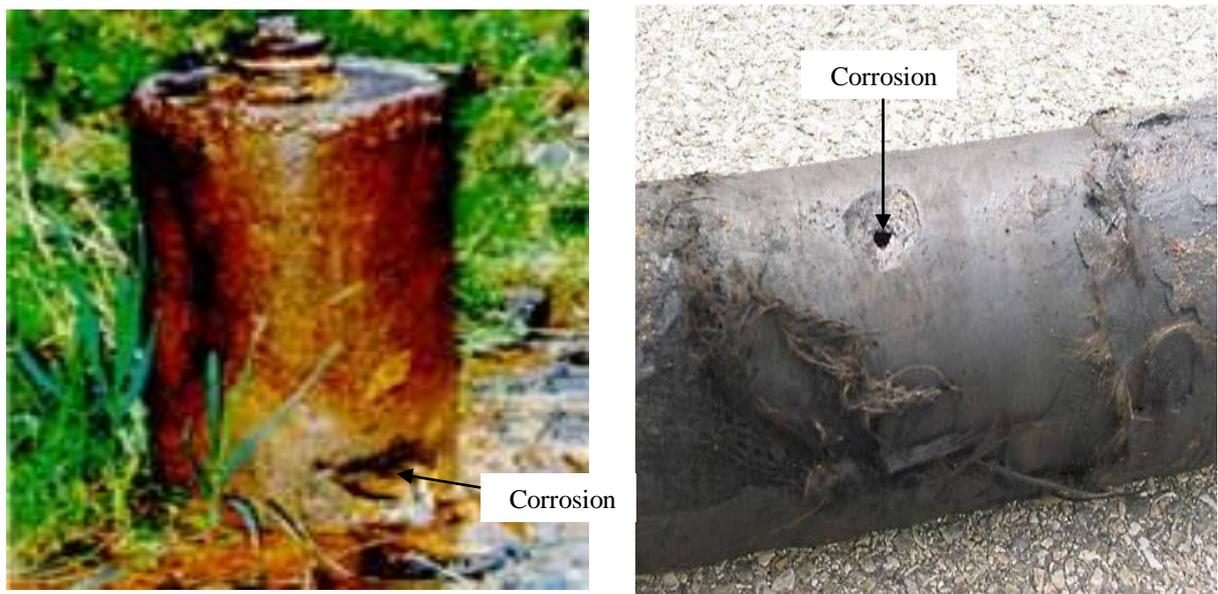


Figure (I.11) : Corrosion par caverneuse.

L'émission de cations métalliques résultant de la corrosion déclenche un processus conduisant à une stabilisation de la pile dans la zone confinée :

- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification. [11]

I.1.3.4.5. La corrosion galvanique :(appelée aussi corrosion bimétallique)

L'appellation " Corrosion galvanique " prête à confusion puisque toute corrosion électrochimique est galvanique. Elle introduit les notions d'anode et de cathode et la différence de potentiel entre chacune ainsi que le courant de corrosion, figure (I.12).

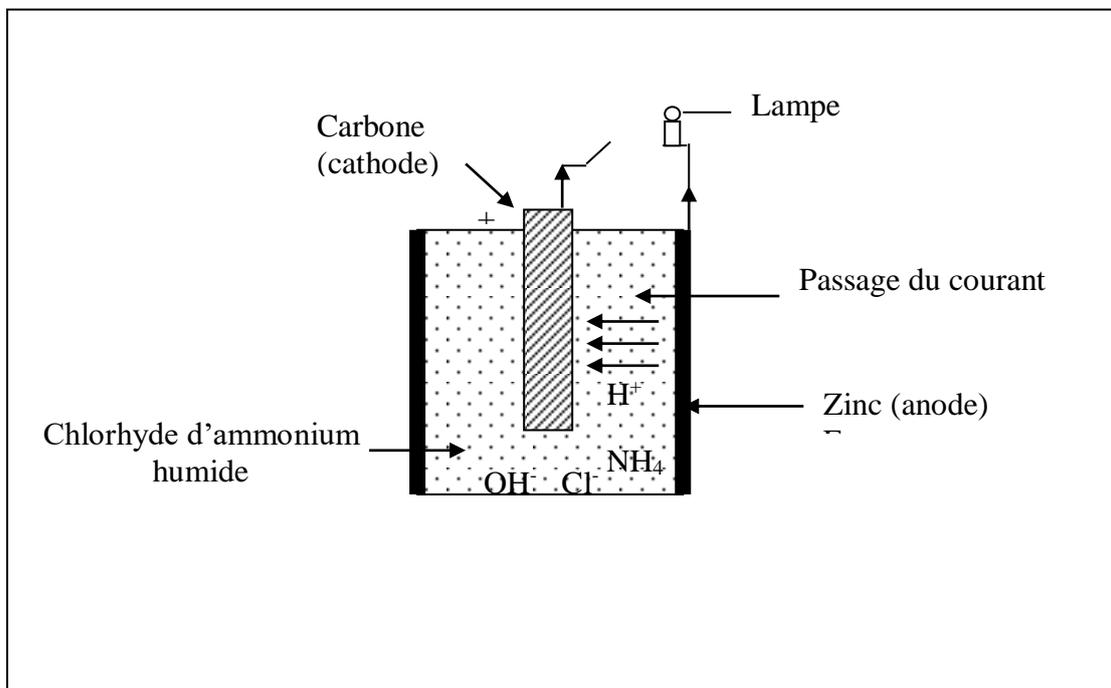


Figure (I-12) : Corrosion galvanique [12].

Le métal le plus négatif (le moins noble) se trouve donc polarisé positivement et le métal le plus positif est polarisé négativement. Dans la très grande majorité des cas, cette configuration correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le plus corrodable (le plus négatif) et à une diminution de la vitesse de corrosion du métal le moins corrodable (le plus positif). Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents; la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

I.1.3.5. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant :

Tableau (I.2) : Facteurs de la corrosion [5].

Facteurs définissant Le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi.	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice.	-état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -emploi d'inhibiteurs -procédés d'assemblage	-vieillesissement -tension mécanique -température -modification des revêtements protecteurs

I.1.3.6. Méthodes d'étude de la corrosion

I.3.6.1. Méthodes non électrochimiques

Parmi les méthodes non électrochimiques, on distingue :

a – Examen visuel et microscopique.

b – Méthode pondéral, par perte de masse :

La méthode perte de masse consiste à évaluer le taux de corrosion d'un échantillon plongé dans un milieu corrosif. Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule :

$$T = \frac{\Delta m}{S.t} .365$$

T : Taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm².an).

S : Surface soumise au test en (cm²).

t : Temps de l'expérience en (jours).

Δm : différence de masse en (g). Δm = m_i – m_f (i : avant le test, f : après le test).

I.1.3.6.2. Méthodes électrochimiques

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiostat Figure (I.13)

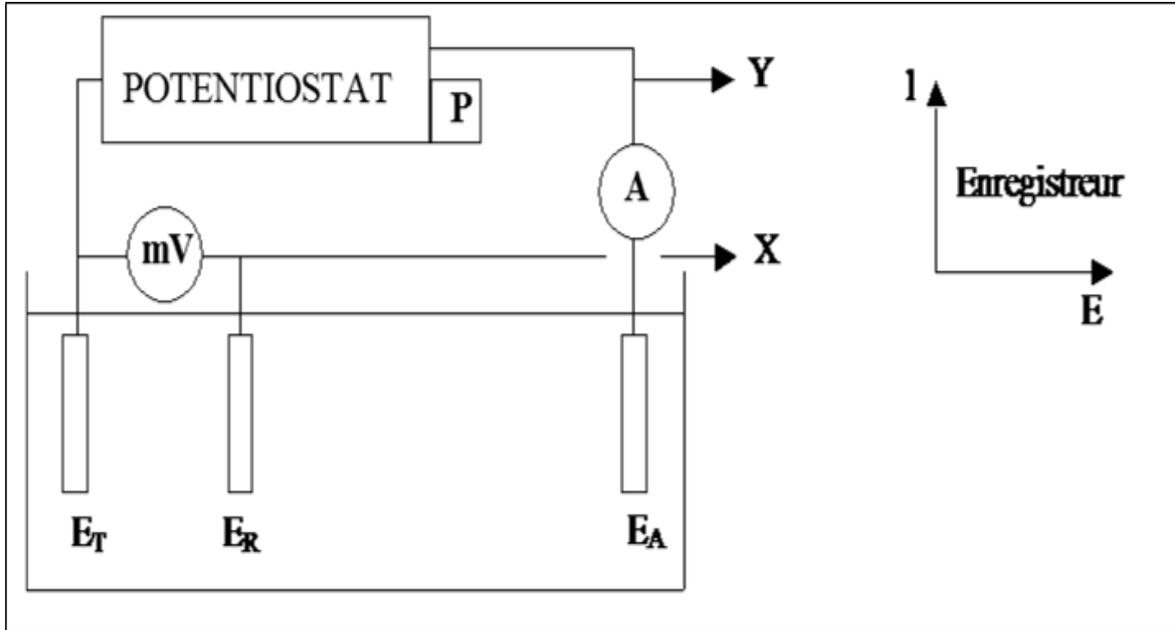


Figure (I-13) Montage typique d'un potentiostat classique.

On plonge dans l'électrolyte l'échantillon (E_T), l'électrode de référence (E_R) et l'électrode auxiliaire (E_A). Ces derniers sont connectés à un potentiostat qui assure le maintien d'une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et celle de référence. L'électrode de référence : on utilise généralement des électrodes au calomel ($Hg/Hg Cl$ dans du KCl saturé). L'électrode auxiliaire est conçue de matériau inerte tel que le graphite ou le platine. Les courbes potentiel-intensité sont tracées de la manière suivante : On fait varier le potentiel appliqué au métal à l'aide du potentiostat et pour chaque valeur du potentiel on enregistre l'intensité de courant qui circule entre le métal et la contre électrode en platine

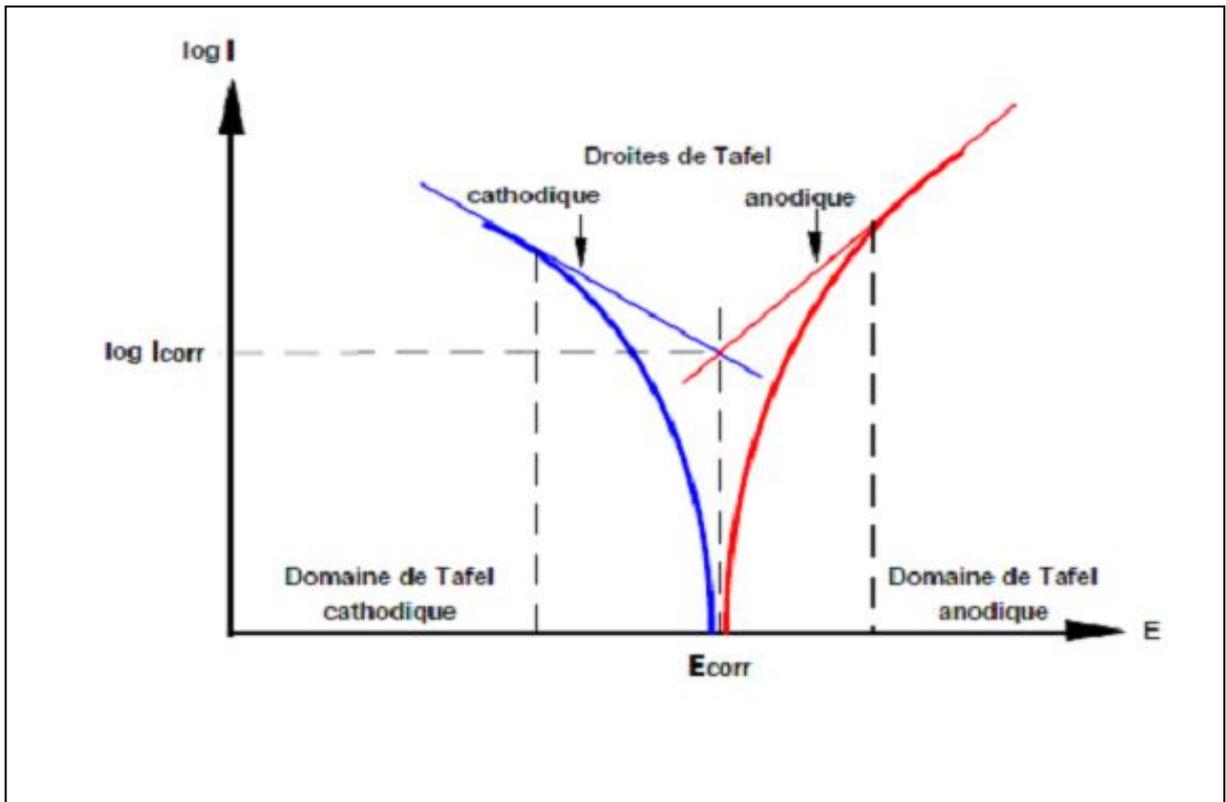


Figure (I.14) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

I.1.3.7. Moyens des Protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé_inhibiteur de corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse. Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en alliage à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. C'est la protection électrochimique [5].

I.2) Protections par des inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle ajoutée à un environnement en faible concentration [13].

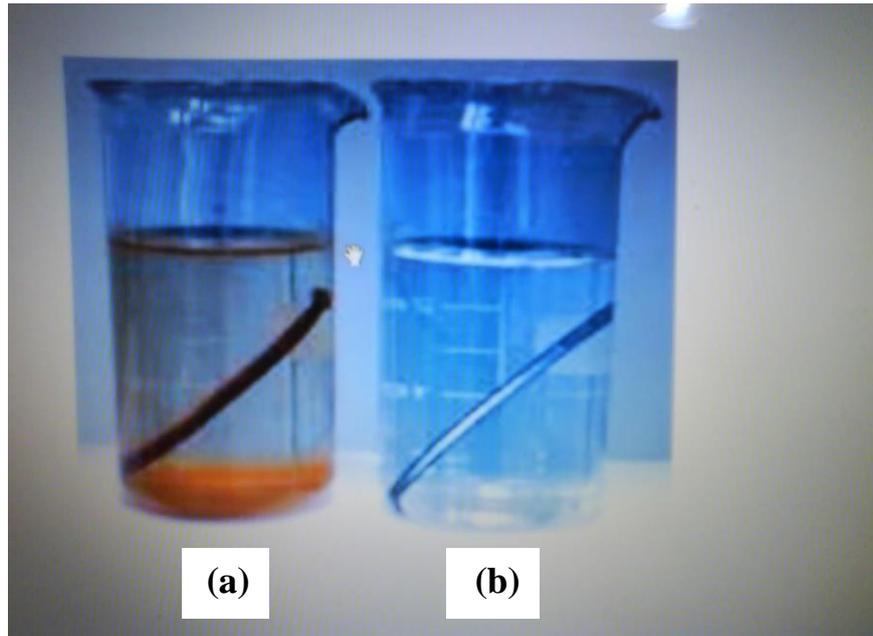


Figure (I. 15) : Métal au contact d'un milieu agressif:

(a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur

I.2.2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

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

- Soit comme **protection permanente** ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métallique (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [14].
- Soit comme **protection temporaire** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

b - un inhibiteur(ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.2.3. Classés des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons:

- Selon leur composition chimique :
 - Inhibiteurs organique ou Inhibiteurs inorganiques (minéraux).

- Selon leur mode d'action:
 - Inhibiteurs d'adsorption

Ou

 - Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

- Selon la nature électrochimique du processus:
 - Inhibiteurs anodiques
 - Inhibiteurs cathodiques
 - Inhibiteurs mixtes [15,16].

I.2.3. 1. Selon leur composition chimique

a- Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicales amines (-NH₂), mer capto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [17].

Mode d'action

Ces inhibiteurs sont à la fois cathodiques et anodiques c'est-à-dire qu'ils peuvent agir sur les deux demi-réactions de la corrosion, d'où l'appellation d'inhibiteurs mixtes. Leur action est souvent le résultat d'une adsorption à la surface du métal et de la formation d'un film [17].

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [19].

I.2.3. 2. Selon leur mode d'action

a- Les inhibiteurs passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [2]. Il existe catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme Cr O_4^{2-} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants comme (Mo O_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [19].

b- Les inhibiteurs d'adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [17].

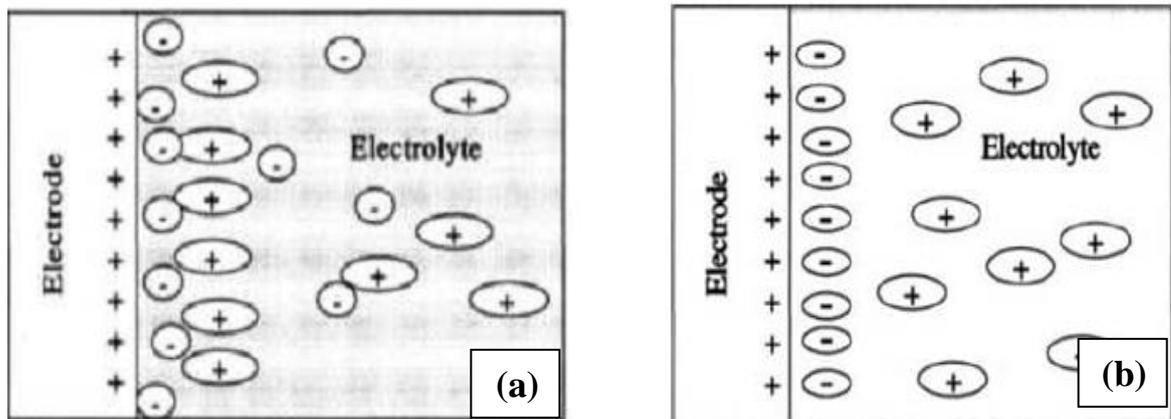
L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption.

- La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer:

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau. Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée (Figure I.16-a). Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement (Figure I.16-b). Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement mais ils se détachent également facilement de la surface



Figure(I.16):(a)Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement à la surface d'un métal chargé positivement. (b) Adsorption d'un inhibiteur chargé positivement à la surface d'un métal chargé négativement [18].

- La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules

inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [2]. L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption. Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte [18]. Il faut ajouter à ces deux types d'adsorption la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface [17].

Quel que soit le type d'adsorption, la structure moléculaire est un paramètre important : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [17].

I.2.3. 3. Selon la nature électrochimique du processus

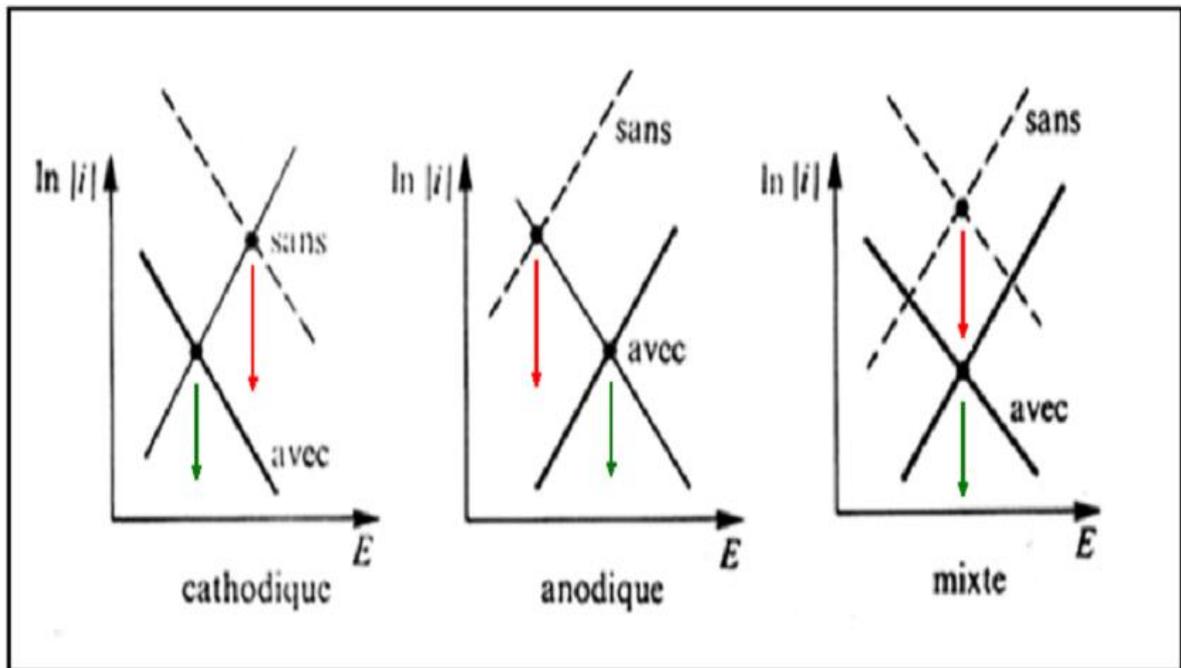


Figure (I. 17) : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [20].

***Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

*** Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [21].

*** Les inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [22].

I.2.4. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [23]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau (I. 3):

Tableau (I. 3): Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
amine grasse, polyamines	Acier(XC35)	[24].
phosphonates et acides phosphoniques	Acier(XC35)	[25].
alkylamie	Fer (99.99 %)	[26].
acides phosphoniques / amines grasses ou acide polyacryiques / amines grasses	Acier(4340)	[27].
alkylimidazole amines grasses / sels d'acide	Acier(XC38)	[28].
phosphonocarboxylique	Acier(XC35)	[29].
carboxylates	Acier	[30].
benzoates	Fer	[31].
phosphonates	Acier	[32].
benzimidazoe	Acier(XC38)	[33].
acides phosphoniques	Acier(XC28)	[34].

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées pour la suite indépendamment les unes des autre ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques [2].

I.2.5. Etude de certains inhibiteurs de corrosion

➤ Chromate et Dichromate

Les chromates sont des inhibiteurs anodiques. L'anion chromate CrO_4^{2-} présente une efficacité supérieure à l'anion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Breslin et coll. [35] ont étudié l'efficacité de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0 à 0.2M) sur l'aluminium dans une solution neutre contenant 0,5M de NaCl. Ils ont montré que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ améliorent nettement la résistance à la corrosion par piqûres du matériau, en décalant le potentiel de piqûre vers potentiels plus positifs. Ils ont également remarqué que l'efficacité de l'inhibiteur n'est pas affectée par une diminution du pH. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ possèdent un fort pouvoir oxydant. Selon ces auteurs, mécanisme de passivation s'explique une

adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydation-réduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde hydratée, selon la réaction(I.8):



La formation d'une nouvelle couche d'alumine qui incorpore de l'oxyde de chrome très protecteur est favorisée. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ n'empêchent pas la germination des piqûres mais stimulent la réparation des zones actives. Le rapport $[\text{Cl}^-] / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ est à minimiser pour obtenir une bonne efficacité [35].

➤ **Molybdate et Tungstate**

Les ions molybdate (MoO_4^{2-}) et tungstate (WO_4^{2-}) ont été testés durant ces dernières années comme alternative au remplacement des ions CrO_4^{2-} . En effet, le molybdène et tungstène faisant partie de la même colonne que le chrome dans le tableau périodique, les espèces MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} sont susceptibles de posséder des propriétés similaires à celles des espèces CrO_4^{2-} [36]. Selon la plupart des auteures [35, 37, 38], le mécanisme d'inhibition des ions MoO_4^{2-} fait intervenir les propriétés oxydantes de ces derniers. Comme les ions CrO_4^{2-} , les ions MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} possèdent un certain pouvoir oxydant. Le processus d'oxydation-réduction, semblable à celui des ions CrO_4^{2-} , fait intervenir la réduction de l'anion passivant au niveau des défauts de la couche d'oxyde hydratée et la formation d'un produit relativement stable faisant office de couche barrière.

➤ **Les acides carboxyliques**

Le plus simple et le plus connu de ce type d'inhibiteurs est **le benzoate de sodium** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$). C'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à très faible concentration. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente. Les carboxylates sont des inhibiteurs des aciers, à condition que leur pKa soit supérieur à 4. Les sébaçates $(\text{CH}_2)_8\text{-(COO}^-)_2$ protègent bien l'acier et la fonte [39,40]. Les travaux de Suzuki [41] ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique. Celui-ci réagit avec les ions ferriques pour former une couche précipitée fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le groupement carboxylique

intervient sur le processus **anodique**, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier.

Ochoa et al. [42] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des mélanges de composés organiques pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement. Les résultats permettent de mieux comprendre le mécanisme d'action d'une formulation inhibitrice de corrosion constituée d'amines grasses (AG) et de sels d'acide phosphono **carboxylique** (SAPC). Le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées afin de caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur et d'optimiser les concentrations de chacun des composés dans le mélange. Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons ont mis en évidence la formation d'un chélate entre les molécules de SAPC et la couche superficielle d'oxyde/hydroxyde de fer. Un mécanisme d'adsorption compétitive a été proposé pour rendre compte de l'effet de synergie observé. Le mécanisme d'inhibition du mélange inhibiteur dépend de la vitesse de rotation qui est relié à l'influence des conditions hydrodynamiques sur la cinétique anodique.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les métaux ferreux, les composés utilisés permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition en milieu neutre, qu'ils soient utilisés indépendamment les uns des autres ou de manière synergique. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques. Dans ce travail nous avons utilisé Benzoate de sodium (inhibiteur de type l'acide carboxylique).

I.2.6. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [43, 44]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion, on peut citer les méthodes suivantes:

I.2.6.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [45].

I.2.6.2. Tracé de la courbe stationnaire intensité – potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode: le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités.
- Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ) [45].

I.2.6.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

I.2.6.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction

de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de 'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

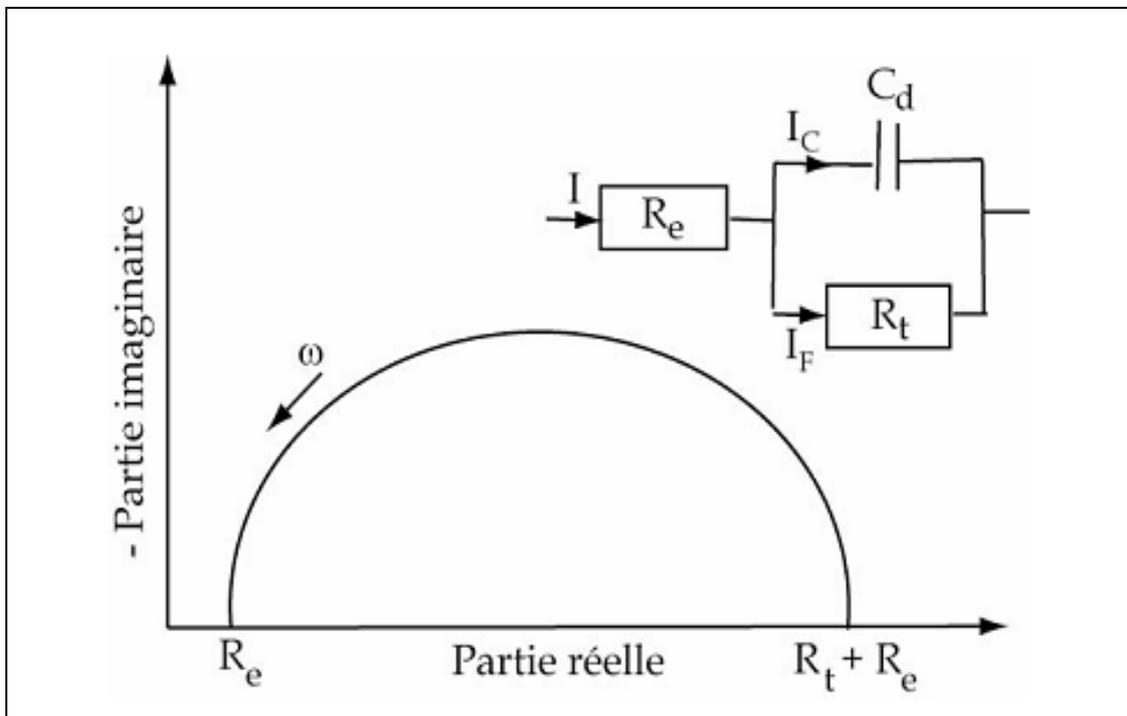
• Interprétation des diagrammes de Nyquist

a) Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure I.18) [46-47].



Figure(I.18) : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [48].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

b). Hétérogénéités de surface.

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [49]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure I.19)[4]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n [de]. Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [50,51].

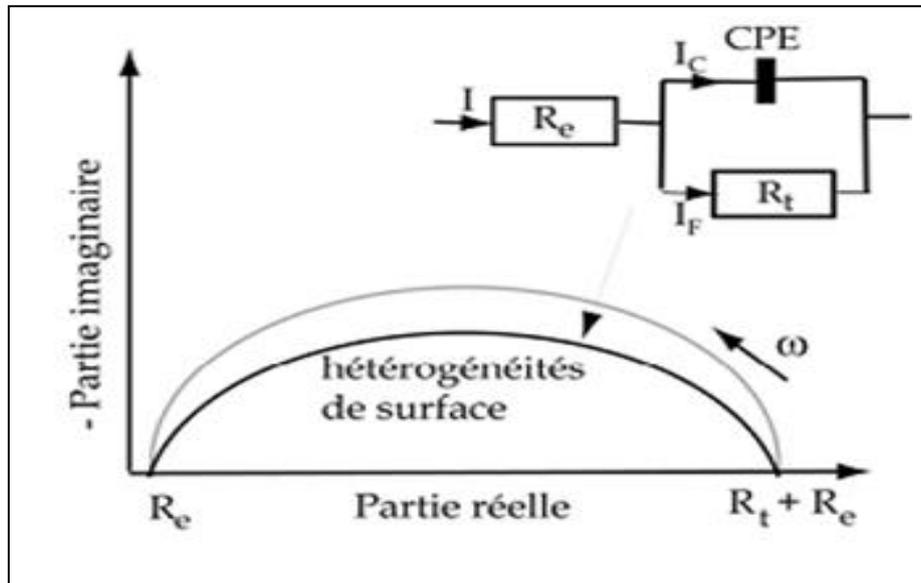


Figure (I. 19) : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [50].

c) . Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure I.20). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t

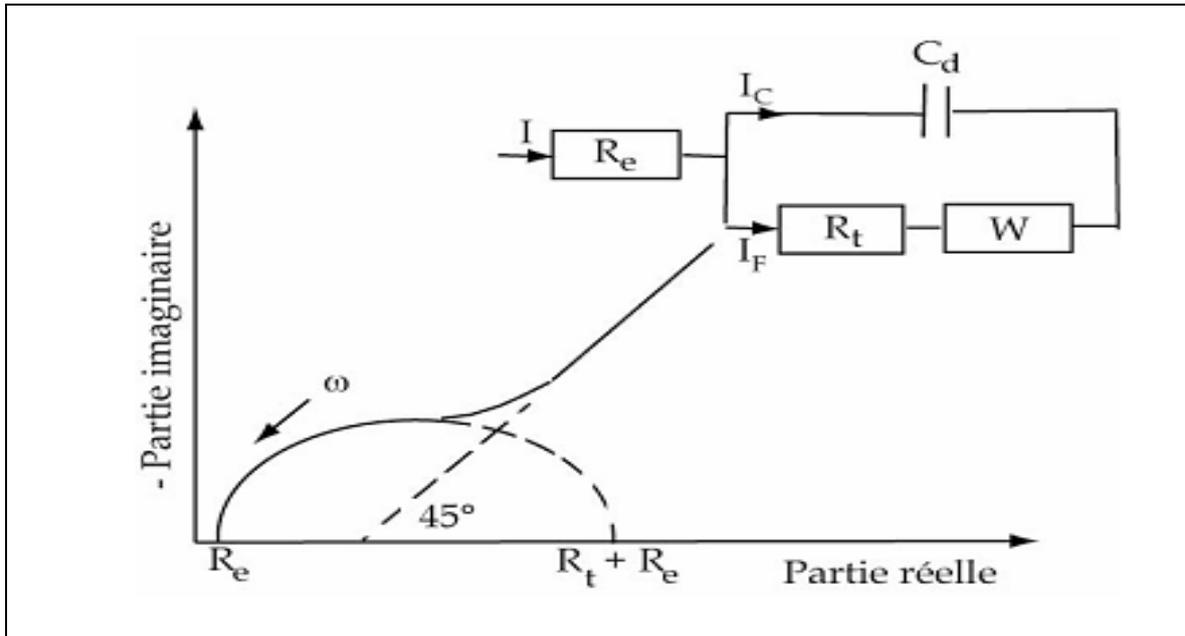


Figure (I. 20) : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [48].

d). Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22,5° avec l'axe des abscisses (figure I.21) [52]

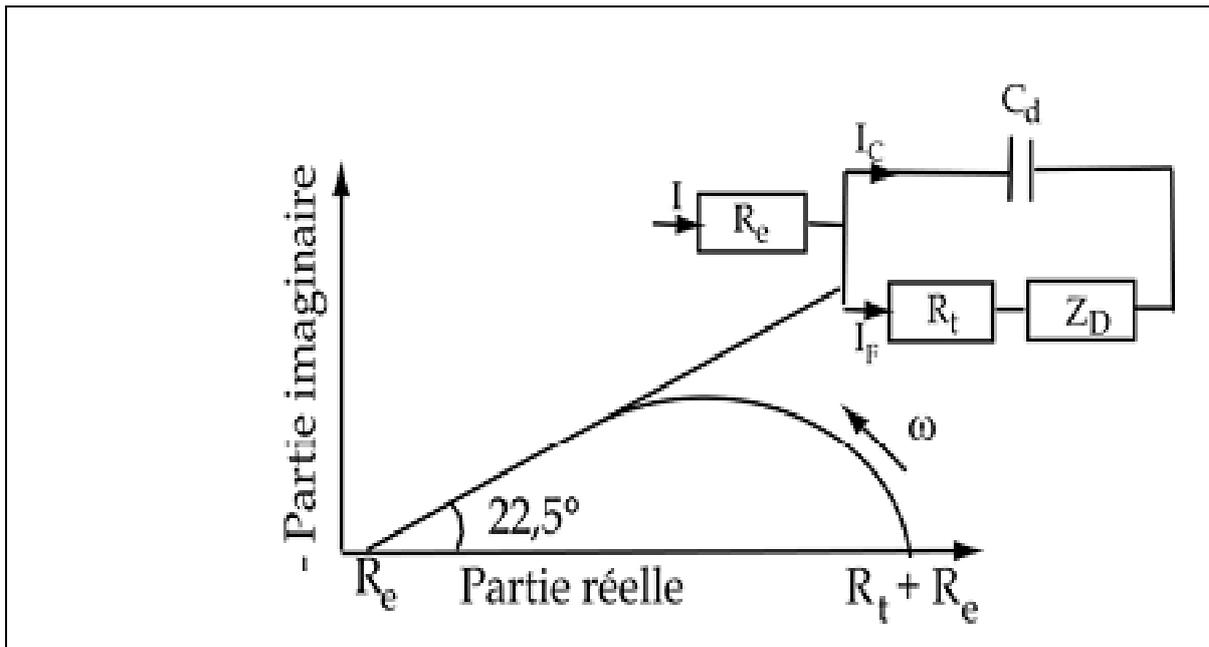


Figure (I. 21) : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée ZD [53]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

e). Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure I.22) [54]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [55].

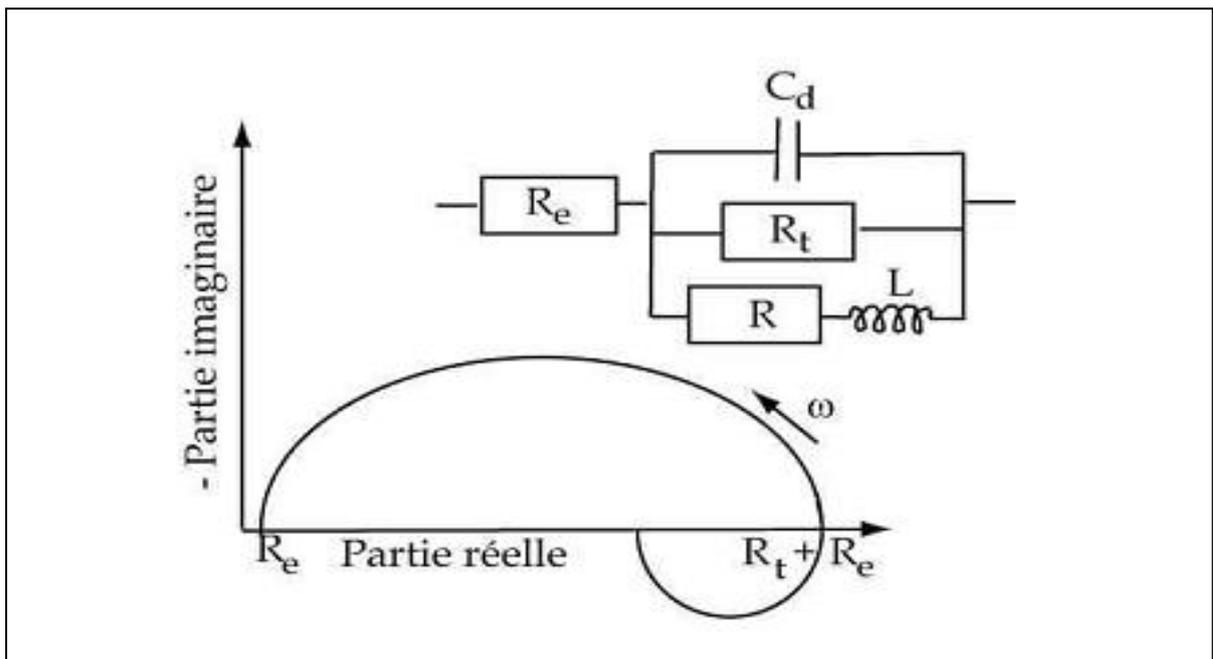


Figure (I. 22) : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [56].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

I.2.6.5. La gravimétrie

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

I.2.7. Méthodes d'analyse des inhibiteurs de corrosion

Parmi ces méthodes, on peut citer:

- **Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

Le Microscope Electronique à Balayage (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 du microscope électronique à balayage (MEB) 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 [45].

I.2.8. Domaines d'utilisation des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- Le traitement des eaux (eaux des procédés industriels...)
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc.

Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion de métaux [57].

I.3). Généralités sur les aciers

I.3.1. Introduction

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn ...etc. D'une façon générale ; les aciers possèdent d'excellentes propriétés.

Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [58-59].

I.3.2. Les différents types des aciers

Les aciers présentent un très grand nombre de nuance différente. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière nous permet de recenser quatre familles d'aciers :

- Les aciers au carbone d'usage général
- Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non
- Les aciers à outils
- Les aciers inoxydables

Les aciers au carbone ou ordinaires

Les aciers ordinaires sont des aciers standards d'usage général. Ils sont constituent environ 80% de la production des aciers [60].

Tableau(I.4) : Aciers ordinaires ou aciers au carbone non allié [60]

Nuance	Pourcentage de carbone (C)	Emplois
extra-doux	$C < 0,15$	tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
doux	$0,15 < C < 0,20$	charpentes métalliques, profilés, constructions mécaniques courantes, boulons, fils ordinaires
demi-doux	$0,20 < C < 0,30$	pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
demi-dur	$0,30 < C < 0,40$	petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
dur	$0,40 < C < 0,60$	pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
extra-dur	$0,60 < C$	outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

Dans notre travail on a utilisé l'acier doux parce qu'il est :

- Faiblement résistant à la corrosion
- Le prix moins cher
- Plus utilisé dans l'industriel
- L'acier le matériau le mieux placé pour relever les défis du futur.

I.3.3. Les applications de l'acier doux

L'acier doux est très utilisé dans l'industriel à cause ses propriétés physique et mécaniques par exemple :

- **L'acier doux** a été largement utilisé dans des conditions différentes dans les industries du pétrole [61].

- Les stations de pompages et les conduites d'eau d'irrigation constituent un investissement lourd à protéger. Les équipements de base sont en **acier doux** qui se corrode au contact des eaux naturelles [62].



Figure (I. 23) : Produits en acier doux

I.3.4. Travaux sur protection de l'acier contre la corrosion

L'acier doux est un matériau bien connu et il est largement utilisé dans diverses industries pour ce là plusieurs méthodes actuellement pour réduire la corrosion de **l'acier doux**. L'une de ces méthodes est l'utilisation d'inhibiteurs organiques [63]. En plus plusieurs auteurs ont porté un très grand intérêt à la corrosion de l'acier doux :

a). Singh et coll. ont testé les extraits de fruits de quelques plantes comme inhibiteurs. Les résultats ont montré une efficacité inhibitrice de 98,2 % pour 300 ppm de l'extrait de *Moringa oleifera* et 96,6 % pour 600 ppm de l'extrait de *Piper longum* en milieu HCl (1M) à 308 K. Cette étude avait pour but aussi de voir la variation de l'efficacité inhibitrice dans le domaine de concentrations (0,5 M – 2 M) en HCl et dans le domaine de températures (308 K -338 K). Les résultats ont montré la diminution de l'efficacité quand on augmente ces deux paramètres [64]. Dans les mêmes conditions opératoires, Singh et coll. ont utilisé l'extrait de graine de *Pongamia pinnata* comme inhibiteur. L'efficacité obtenue est de 98% pour 400 ppm en milieu HCl 1M à 308 K [65]. Ces inhibiteurs ont été classés de type mixte [66].

b). Plusieurs extraits ont prouvé leur capacité d'inhiber la corrosion de l'acier doux dans les différentes concentrations en HCl. On cite : l'extrait des graines d'*Areca catechu* [67], l'extrait de la coque des grains de *Jatropha curcas* [68], la gomme de *Anogessus leocarpus* [69], *Artemisia pallens* [70], la peau extérieure des Pomme de terre [71], Grain de *Cyamopsis Tetragonaloba* [72], la peau extérieure *Musa Acuminata* [73], *Acacia Senegal* [74], jus de pêche [75], jus de *Prunus cerasus* [76].

En fin Mostafa Doubi et coll aussi ont testé l'inhibition de la corrosion d'un acier E24 dans des eaux d'irrigation agricole [62].

Résumé du chapitre I

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

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés.

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Chapitre II

MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

II. 1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions d'étude, les méthodes expérimentales, l'expliquer le choix des techniques expérimentales et l'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires

II. 2.1. Matériau

Le matériau testé dans cette étude est l'acier doux (0,19% C). La composition de l'acier utilisé est représentée dans le tableau (II. 1).

Tableau (II. 1) : Composition chimique de l'acier doux étudié

Eléments (autres que Fe)	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti
Teneur en wt (%)	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,05	0,03

II. 2.2. Matériels utilisés

- Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs.
- Balance électronique de précision de sensibilité (0,0001g).....FA2004B
- Agitateur mécanique avec barreau aimanté.....IKA-COMBIMAG.RCT
- L'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGP201 associé au logiciel « Volta Master 4»
- L'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 301 associé au logiciel « Volta Master 4»
- Cellule à trois électrodes : l'électrode de référence (Calomel Saturé(ECS)), l'électrode d'auxiliaire et l'électrode de travail (ET).
- Microscope optique (MO)
- Microscope électronique à balayage (MEB).
- Diffractomètre des rayons X

II. 2.3. Les Produits chimiques

- Sulfate de Sodium..... Na_2SO_4
- Chlore de Sodium..... Na Cl
- Dichromate de Sodium hydraté..... $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Benzoate de Sodium..... $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$
- Molybdate de Sodium hydraté $\text{MoNa}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- L'acétone..... $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

II. 3. Mode opératoire

II. 3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons d'acier sont préparés avant immersion dans les solutions par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, et l'acétone puis séchés.



Figure (II.1) : Une polisseuse mécanique

II. 3.2. Préparation des solutions

II. 3.2. 1. Solutions électrolytiques

La préparation des solutions a été réalisée au laboratoire, par exemple : 1,42grammes de sulfate de sodium ont été dissous dans un litre d'eau distillée pour obtenir une solution 0,01M Na_2SO_4 puis stockés (Figure (II.2)).



Figure(II.2): Préparation des solutions



Figure(II.3): Balance électronique de précision de sensibilité (0,0001g).....FA2004B

Les milieux corrosifs utilisés sont :

Le milieu 1 : 0,6M NaCl

Le milieu 2 : 0,01M Na_2SO_4

Le milieu 3 : (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M NaCl)

Ces solutions ont été choisies car elles sont simple et proche des eaux naturelles. L'utilisation des eaux naturelles provoque la corrosion des aciers doux, tels que dans le sud. Pour cela nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans ces solutions.

II. 3.2. 2. Solutions inhibitives

La préparation des solutions inhibitives a été réalisée de la même façon que pour les solutions électrolytiques.

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail sont :

➤ Inhibiteurs inorganiques :

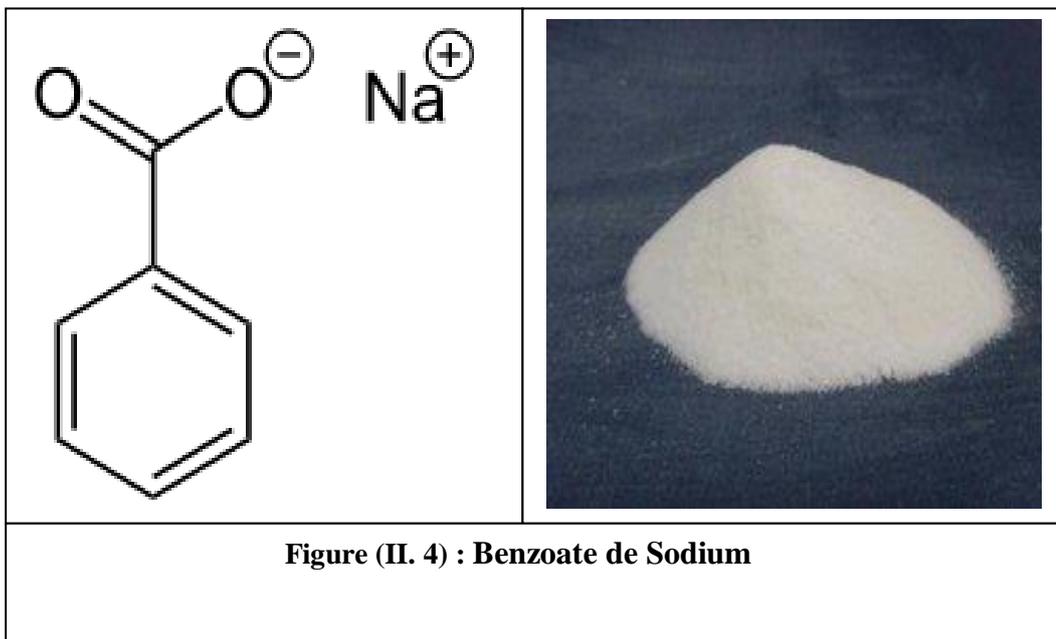
* Molybdate de Sodium hydraté $\text{MoNa}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

* Dichromate de Sodium hydraté..... $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

➤ Inhibiteur organique :

* Benzoate de Sodium..... $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$

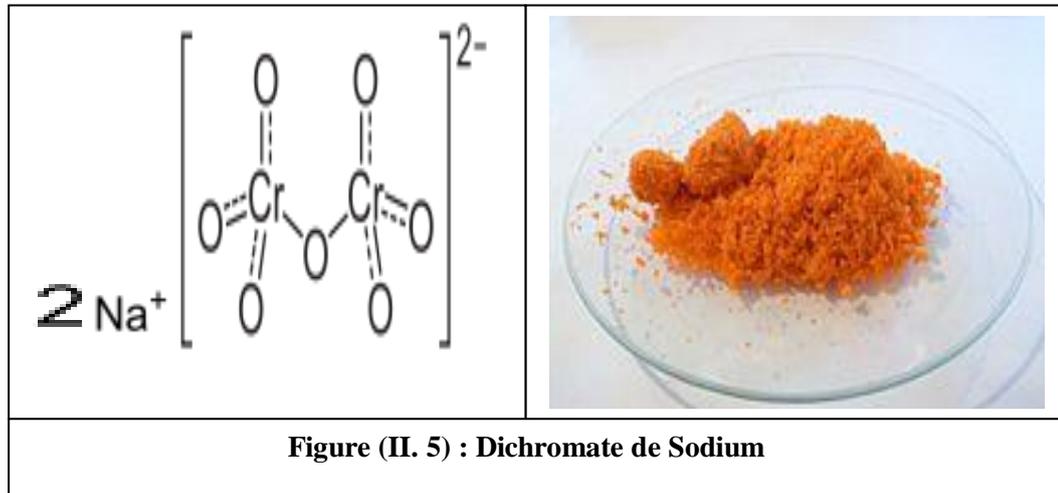
- **Benzoate de Sodium**



Le benzoate de sodium est une poudre cristalline blanche, le composé chimique de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, la masse molaire =144,1032 g/mol . Le benzoate de sodium est utilisé comme conservateur alimentaire, autorisé sous condition et référencé en Europe sous le code E211. Cet additif est autorisé, mais il est suspecté, seul ou en association avec des colorants et

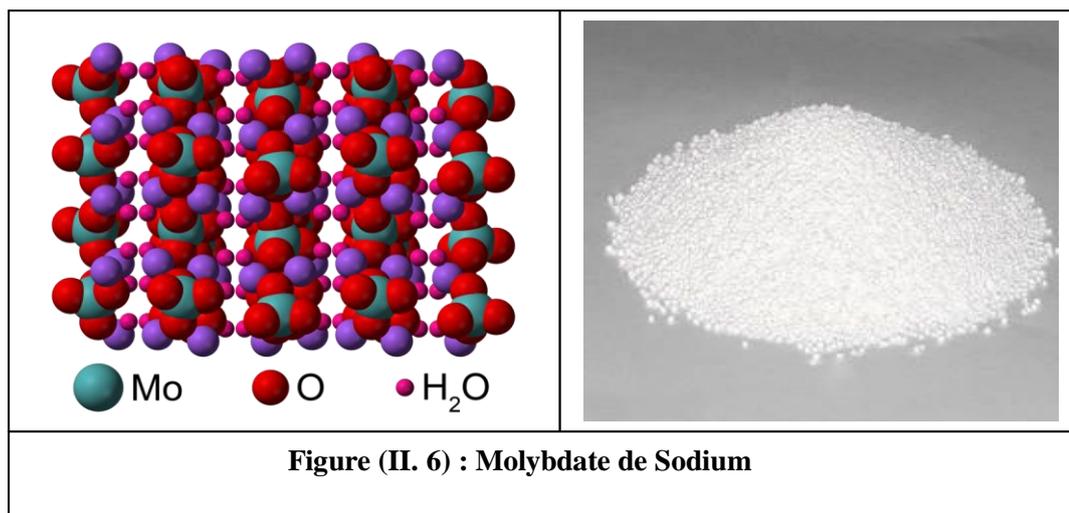
additifs alimentaires d'avoir des effets sur la santé des enfants. Le benzoate de sodium est utilisé aussi comme inhibiteur de corrosion des métaux.

- **Dichromate de Sodium**



Le dichromate de sodium est un composé chimique de formule $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Toutefois, il est généralement utilisé sous sa forme dihydraté, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la masse molaire = 298,02 g/mol. Le dichromate de sodium est un composé chimique utilisé comme inhibiteur de corrosion dans l'industrie du pétrole.

- **Molybdate de Sodium hydraté**



Le molybdate de sodium est un composé chimique de formule $\text{MoNa}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la masse molaire = 241,95 g/mol. Le molybdate de sodium est une source utile de molybdène.

Propriétés chimiques: Le molybdate de sodium est un composé blanc. Soluble dans l'eau, insoluble dans l'acétone.

Application:

- Utilisé comme un inhibiteur de corrosion des métaux.
- Pour la fabrication de l'encre et des engrais.
- Pour la préparation de sels de molybdène , les catalyseurs et les inhibiteurs de corrosion, etc

II. 4. Techniques expérimentales

II. 4.1. Techniques de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur. Cette méthode consiste à peser les échantillons, ensuite chaque échantillon a été immergé dans un bécher contenant une solution corrosive sans inhibiteur ou avec inhibiteur. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif. Après une durée de 15 jours, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés.

Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque solution.

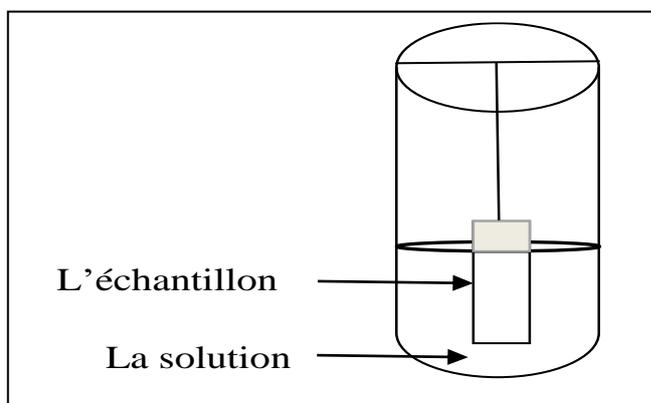


Figure (II. 7): Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue

La vitesse de corrosion calculée à partir de la formule :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où V_{corr} : Vitesse de corrosion en (mg / cm².j)

S : Surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (j).

Δm : différence de masse en (mg).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Où m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 15 jours d'immersion, à une température ambiante. Elle est donnée par la relation suivante :

$$EI \% = \frac{V_o - V_{\text{inh}}}{V_o} \times 100$$

Où V_o et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur.

II. 4.2. Les courbes de polarisation

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est constitué d'une cellule à trois électrodes (l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence), les trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage (Figure II.8)

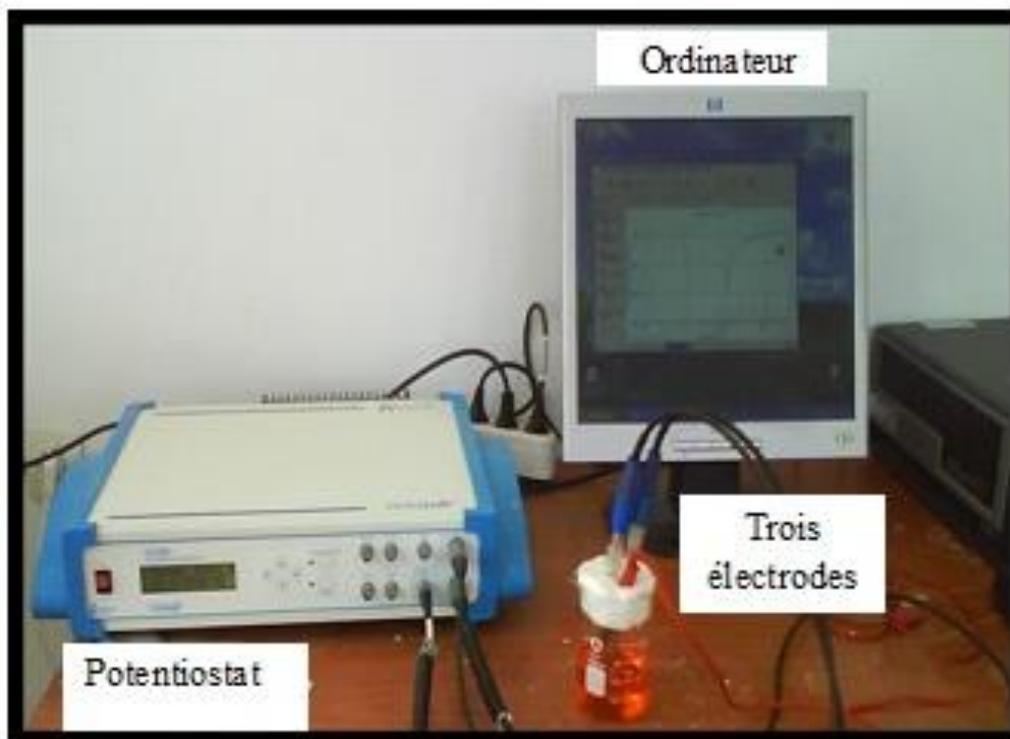


Figure (II. 8): Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation a été réalisé à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGP201 associé au logiciel <<Volta Master4>>, et la vitesse de balayage est de 1mV/s. Les courbes de polarisation permettent de déterminer d'une façon précise des paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), le potentiel de corrosion (E_{corr}). Les courbes de polarisation indiquent le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

Cette technique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques de transitions devient alors indispensable. Parmi ces techniques, **la spectroscopie d'impédance électrochimique** occupe une place privilégiée.

II. 4.3. Les spectroscopies d'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique est représenté sur la figure (II.9).



Figure (II. 9): Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectué à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel <<Volta Master4>> avec une amplitude de signal 10mV. Le domaine de fréquence exploré varie de 100KHZ à 50mHZ. Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

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 [77].

Il peut s'agir d'un phénomène électrochimique rapide (transfert de charge) est sollicité dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière: diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibiteur et déterminer des paramètres

tels que la résistance de la solution R_s , la résistance de transfert de charge R_t et la capacité de double couche C_{dl} . La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f_c}$$

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

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 [78, 79].

En pratique, la boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [80].

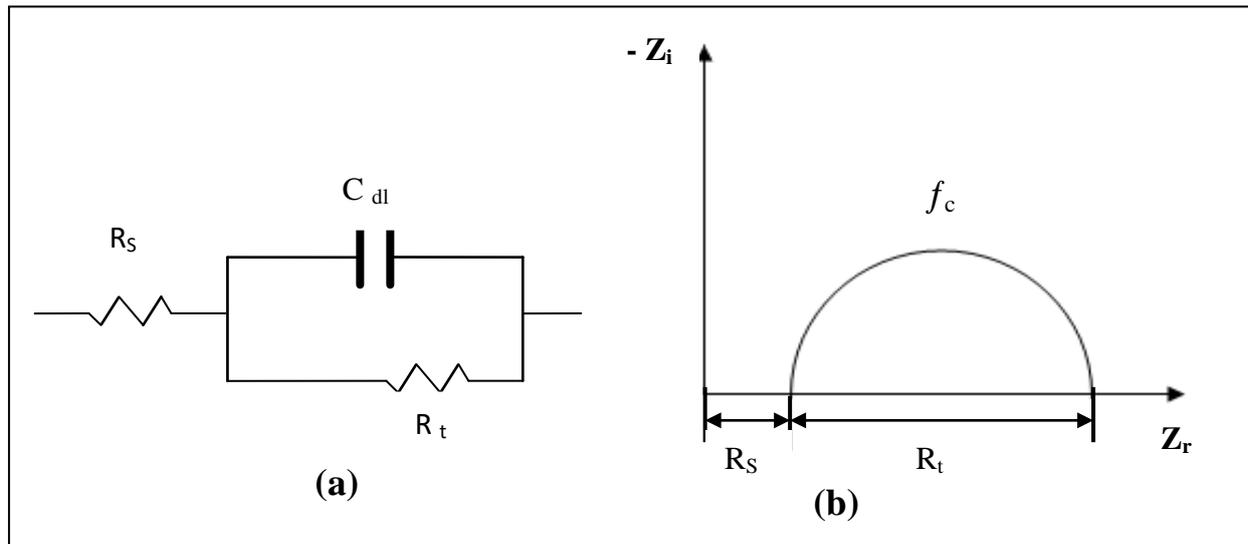


Figure (II.10) : (a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et (b) Diagramme d'impédance correspondant.

L'efficacité de l'inhibiteur ($EI\%$) est calculée à partir de R_t selon la relation :

$$EI\% = \frac{R_{t\text{ inh}} - R_t}{R_{t\text{ inh}}} \times 100$$

Où R_t et $R_{t\text{ inh}}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur.

II. 5. Méthodes d'analyses

Parmi les méthodes d'analyses, on distingue :

- a – Examen visuel et microscopique.
- b – Microscopie électronique à balayage (MEB).

II. 5.1. Microscope optique (MO)

L'examen de la morphologie des surfaces du matériau, a été réalisé à l'aide d'un microscope optique (MO).

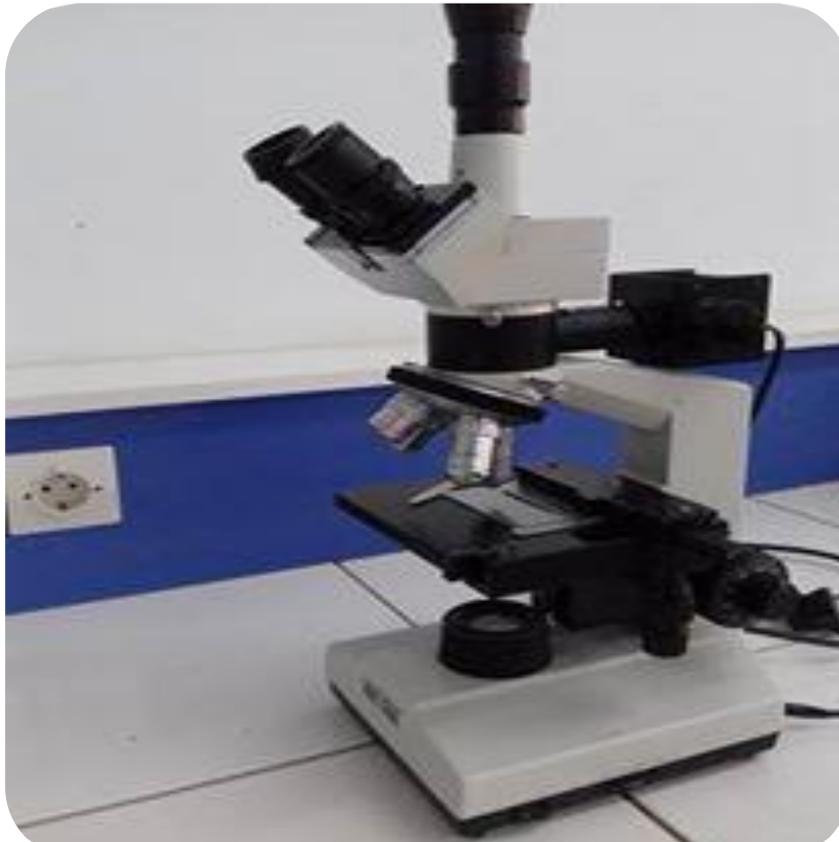


Figure (II.11) : Microscope optique

Les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Les images sont acquises numériquement.

II. 5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 20 heures d'immersion au milieu $0,01M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ en absence et en présence de l'inhibiteur, a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de type Jeol JSM- 6390LV à l'Université Mohamed Khider - Biskra.



Figure (II. 12) : Microscopie électronique à balayage (MEB) de type Jeol JSM-6390LV

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau. Une observation plus fine à la microscopie électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [81].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

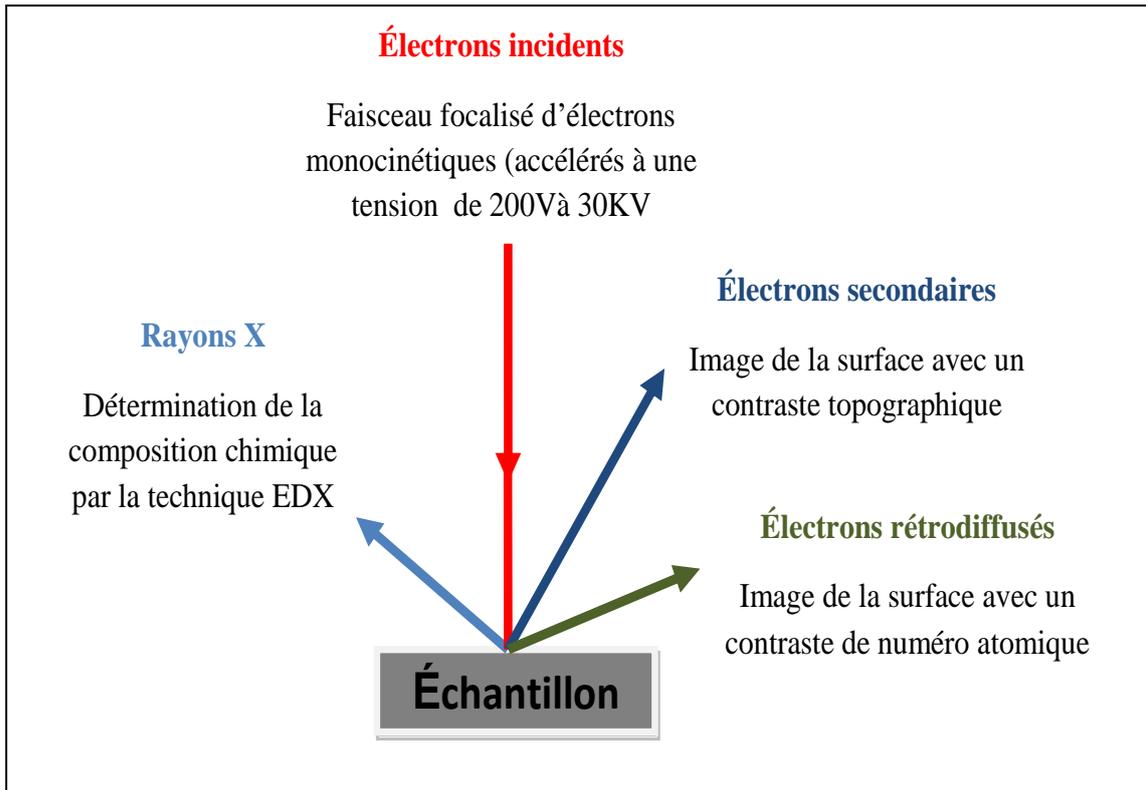


Figure (II. 13): Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage

Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basé sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière Figure (II. 13).

II. 5.3. Diffraction des rayons X

L'étude de la caractérisation structurale des couches protectrices exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta_n$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.



Figure(II.14) : Diffractomètre des rayons X

Résumé du chapitre II

L'étude des inhibiteurs de corrosion peut s'effectuer par de nombreuses façons. Dans notre travail, on a utilisé les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) ainsi que la méthode de la masse perdue pour l'inhibiteur de Benzoate de sodium dans le milieu 0,01M Na_2SO_4 . Les analyses de surface sont effectuées par le microscope optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 20 heures d'immersion au milieu 0,01M Na_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur de Dichromate de sodium.

Les techniques expérimentales et d'analyse utilisées dans cette étude assurent une bonne reproductibilité des résultats.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la concentration des inhibiteurs sur le taux d'inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans les milieux : 0,6M NaCl, 0,01M Na₂SO₄, et (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄). Les inhibiteurs étudiés sont : Benzoate de sodium, Molybdate de sodium et Dichromate de sodium.

Dans chaque milieu, la concentration de chaque composé a été optimisée afin de déterminer l'inhibiteur qui peut assurer une bonne protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux.

III.1. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Dichromate de sodium

III.1.1.Méthodes électrochimiques

III.1. 1.1. Les courbes de polarisation

Les tracés des courbes de polarisation fait à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer la résistance de polarisation et le taux de corrosion. Les tracés de Tafel nous permettent d'accéder directement aux valeurs des densités de courant, comme on peut les déduire à partir de l'équation de Stern et Geary [82] :

$$I_{Coor} = \frac{1}{2.3R_p} \frac{B_a \cdot B_c}{(B_a + B_c)}$$

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) [82].

Les tracés des courbes de polarisation ont été réalisés sur l'électrode de travail à différentes concentrations en inhibiteur et dans trois milieux différents :

a. Dans le milieu 0,6M NaCl

La figure(III.1) représente les courbes de polarisation de l'acier doux dans 0,6M NaCl à différentes concentrations du dichromate de sodium

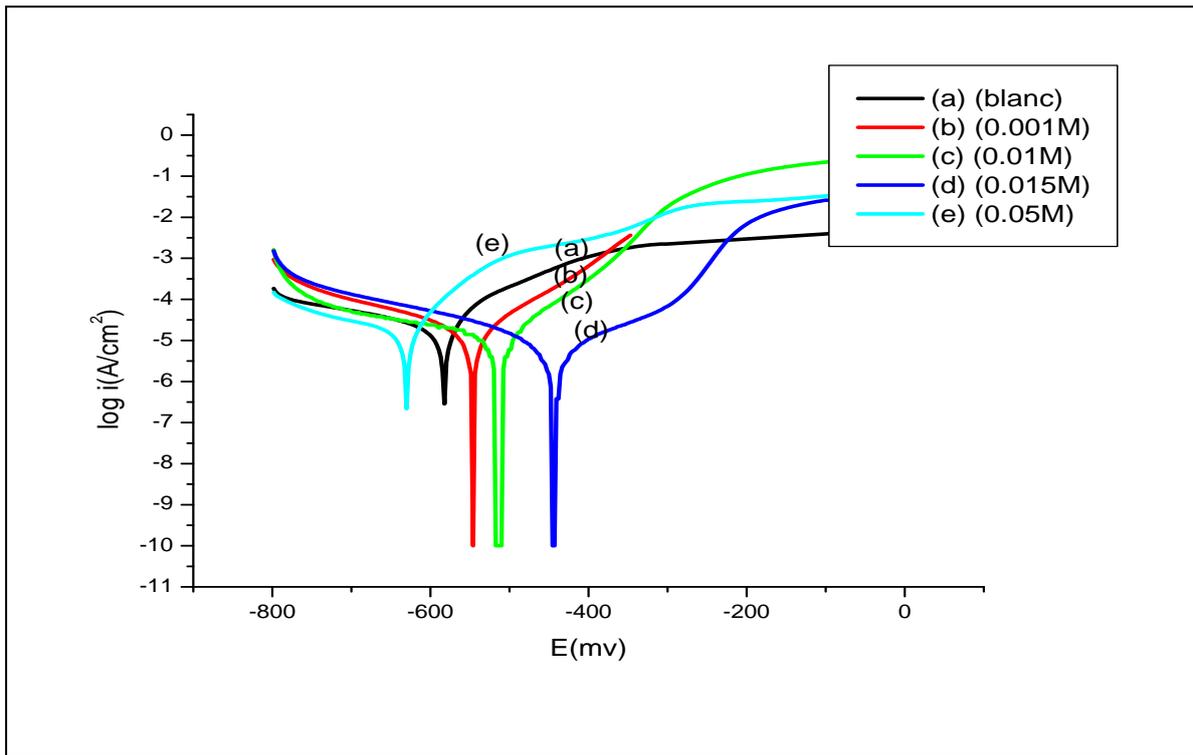


Figure (III.1): Courbes de polarisation de l’acier doux obtenues après 20h d’immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (E_i %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.1). L’efficacité de l’inhibiteur (E_i %) est définie comme suit :

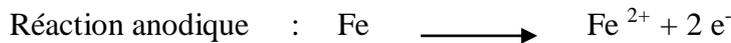
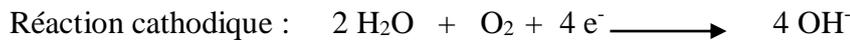
$$E_i \% = \frac{i^{0\text{corr}} - i_{\text{corr}}}{i^{0\text{corr}}} \times 100$$

Où $i^{0\text{corr}}$ et i_{corr} sont respectivement les valeurs de densité de courant de corrosion de l’acier doux en absence et en présence de l’inhibiteur.

Tableau (III.1): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du dichromate de sodium à différentes concentrations

C_{inh} (mol / l)	E_{corr} (mV / ECS)	R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	T_{Corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	E_i %
0	-587,5	1,19	16,1174	195,9	-
0,001	-550,6	1,45	13,3694	171,8	17,04
0,01	-517,7	2,10	11,2256	127,1	30,35
0,015	-447,2	4,28	5,7687	66,1	64,20
0,05	-635	1,26	16,0212	184,3	0,59

* Nous remarquons que, la densité de courant de corrosion i_{corr} diminue tandis que la résistance de polarisation R_P croît avec la concentration de l'inhibiteur (Dichromate de sodium), et atteint une valeur maximale de $4280\Omega\cdot\text{cm}^2$ à $0,015\text{M}$. La meilleure efficacité inhibitrice E_i est de $64,20\%$ pour une concentration $0,015\text{M}$, au-delà de cette concentration nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation R_P et l'efficacité inhibitrice pour la concentration $0,05\text{M}$ de l'inhibiteur. Dichromate de sodium est un inhibiteur anodique parce que le potentiel de corrosion E_{corr} augmente à des valeurs plus positives de $-587,5$ à $-447,2\text{mV}$. Ces résultats montrent qu'il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Ce résultat est en conformité avec la littérature [35]. Les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur, tendent vers des valeurs plus anodiques comparées au potentiel de l'électrode sans inhibiteur. On admet actuellement que le mode d'action des chromates repose sur une réaction de réduction de ceux-ci, l'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation d'un spinelle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [35]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :

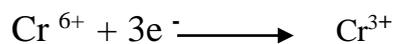


L'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer.

En présence d'inhibiteur (Cr_2O_7), le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydoréduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde selon la réaction :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

Ou comme il a été montré par Gabrielli [83] :



En revanche, pour des concentrations plus élevées, un phénomène inverse est observé. En milieu salin, la compétition entre l'adsorption de l'espèce agressive (Cl^-) et les espèces passivantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est un facteur qui n'est pas négligeable sur l'efficacité de l'inhibiteur [35]. En effet le rapport $[\text{Cl}^-] / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ est à minimiser pour obtenir une forte efficacité [84].

b. Dans le milieu 0,01M Na_2SO_4

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, en milieu 0,01M Na_2SO_4 sont représentées sur la figure(III.2).

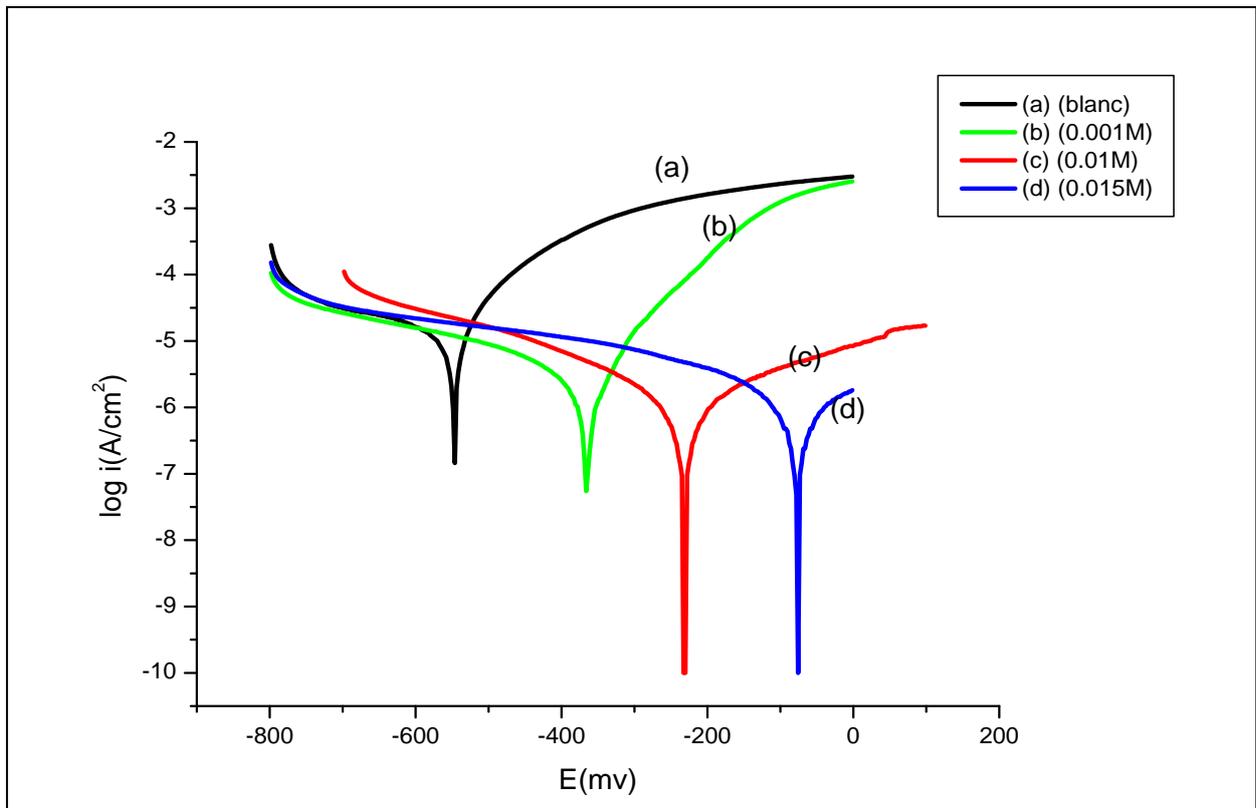


Figure (III.2): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur du dichromate de sodium à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (E_i %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.2).

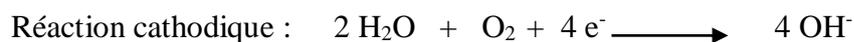
Tableau(III.2): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence du dichromate de sodium à différentes concentrations

C _{inh} (mol / l)	E _{Corr.} (mV / ECS)	R _p (KΩ.cm ²)	I _{Corr.} (μA/cm ²)	T _{Corr} (μm/an)	EI %
0	-551,4	2,06	14,69	159,2	-
0,001	-369,2	4,45	4,0508	52,51	69,49
0,01	-235,4	15,82	1,2104	17,32	90,88
0,015	-80,4	29,89	0,8327	9,828	94,33

Nous remarquons que :

- L'addition de l'inhibiteur entraîne une diminution importante de la densité de courant et le taux de corrosion pour toutes les concentrations: (0,001M ; 0,01M ; 0,015M).
- Le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration en dichromate de sodium, il atteint une valeur maximale de 94,33% pour une concentration de 0,015M.
- L'inhibiteur de dichromate de sodium est un inhibiteur anodique par ce que le potentiel de corrosion augmente à des valeurs plus positives de -551,4 mV à -80,4 mV. Ces résultats montrent qu'il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Ce résultat est en conformité avec la littérature [35]. Le même comportement a été observé dans le cas de NaCl.

En milieu neutre, les chromates et les inhibiteurs à base de chrome sont considérés comme étant des inhibiteurs anodique ou parfois mixte [85]. En effet, la nature de l'électrode et du milieu déterminent leurs mécanismes de protection. On admet actuellement que le mode d'action des chromates repose sur une réaction de réduction de ceux-ci, l'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe₂O₃ avec aussi la formation d'un spinelle Fe₂O₃ · Cr₂O₃ [82]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :

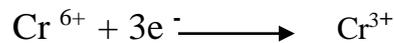


L'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer.

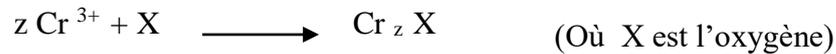
En présence d'inhibiteur (Cr_2O_7), le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydoréduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde selon la réaction :



Ou comme il a été montré par Gabrielli [83] :



Et



Pour estimer l'effet de l'inhibiteur sur les réactions parallèles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées. En absence d'inhibiteur, les sulfates jouent le rôle de la dissolution du substrat l'acier. En revanche, en présence d'inhibiteur tel que les dichromates de sodium, les sulfates peuvent provoquer, en parallèle à la dissolution, la réduction du chrome hexa valent et par la suite la formation d'un film passivant et oxyde de chrome et de fer. Cette dépendance est peut être expliquée par la passivation de la couche de conversion formée due à l'augmentation de son épaisseur. Ceci concorde bien avec les résultats d'autres auteurs [86].

c. Dans le milieu (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M NaCl)

La figure (III.3) représente les courbes de polarisation de l'acier doux en milieu (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M NaCl) à différentes concentrations de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.

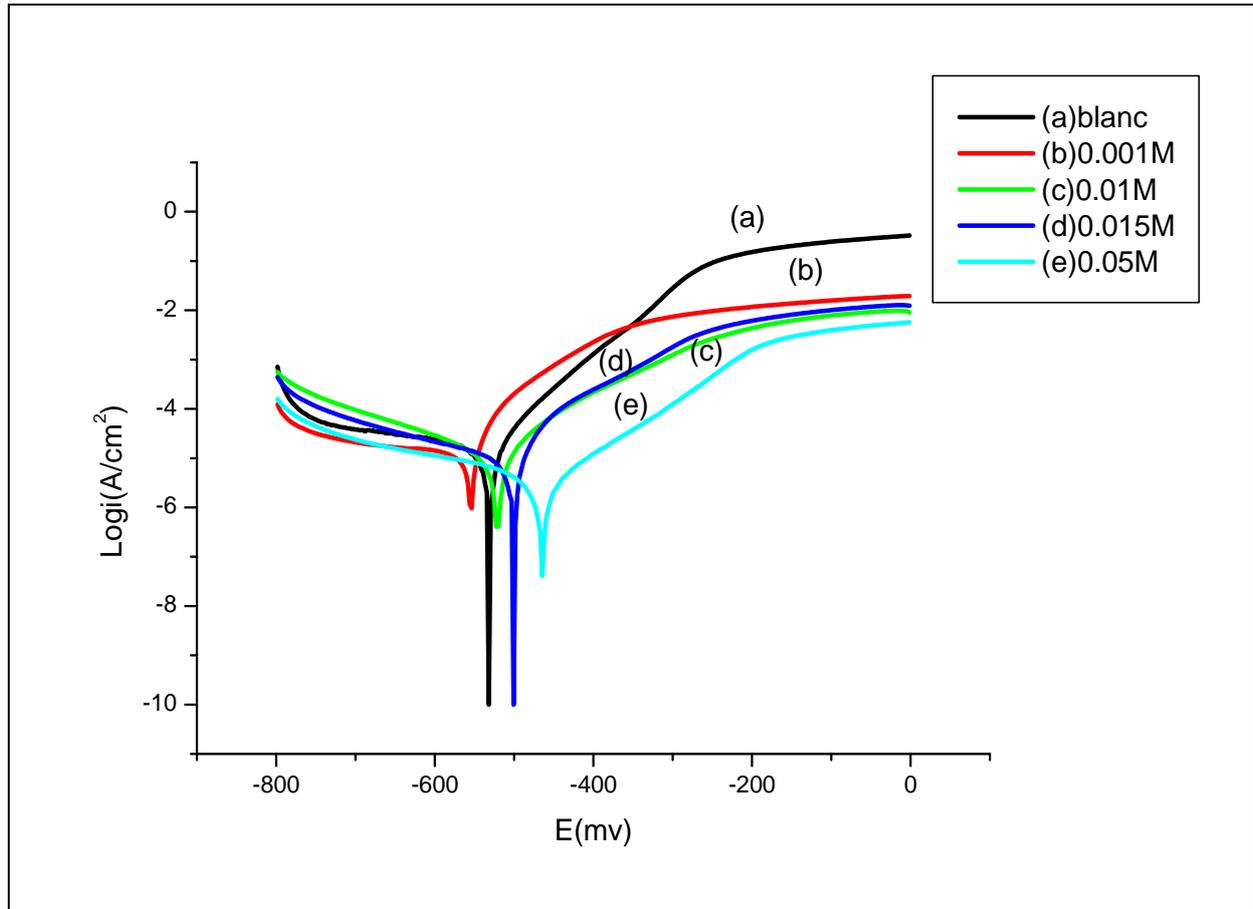


Figure (III.3): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (Ei %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.3)

Tableau (III.3): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl +0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol / l)	$E_{Corr.}$ (mV/ ECS)	I_{Corr} (μ A/cm ²)	EI %
0	-535,9	17,0797	-
0,001	-565,2	12,5037	26,79
0,01	-528,3	11,0804	35,12
0,015	-509,7	9,0351	47,10
0,05	-471,4	2,7326	84

Nous constatons que, l'addition de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄), déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives pour la concentration 0,001M, par contre pour les concentrations 0,01M ; 0,015M et 0,05M le potentiel de corrosion E_{Corr} se déplace vers des valeurs plus positives. Ainsi, la densité de courant de corrosion a fortement diminué pour toutes les concentrations par rapport à celle obtenue sans inhibiteur notamment pour la concentration 0,05M où l'efficacité inhibitrice atteint 84%. On peut conclure que, le Cr semble ralentir la densité de courant de corrosion et par conséquent d'inhiber la corrosion.

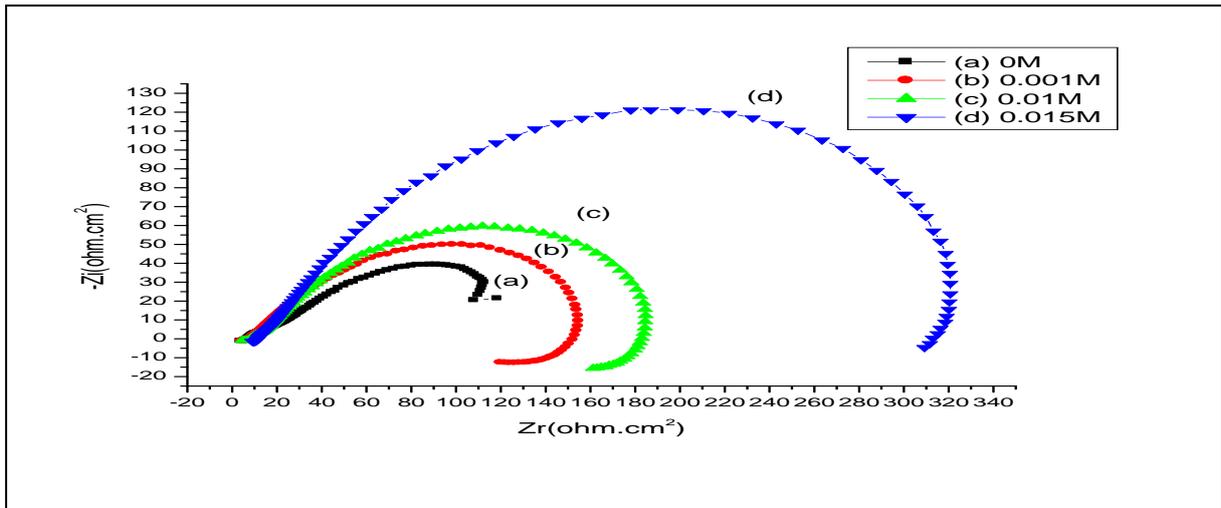
III.1.1.2. Diagrammes d'impédance

Les méthodes électrochimiques transitoires et en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respectivement [87-88].

De nombreux travaux [89,90] 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 [97-94] 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, les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur l'acier doux à différentes concentrations en inhibiteur et dans trois milieux différents après 20heurs d'immersion à température ambiante. Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence 100KHz – 50mHz et une amplitude de perturbation 10mV.

a. Dans le milieu 0,6M NaCl

La figure (III.4) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu 0,6M NaCl à différentes concentrations de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.



Figure(III.4): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenus après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

Nous remarquons que :

* Pour 0 M d'inhibiteur (sans d'inhibiteur), la boucle aux hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charges à l'interface et la boucle aux basses fréquences à la diffusion de l'oxygène dissous à travers les produits de corrosion [24]. En ce qui concerne la corrosion en milieu salin, les cinétiques électrochimiques sont rapides dans les instants suivant l'immersion, puis ralenties par l'apparition et la croissance des produits de corrosion. Les produits de corrosion peuvent en effet jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion par limitation de la réduction d'oxygène. La modélisation de ces systèmes n'est donc pas aisée et doit prendre en compte la réduction permanente de la surface. De nombreux auteurs ont tenté de caractériser par des mesures SIE la corrosion de l'acier dans des électrolytes différentes, en occurrence H_2SO_4 [95] et Na_2SO_4 [96]. You [97] a étudié le processus de corrosion du fer dans une solution NaCl 0.5M. Dès l'immersion de l'échantillon, la surface du métal montre deux zones, l'une anodique et l'autre cathodique. La première est rapidement recouverte d'une couche épaisse de produits de corrosion, dont laquelle le métal subit une corrosion importante. La seconde est constituée par la surface exempte de traces de corrosion. Un model a donc été imaginé prenant en considération la formation de ces zones, il est présenté dans la figure (III.5). Les branches anodiques composées d'une résistance électrique R_t , traduit les processus d'oxydation de l'acier en faisant l'hypothèse d'une loi de cinétique d'activation pure. La branche cathodique composée d'une résistance électrique R_c en série avec une impédance de diffusion W traduisant le processus de réduction de

l'oxygène limité partiellement ou totalement par le transport de masse. La capacité de la double couche électrique est souvent considérée comme non idéal, c'est-à-dire qu'on envisage l'existence d'une perte d'énergie le diélectrique.

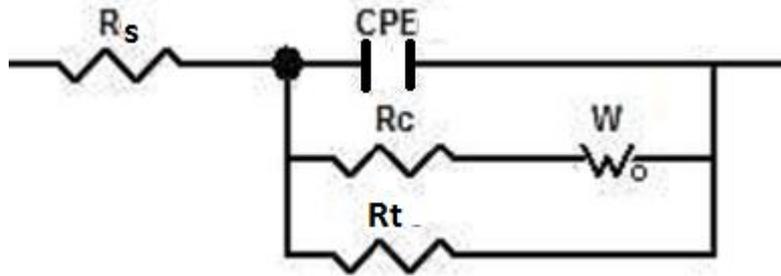
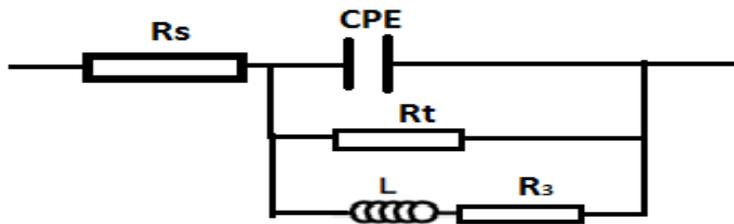


Figure (III.5) : Modèle décrivant le comportement électrochimique de l'interface acier-solution 0,6M NaCl lorsque la couche de produits de corrosion est en cours de formation

* Pour des concentrations comprises entre 0,001M et 0,015M d'inhibiteur (Figure (III.4), les boucles se composent de deux boucles, une grande boucle capacitive à hautes fréquences (HF), et une petite boucle inductive aux basses fréquences (BF). Le capacitif à hautes fréquences (HF) est généralement lié au transfert de charge du processus de corrosion et au comportement de double couche. En revanche, la boucle inductive à basses fréquences (BF) peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme les espèces inhibitrices [98] sur la surface de l'électrode. En présence d'inhibiteur (Cr_2O_7), le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydoréduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde. Une interface électrochimique peut être simulée par un circuit électrique avec des éléments passifs tel que des résistances, des capacitances et l'inductance(L). Ainsi, le circuit équivalent donnant la réponse de l'interface électrochimique relatif au substrat immergé dans 0,6M NaCl avec ajout d'une teneur en inhibiteur (Dichromate de sodium) comprise entre 0,001M et 0,015M est schématisé dans la (Figure III.6).



Figure(III.6): Circuit équivalent relatif à une électrode immergée dans 0,6M NaCl avec ajout d'une teneur en inhibiteur comprise entre 0,001M et 0,015M

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [99,100], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t). Le circuit électrique équivalent est constitué un élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient n . Le coefficient n peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse,... [101,102]. R_3 représente la résistance du film formé sur la surface de l'acier. L : représente l'inductance. L'impédance (Z) de CPE est donnée avec l'expression [103,104] :

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

Où Q est la constante CPE, ω est la fréquence angulaire ($\omega=2 \Pi f$), $j = (-1)^{1/2}$ est le nombre imaginaire et n est l'exposant CPE qui peut offrir plus de détails sur le degré d'inhomogénéité de surface résultant de la rugosité de surface. Les valeurs de n peuvent servir de mesure de l'hétérogénéité de surface [105-107].

Q ont été calculées à partir de capacités (C) et R_t en utilisant l'équation [108-109] :

$$Q = \frac{(C \times R_t)^n}{R_t}$$

Les valeurs de Q et n , mais également celles de R_s et R_t , sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent.

Dans tous les cas les paramètres déterminent à l'aide du logiciel, en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent ; ceci est vérifié sur le diagramme de Bode (Figure (III.7-a)).

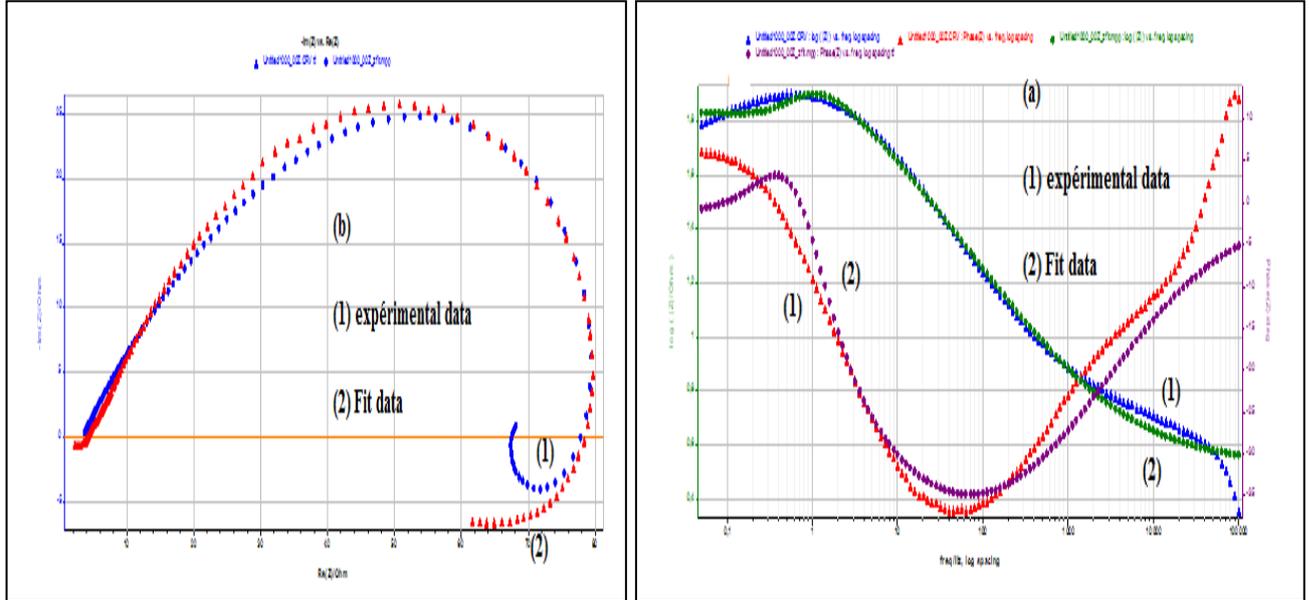


Figure (III.7) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l’interface de l’acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Dichromate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist.

Les paramètres d’impédance et les efficacités inhibitrices (EI %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.4).

Tableau (III.4): Paramètres d’impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier doux obtenues après 20h d’immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mo/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F / cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	χ^2 (Facteur d’erreur)	EI (%)
0	3,886	108,251	1214	0,00260961	0,6229	0,000554	-
0,001	3,338	150	134,2	0,0008734319	0,5204	0,002203	27,83
0,01	4,1430	191,9	17,0572	0,000189497	0,5792	0,001245	43,589
0,015	6,388	320,9	4,37	0,000039784	0,6638	0,001182	66,26

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- La valeur de la résistance de transfert de charge (R_t) obtenue en absence d'inhibiteur témoigne de la dissolution de l'acier dès les premières heures d'immersion et la valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de $1214\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [110]. L'augmentation en résistance de transfert de charge (R_t) avec la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) ce qui est en parfait accord avec le pouvoir protecteur qui s'est avéré très satisfaisant à de concentration de $0,015\text{ mol/l}$. Ceci concorde assez bien avec les résultats des techniques stationnaires (courbes de polarisation). En effet, nous avons déjà montré que le meilleur comportement a été observé pour la concentration de $0,015\text{ mol/l}$ de dichromate, ceci est aussi montré par les résultats des techniques fréquentielles (les diagrammes d'impédance) ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance du film protecteur. Pour des concentrations comprises entre $0,001\text{M}$ et $0,015\text{M}$ en inhibiteur de corrosion (Dichromate de sodium).
- La diminution de Q peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et / ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [103-105]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface diminue et en changeant la couche d'oxyde, l'influence du procédé d'électrode sur la cinétique, ainsi, la valeur de Q diminue [106, 107,104]. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.

b. Dans le milieu $0,01\text{M Na}_2\text{SO}_4$

La figure (III.8) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu $0,01\text{M Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.

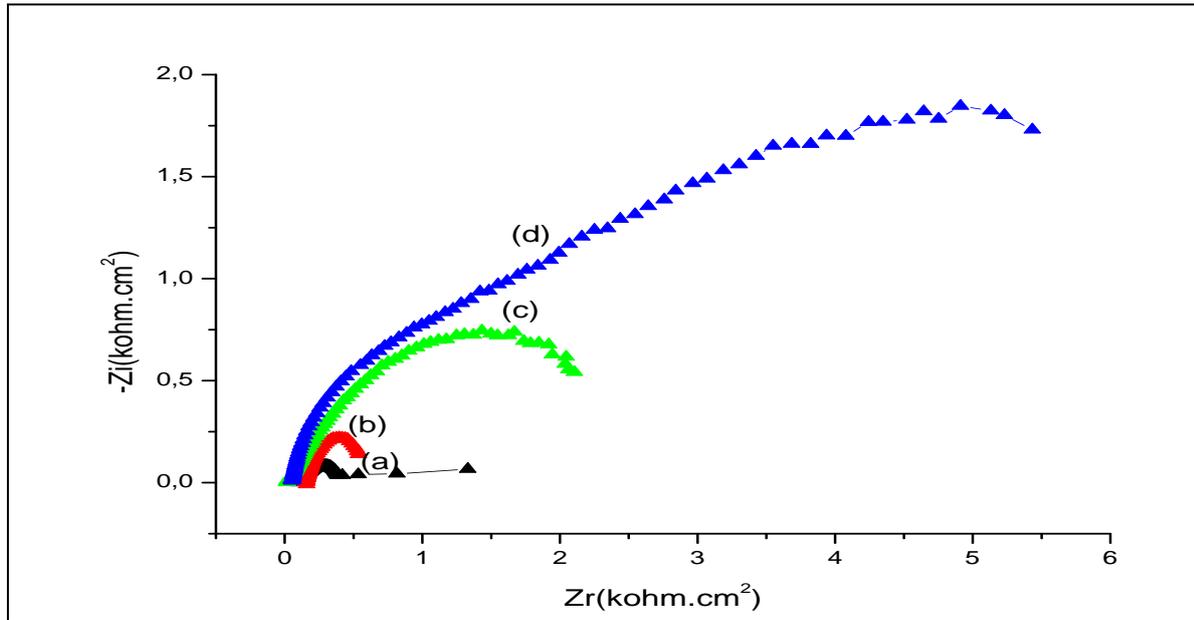


Figure (III.8): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenus après 20h d'immersion dans une solution (0,01M Na_2SO_4) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations: (a): 0M, (b): 0,001M, (c): 0,01M, (d): 0,015M

- Pour 0 M d'inhibiteur (sans d'inhibiteur), la boucle à hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charges à l'interface et la boucle à basses fréquences à la diffusion de l'oxygène dissous à travers les produits de corrosion [24].
- Le rayon des boucles obtenues augmente avec la concentration d'inhibiteur, ceci traduit une restriction du film de passivité conduisant à une meilleure résistance au transfert de charge intervenant dans la couche externe du film obtenu [111,112].
- les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [113], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [101,114].

Dans ce cas, le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.9).

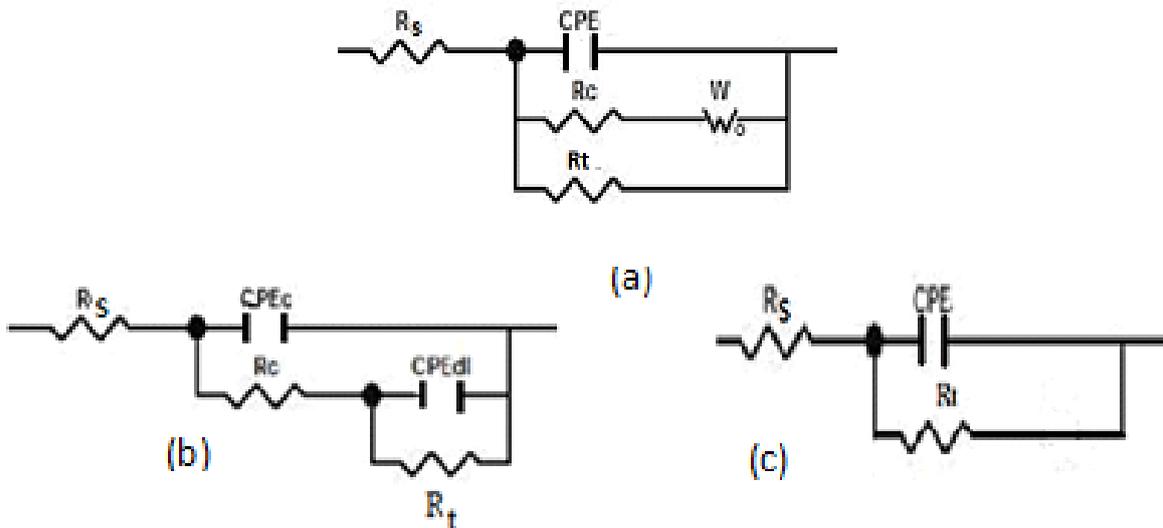


Figure (III.9) : Circuit équivalent relatif à une électrode immergée dans 0,01M Na₂SO₄ en présence d'inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations :

(a) 0M, (b) 0,001M, (c) 0,01M et 0,015M.

L'élément électrochimique R_s représente la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. R_c représente la résistance du film formé sur la surface de l'acier. R_t représente la résistance de transfert de charge du processus de corrosion. L'élément à phase constante CPE_c est constitué de la capacité membranaire C_f et du paramètre de déviation n_1 . La capacité C_f provient principalement de la propriété diélectrique des films de surface (produits de corrosion et / ou films inhibiteurs). CPE_{dl} est composé de la capacité double couche C_{dl} et du paramètre de déviation n_2 . n représente l'exposant CPE qui est lié au degré d'inhomogénéité de surface [115]. L'inhomogénéité de surface résulte de la rugosité de surface, de l'adsorption d'inhibiteur, de la formation de couche poreuse, etc.

- Pour 0 M d'inhibiteur (sans d'inhibiteur) (Figure (III.9-a)), une impédance de diffusion W traduisant le processus de réduction de l'oxygène limité partiellement ou totalement par le transport de masse.
- Pour 0,001M d'inhibiteur (Figure (III.9-b)), le circuit électrique équivalent est constitué de deux éléments à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient n . Le coefficient n peut caractériser les différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse,... [101-102].

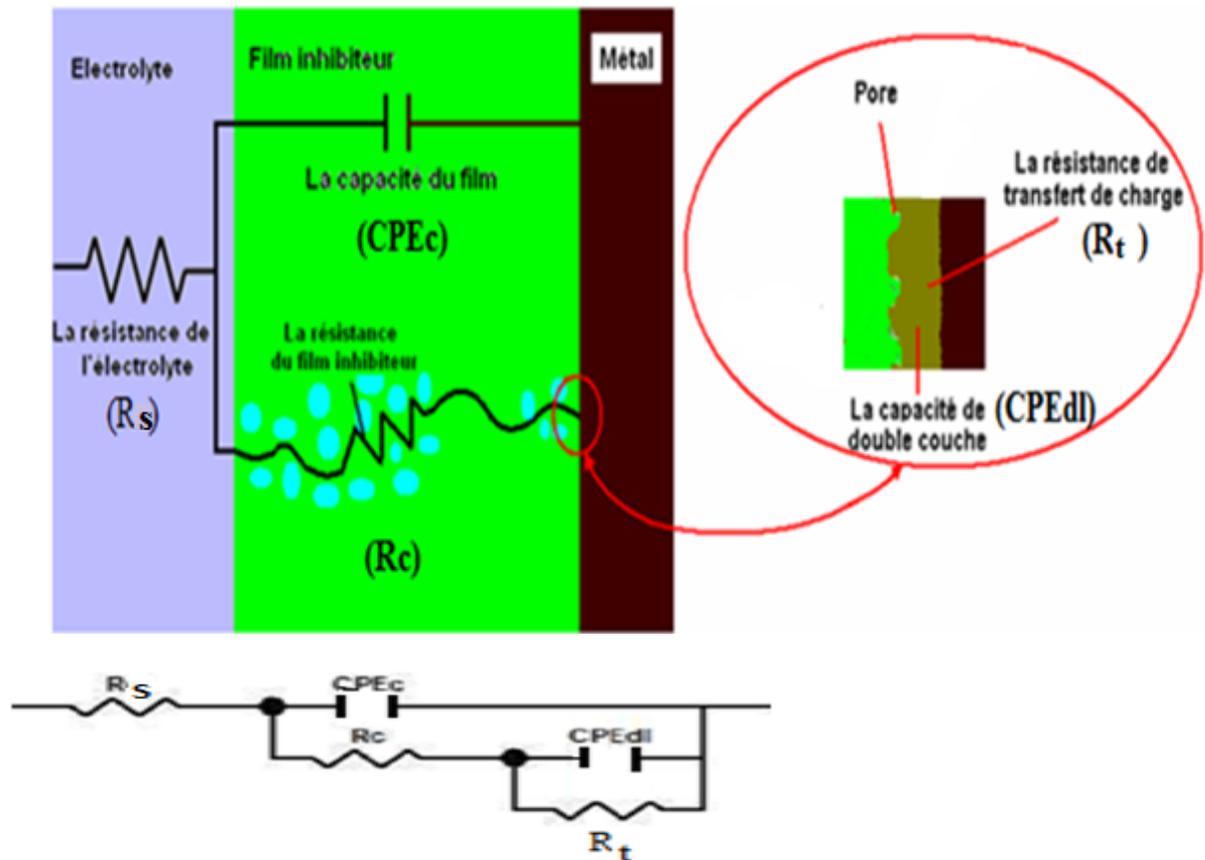


Figure (III. 10): Relation entre le circuit équivalent avec les propriétés de corrosion et le mécanisme d'action de l'inhibiteur.

- Pour des concentrations comprises entre 0,01M et 0,015M d'inhibiteur (Figure (III.9-c)), le circuit électrique équivalent est constitué un élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient n . Le coefficient n peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant des rugosités de surface. Dans tous les cas les paramètres déterminent à l'aide du logiciel, en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent ; ceci est vérifié sur le diagramme de Bode (Figure (III.11-a)).

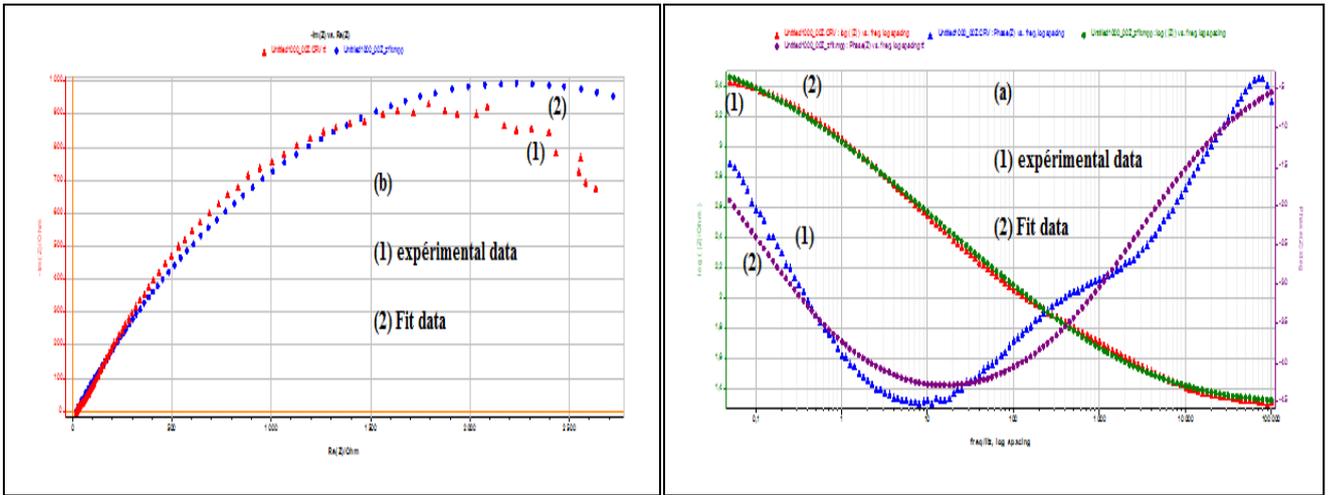


Figure (III.11) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l’interface de l’acier doux dans une solution (0,01M Na₂SO₄ + Dichromate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist.

Les paramètres d’impédance et les efficacités inhibitrices (Ei %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.5).

Tableau (III.5): Valeurs des paramètres électrochimiques à différentes concentration en dichromate de sodium

C _{inh} (mol / l)	R _s (Ω.cm ²)	R _t (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF/Cm ²)	Q (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ)	n	χ ² (Facteur d’erreur)	Ei%
0	6,167	318,41	1582,2	0,001790506	0,8196	0,002068	-
0,001	8,13	381,585	289,4	0,00080837	0,5338	0,000045	16,55
0,01	10,43	2089,39	103,202	0,000210983	0,5339	0,00278	84,76
0,015	10,12	5448	0,5845	0,000007738	0,5507	0,0005	94,15

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- Pour 0 M d’inhibiteur (sans d’inhibiteur), la résistance de transfert de charge R_t = 318,41 Ω.cm², ce qui confirme l’absence du film protecteur à l’interface. Les valeurs de R_t augmentent avec l’augmentation de la concentration de l’inhibiteur tandis que la capacité du film formé diminue pour atteindre une valeur de 0,5845 (μF / Cm²). Ce résultat montre ainsi l’effet inhibiteur important de Dichromate de sodium. En effet, la diminution de la valeur de C_{dl} avec l’augmentation de R_t indique la diminution du processus de corrosion. La croissance de ce film accroît la résistance du métal face à la dissolution métallique. Les résultats obtenus par

spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les mesures des courbes de polarisation ce qui confirme l'existence d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [116].

c. Dans le milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl)

La figure (III.12) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl) à différentes concentrations de l'inhibiteur (Dichromate de sodium) après 20heures d'immersion à température ambiante.

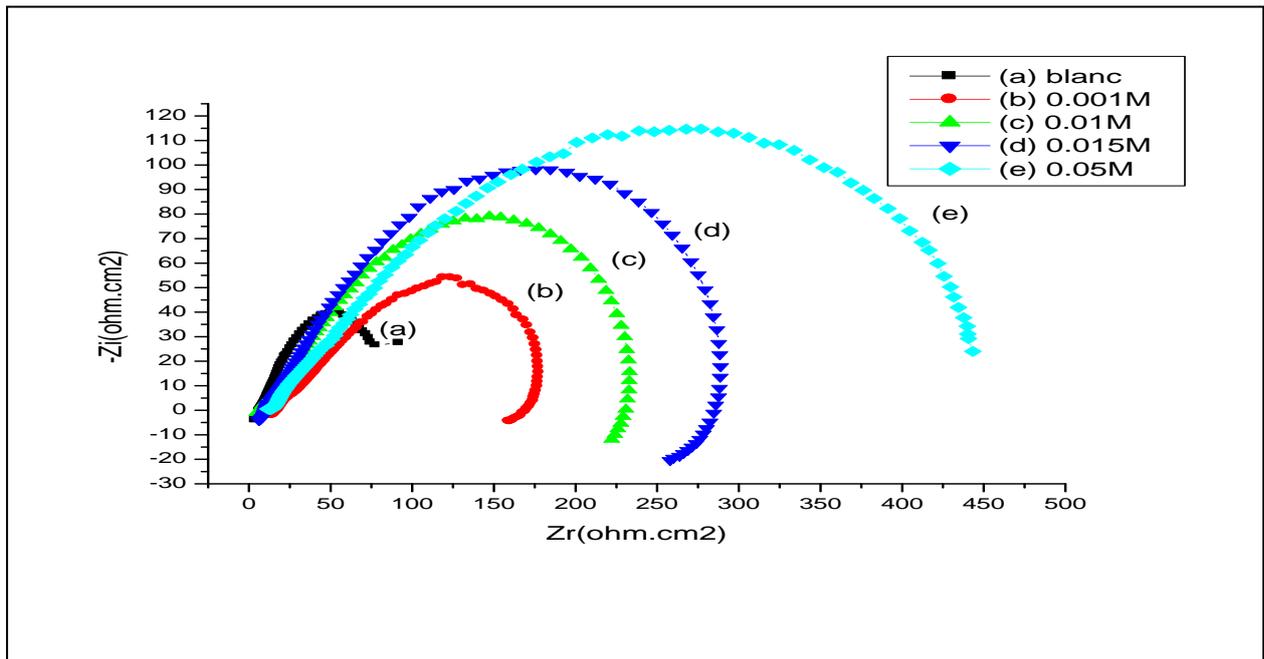


Figure (III.12): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

Pour les échantillons immergés dans la solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations, un comportement analogue à celui obtenu pour NaCl été observé (Figure III.4) et le même circuit équivalent a été aussi utilisé. Dans tous les cas les paramètres déterminent à l'aide du logiciel, en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent ; ceci est vérifié sur le diagramme de Bode (Figure (III.13-a)).

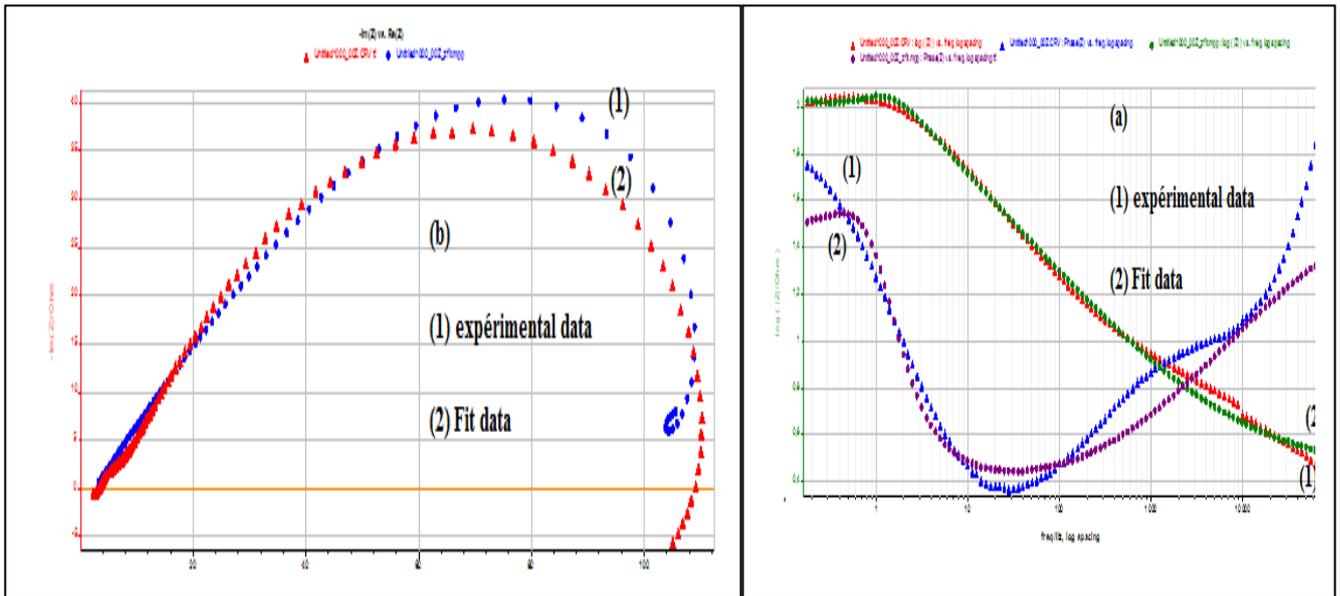


Figure (III.13) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l’interface de l’acier doux dans une solution ((0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) + Dichromate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist.

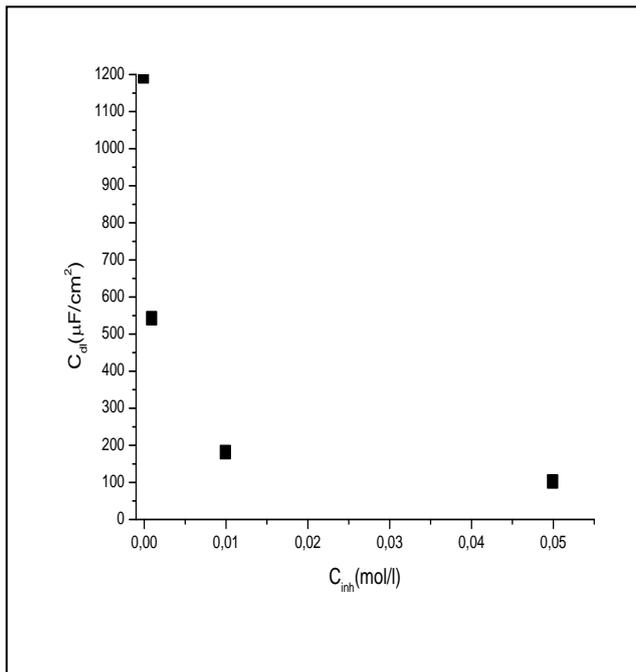
Les paramètres d’impédance et les efficacités inhibitrices (EI %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.6)

Tableau(III.6): Paramètres d’impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier doux obtenues après 20h d’immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Dichromate de sodium) à différentes concentrations

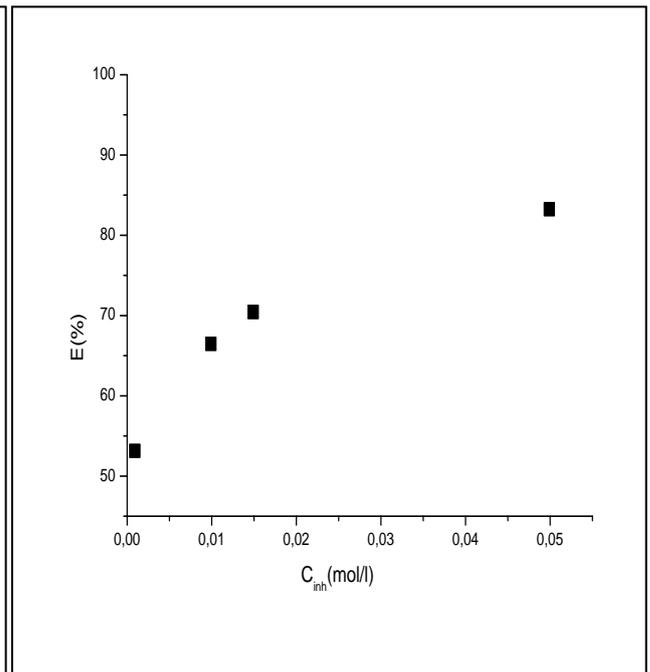
C _{inh} (mol/l)	R _s (Ω.cm ²)	R _t (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	Q (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ⁿ)	n	χ ² (Facteur d’erreur)	EI (%)
0	4,015	74,762	1192,7	0,00273214	0,6571	0,0006544	-
0,001	3,544	175	540	0,00139468	0,5978	0,002152	57,27
0,01	4,853	229,726	179,1	0,00066659	0,5881	0,00327	67,45
0,015	3,313	297,9	99,8	0,00038986	0,6124	0,003794	74,90
0,05	11,606	443,22	8,9286	0,00008522	0,5922	0,0008354	83,13

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- La résistance de transfert de charge R_t augmente avec l'addition d'inhibiteur jusqu'à la concentration 0,05mol/l, où on atteint une valeur maximale de la $R_t = 443,22 \Omega.cm^2$ à laquelle correspond la meilleur efficacité ($EI=83,13 \%$) et la plus faible capacité de la double couche ($C_{dl} = 8,9286 \mu F/cm^2$). Ce qui est confirmé par l'augmentation de la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.
- La diminution de Q peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et / ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [103-105]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface diminue et en changeant la couche d'oxyde, l'influence du procédé d'électrode sur la cinétique, ainsi, la valeur de Q diminue [106, 107,104]. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.



Fig(III.14):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur

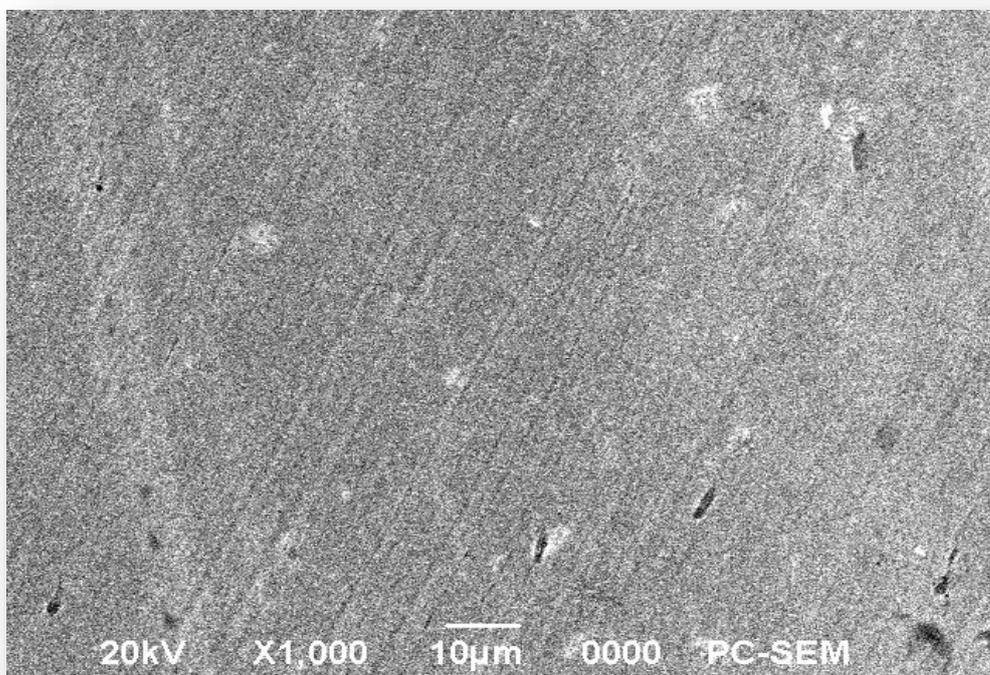
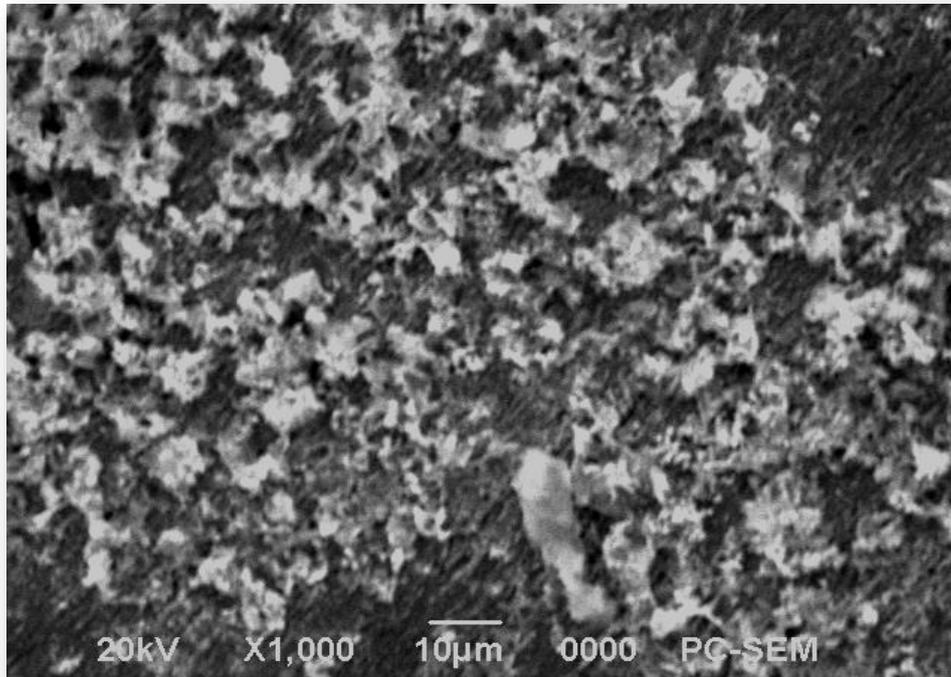


Fig(III.15) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

III.1.2. Etude structurale

III.1.2.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage(MEB)

La figure (III.16) représente la micrographie de la surface de l'acier doux immergé au milieu Na_2SO_4 pendant 20 heures en absence et en présence de l'inhibiteur (Dichromate de sodium).



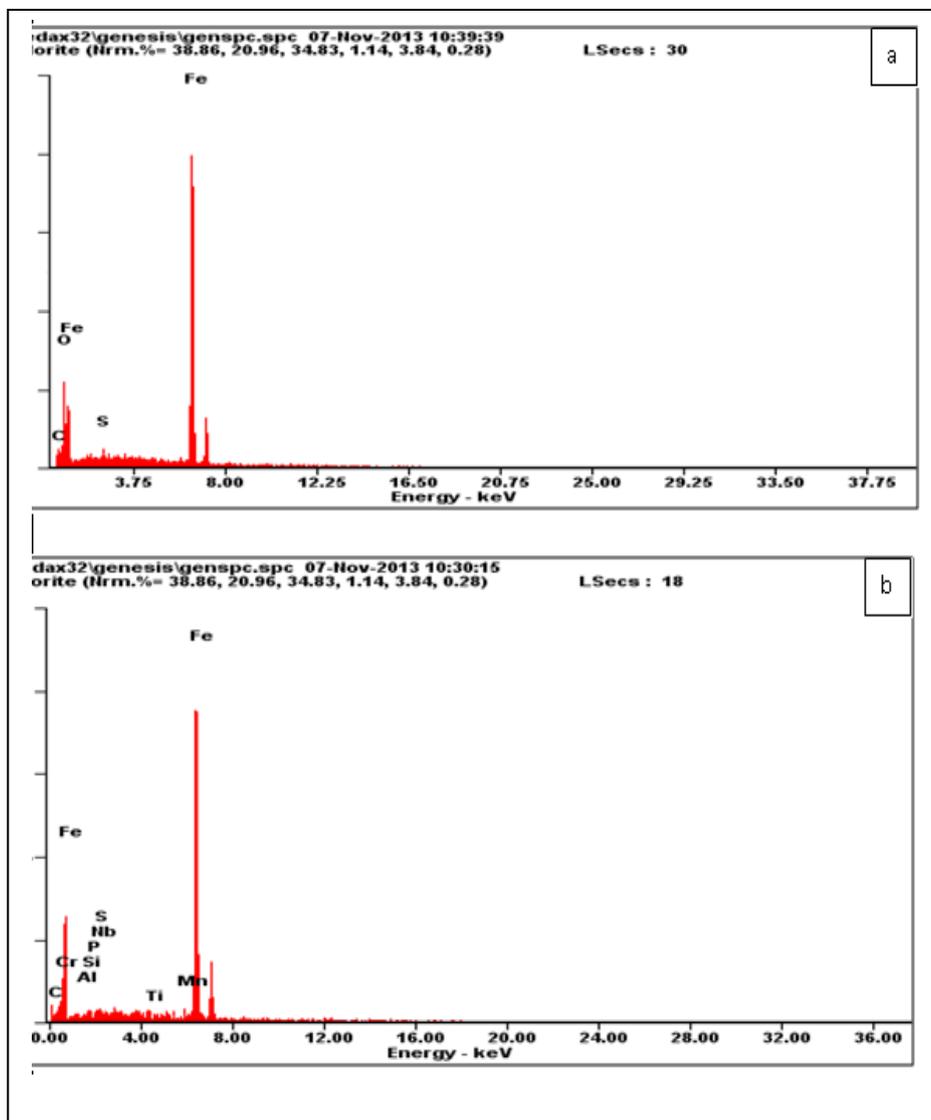
Figure(III.16) : Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans (0,01M) Na_2SO_4 pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Dichromate de sodium)

La figure (III.16. a) montre clairement que l'acier subit une corrosion sur la surface en absence d'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxydes de fer.

La figure (III.16. b) représente l'état de surface de l'acier doux en présence d'inhibiteur. Cette micrographie révèle une amélioration nette de l'état de surface et la formation probable d'un film protecteur à la surface métallique [117].

III.1.2. 2. Spectrométrie de rayon X à sélection en énergie (EDX)

La figure (III.17) représente l'analyse EDX qualitative de l'état de la surface de l'acier doux immergé dans 0,01M Na_2SO_4 pendant 20heurs d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur (b) en présence d'inhibiteur (0,015M en dichromate de sodium).



Figure(III.17): EDX qualitative de l'état de la surface de l'acier doux immergée dans 0,01M Na_2SO_4 pendant 20heurs d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur (b) en présence 0,015M en dichromate de sodium.

Nous avons réalisé des analyses EDX afin d'identifier les différents éléments présents à la surface de l'acier. La figure (III.17) représente l'analyse EDX qualitative de l'état de l'acier doux immergé dans 0,01M Na₂SO₄ pendant 20heurs d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur (b) en présence d'inhibiteur (0,015M en dichromate de sodium).

L'analyse EDX réalisée sur l'électrode révèle la présence d'oxygène et de fer (FigureIII17.a). Ceci doit corresponde à la structure d'un composé d'oxyde de fer.

L'analyse EDX du spectre (Figure III.17. b) confirme le caractère anti-corrosion de dichromates de sodium et se traduit par l'absence du pic relatif au produit de la corrosion (O, Fe) en comparant avec celui du témoin. Cependant, ce spectre (Figure III.17.b) indique la présence du pic relatif au chrome (Cr). Ceci montre une existence des molécules d'inhibiteur sur la surface métallique. Ces résultats confirment ceux obtenus par les méthodes électrochimiques et confirment que Dichromate de sodium réduit la corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier doux.

En fin, Dichromate de sodium est un inhibiteur de corrosion de l'acier doux mais il est toxique pour cela nous avons étudié un inhibiteur de corrosion de l'acier doux moins toxique il est Molybdate de sodium.

III.2. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Molybdate de sodium

III.2.1.Méthodes électrochimiques

III.2. 1.1 Les courbes de polarisation

a. Dans le milieu 0,6M NaCl

La figure (III. 18) représente les courbes de polarisation de l'acier doux dans 0,6M NaCl à différentes concentrations du molybdate de sodium.

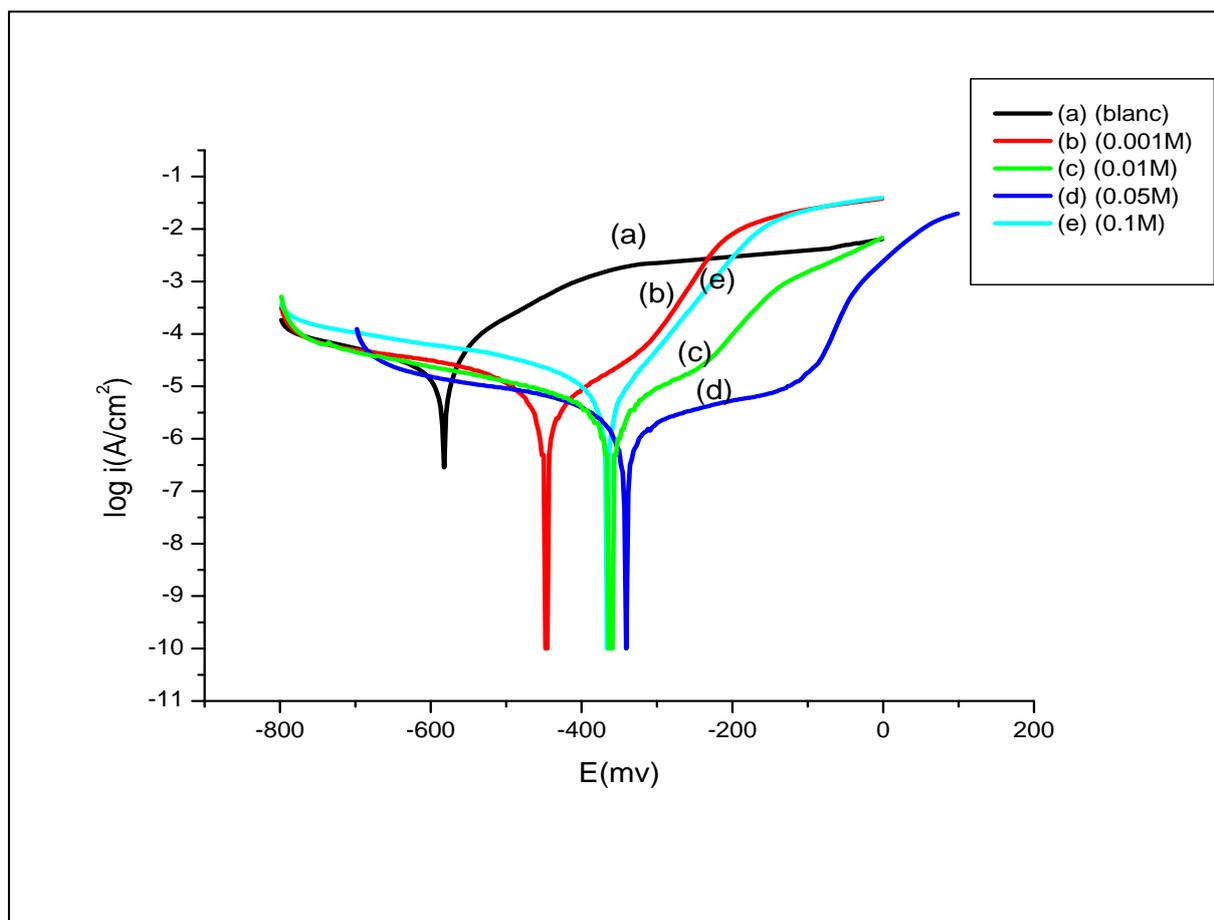


Figure (III.18): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (E_i %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.7)

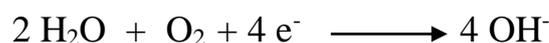
Tableau (III.7): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du molybdate de sodium à différentes concentrations

C_{inh} (mol / l)	E_{corr} (mV / ECS)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_i %
0	-587,5	1,19	16,1174	-
0,001	-451,1	5,48	3,6214	77,53
0,01	-370,6	8,43	1,444	91,04
0,05	-331,5	15,02	1,2196	92,43
0,1	-365,2	09,24	2,9941	81,42

On remarque que, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) favorise l'augmentation de la résistance de polarisation R_p et la diminution de la densité de courant de corrosion i_{corr} . La meilleure efficacité E_i est de 92,43% pour une concentration de 0,05M, au – delà de cette concentration nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation R_p et l'efficacité inhibitrice pour la concentration 0,1M de l'inhibiteur. En plus l'examen des courbes de polarisation obtenue pour l'acier dans NaCl montre que les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur, tendent vers des valeurs plus anodiques comparées au potentiel de l'électrode immergé dans la solution sans inhibiteur.

L'analyse des valeurs dans le tableau (III.7) montre que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur anodique [157]. Les anions molybdates émigrent aux emplacements anodique et réduit la dissolution du métal. Ils décalent le potentiel anodique vers les valeurs les plus positives. Ce type de décalage s'appelle la polarisation anodique. On admet actuellement que le mode d'action des molybdate repose sur une réaction de réduction de ceux-ci, l'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation d'un spinelle $Fe_2O_3 \cdot Mo_2O_3$ [118]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions suivantes :

- La réaction de réduction de l'oxygène :



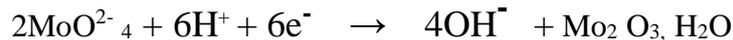
- Un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de l'acier :



Donc :



Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. En présence d'inhibiteur (Mo_2O_3 ou MoO_2), le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydoréduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde selon la réaction [118,119] :



En revanche, la compétition entre l'adsorption de l'espèce agressive (Cl^{-}) et les espèces passivantes (MoO_4^{2-}) est un facteur qui n'est pas négligeable sur l'efficacité de l'inhibiteur [118]. En effet le rapport $[\text{Cl}^{-}] / [\text{MoO}_4^{2-}]$ est à minimiser pour obtenir une forte efficacité [119]. Bien évidemment le taux de recouvrement augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Généralement, les films formés par Molybdate sur la surface de l'acier, sont de type oxyde, ils constituent une barrière sur l'acier et par conséquent améliorent la résistance de polarisation [120-122].

b. Dans le milieu 0,01M Na_2SO_4

La figure(III.19) représente les courbes de polarisation de l'acier doux dans 0,01M Na_2SO_4 à différentes concentrations du molybdate de sodium.

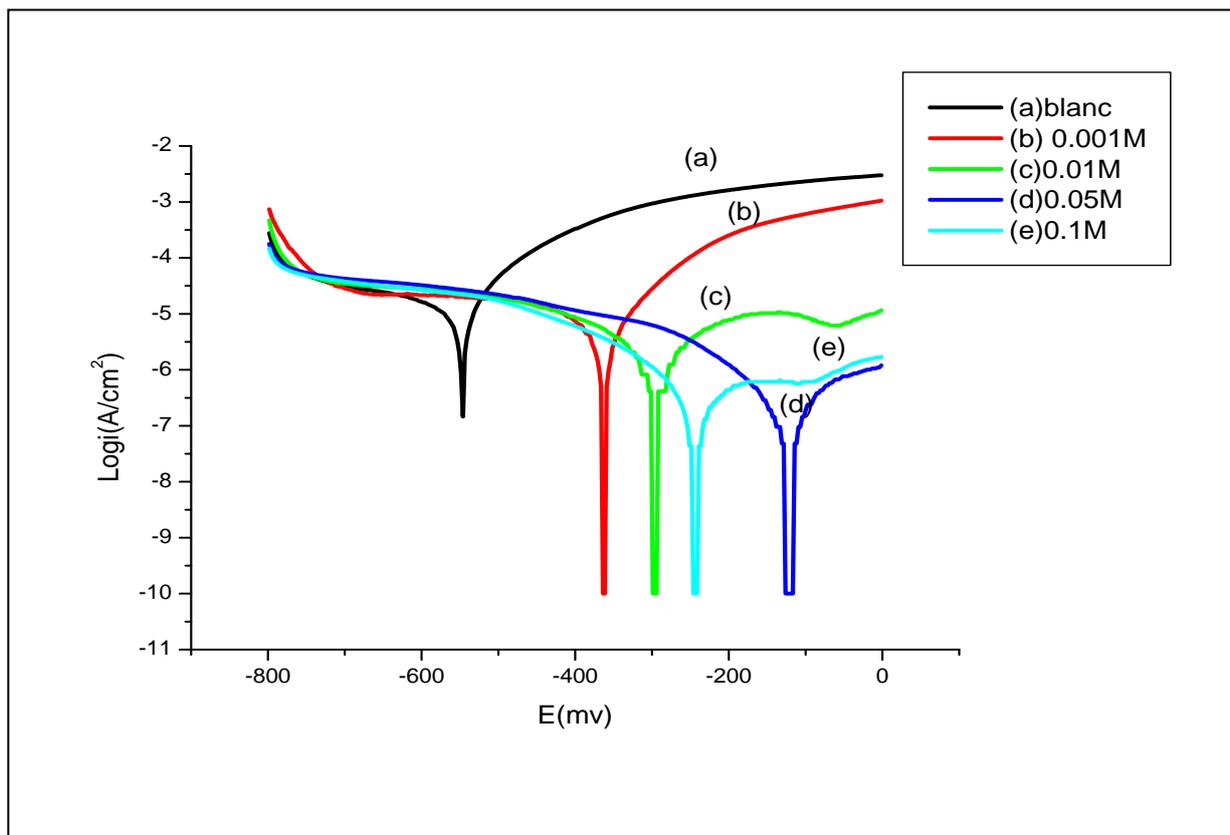


Figure (III.19): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

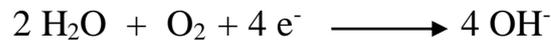
Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (E_i %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.8)

Tableau (III.8): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol / l)	$E_{Corr.}$ (mV / ECS)	R_p ($K\Omega \cdot cm^2$)	$I_{Corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	T_{Corr} ($\mu m / an$)	E_i %
0	-551,4	2,06	14,69	159,2	-
0,001	-366,9	4,45	9,0937	46,43	38,09
0,01	-299,4	15,82	2,66	11,701	81,89
0,05	-125,8	124,58	0,2725	1,981	98,14
0,1	-247,6	85,77	0,3209	4,003	97,81

Nous remarquons que, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur favorise l'augmentation de la résistance de polarisation R_p et la diminution de la densité de courant de corrosion. La meilleure efficacité inhibitrice est de 98,14 % pour une concentration de 0,05mol/l, au-delà de cette concentration, nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation R_p et l'efficacité inhibitrice pour la concentration 0,1mol/l de l'inhibiteur. Les résultats trouvés indiquent clairement que la concentration optimale est de 0,05 mol/l et la valeur de potentiel est déplacée vers des zones plus nobles par rapport à celle de la courbe référence (de -551,4 à -125,8 mV). Ceci montre que l'effet de l'inhibiteur est anodique. Ce résultat est en conformité avec la littérature [123]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions suivantes :

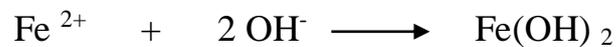
- La réaction de réduction de l'oxygène :



- Un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de l'acier :

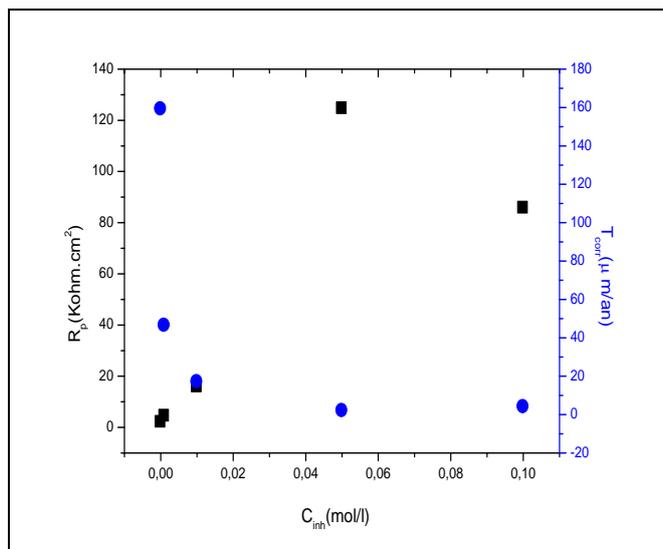


Donc :

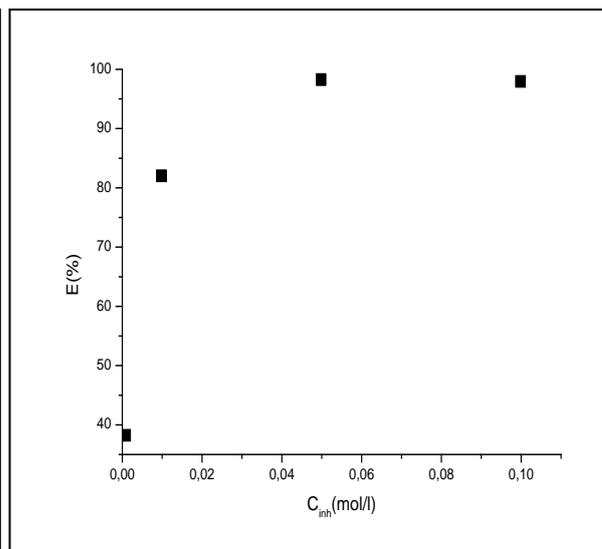


Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. On admet actuellement que le mode d'action des molybdate repose sur une réaction de réduction de ceux-ci, l'oxygène libéré se combine aux ions fer émis avec la formation d'un film d'oxyde de fer de type Fe_2O_3 avec aussi la formation d'un spinelle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3$ [118].

Généralement, les films formés par Molybdate sur la surface de l'acier, sont de type oxyde, ils constituent une barrière sur l'acier et par conséquent améliorent la résistance de polarisation [120-122].



Fig(III.20):Variation de R_p et T_{Corr} en fonction la concentration d'inhibiteur.



Fig(III.21) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

c. Dans le milieu (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄)

La figure(III.22) représente les courbes de polarisation de l'acier doux dans (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄ à différentes concentrations du molybdate de sodium.

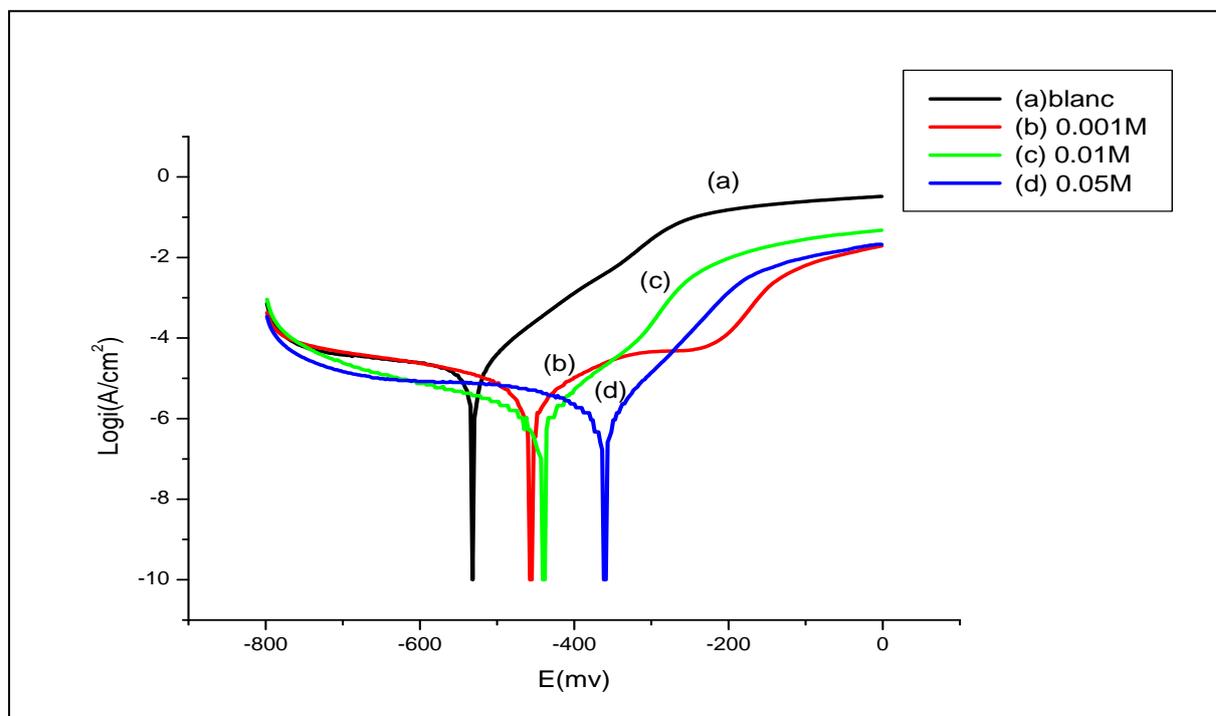


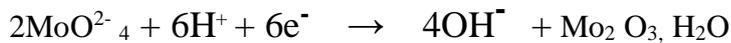
Figure (III.22) : Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (Ei %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.9).

Tableau (III.9): Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

C _{inh} (mol / l)	E _{Corr.} (mV / ECS)	R _p (KΩ.cm ²)	I _{Corr.} (μA/cm ²)	T _{Corr} (μm/an)	Ei %
0	-535,9	1,53	17,0797	199,7	-
0,001	-460	8,86	2,8581	33,59	83,26
0,01	-452	13,83	1,2192	21,93	92,86
0,05	-365,4	15,10	1,0025	14,99	94,13

A partir des résultats représentés dans le tableau (III.9), nous observons qu'en absence d'inhibiteur la densité de courant est de 17,0797μA/cm² mais pour la concentration 0,05mol/l d'inhibiteur, la densité de courant a été fortement diminuée (I_{Corr} =1,0025 μA/cm²), tandis que la résistance de polarisation est maximale (15100 Ohm.cm²) avec un maximum d'efficacité de 94,13%. En plus nous pouvons voir que la valeur de potentiel est déplacée vers des valeurs plus nobles (de -535,9 à -365,4 mV). Quand l'acier est immergé dans la solution, la dissolution anodique de l'acier et les réactions cathodiques de réduction de l'oxygène prennent place [124]. La déposition de MoO₄²⁻ se fait suivant les réactions suivantes :



Ou

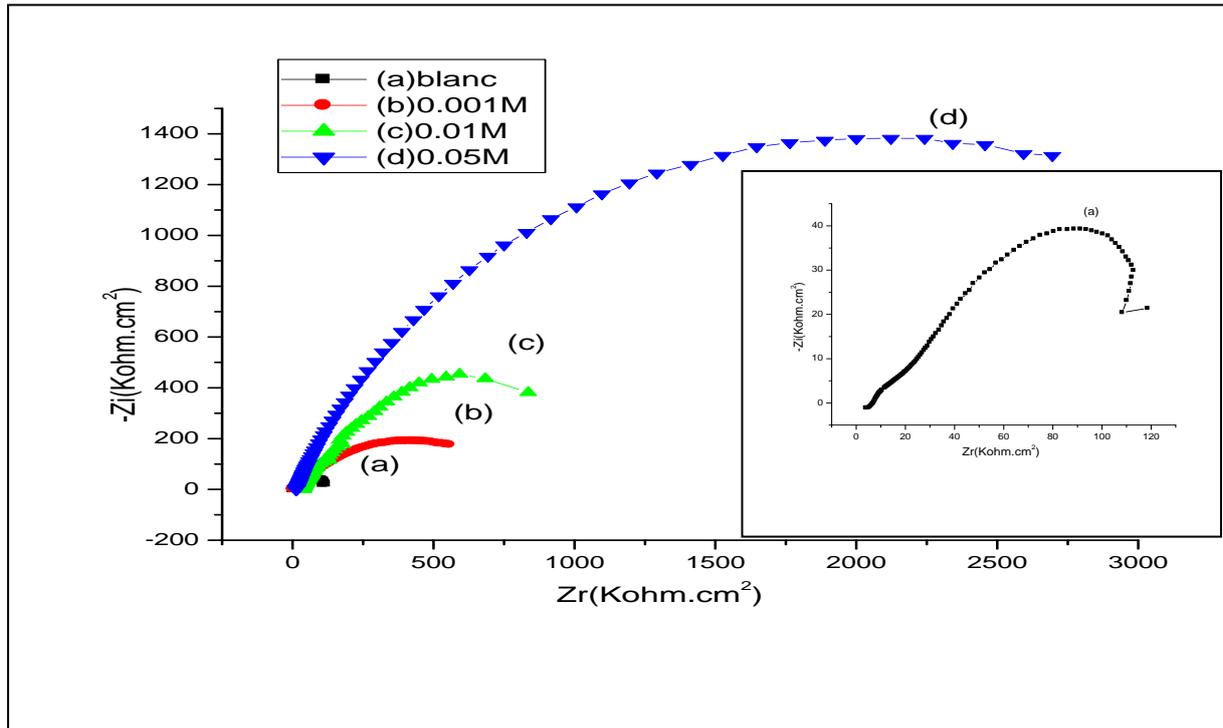


Généralement, les films formés par Molybdate sur la surface de l'acier, sont de type oxyde, ils constituent une barrière sur l'acier et par conséquent améliorent la résistance de polarisation [120-122].

III.2.1. 2. Diagrammes d'impédance électrochimiques

a. Dans le milieu 0,6M NaCl

La figure (III.23) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu 0,6M NaCl à différentes concentrations de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.



Figure(III.23): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

Pour les différentes concentrations comprises entre 0,001M et 0,05M en inhibiteur, nous avons obtenu une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels ; ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [125]. Le système électrochimique [acier / (NaCl+ Molybdate de sodium)] est caractérisé par la capacité CPE ; ceci est vérifié sur le diagramme de Bode (Figure (III.24-a)).

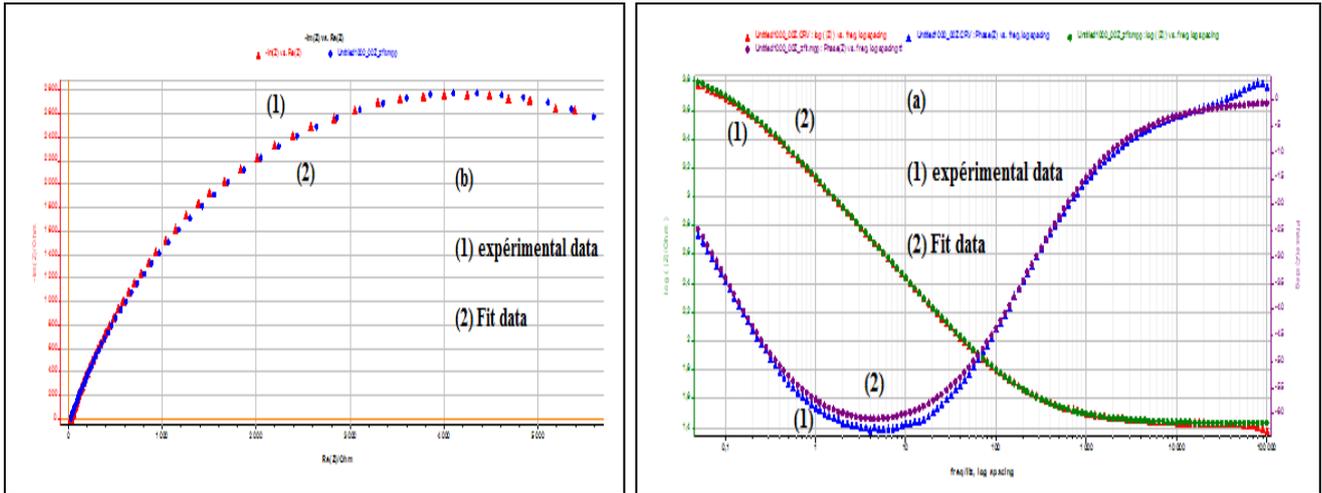
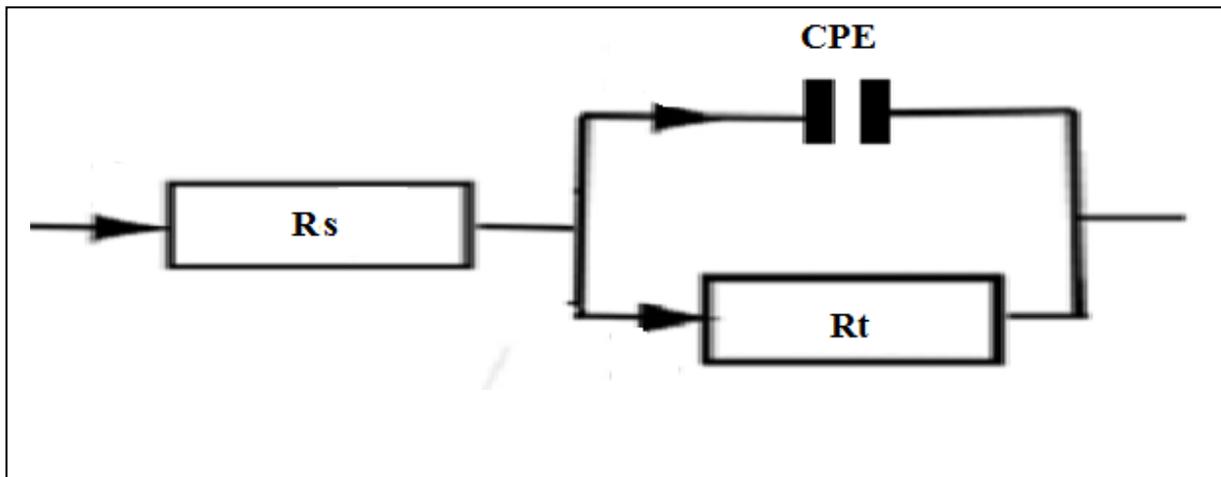


Figure (III.24) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist.

Les données d'impédance pourraient être expliquées en utilisant le circuit équivalent [126]. Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.25).



Figure(III.25):Circuit équivalent à l'interface électrochimique:[acier / (NaCl+ Molybdate de sodium)].

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [34,38], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t).

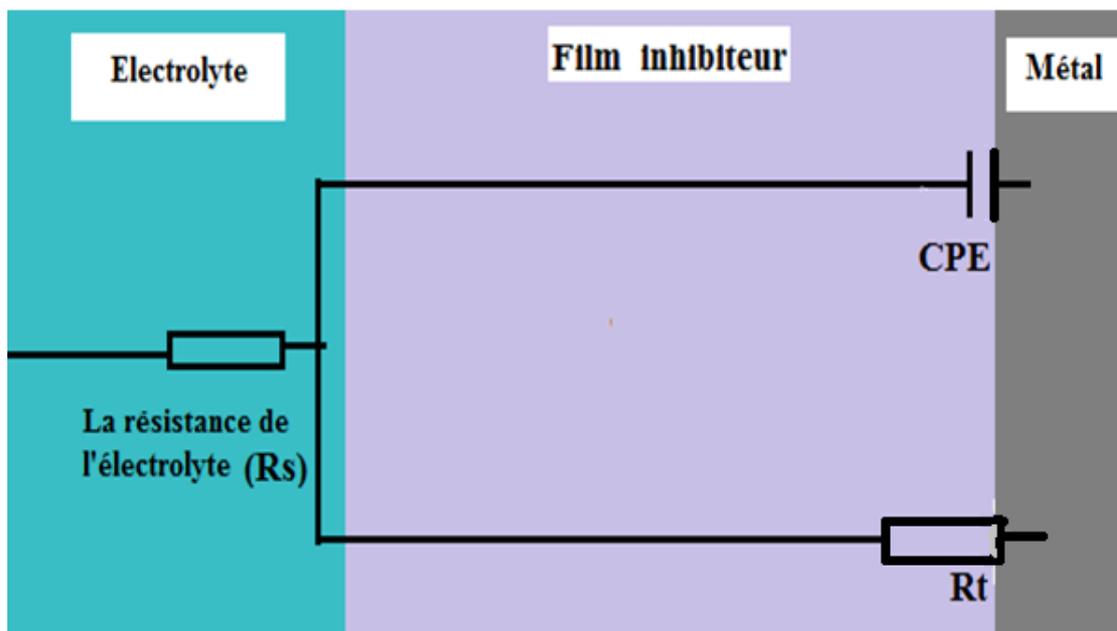


Figure (III. 26): La relation entre le circuit équivalent et le mécanisme d'action de l'inhibiteur (Molybdate de sodium).

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (EI%) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.10).

Tableau (III.10): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

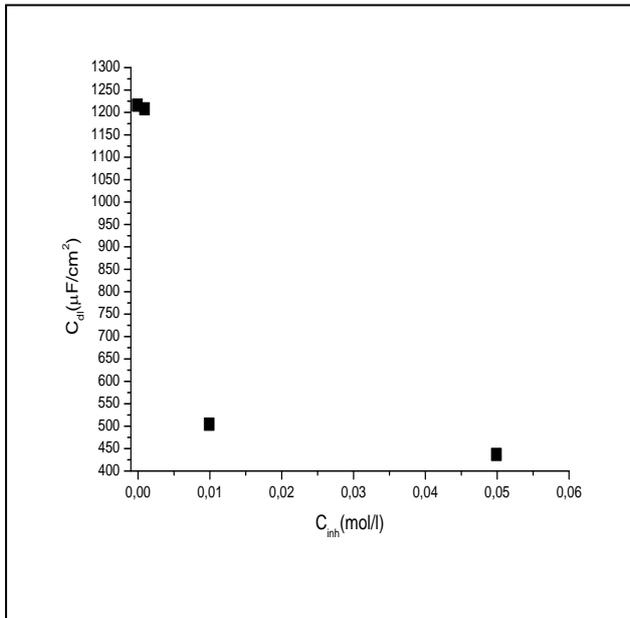
C_{inh} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F / cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI (%)
0	3,886	108,251	1214	0,00260961	0,6229	0,000554	-
0,001	1,42	560	1206	0,0014599215	0,5132	0,002541	80,66
0,01	2,674	975	502,5	0,000609036	0,7305	0,0003206	88,89
0,05	4,533	2683	434,9	0,000417869	0,7411	0,0001178	95,96

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

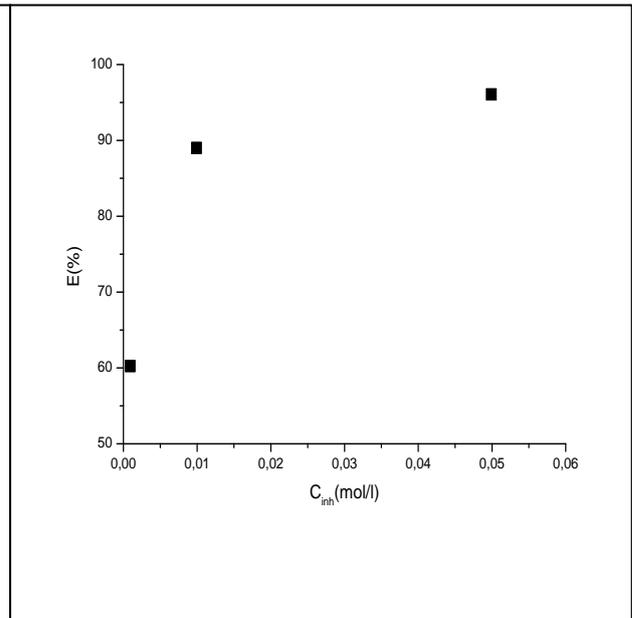
- Les valeurs de Q sont plus faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur. Ce résultat suggère que les valeurs de Q sont essentiellement influencées par la concentration de Molybdate de sodium. L'augmentation du coefficient n avec la concentration de l'inhibiteur reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui est le résultat de la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.
- La résistance de transfert de charge R_t augmente avec l'addition d'inhibiteur (Molybdate de sodium) jusqu'à la concentration 0,05mol/l, où on atteint une valeur maximale de la $R_t = 2683\Omega.cm^2$ à laquelle correspond la meilleur efficacité (EI=95,96%). L'augmentation de la résistance de transfert R_t est due à la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.
- La capacité du film formé diminue avec l'addition d'inhibiteur (Molybdate de sodium) jusqu'à la concentration 0,05mol/l en inhibiteur. Ce résultat montre ainsi l'effet d'inhibiteur important de Molybdate de sodium. En effet, l'épaisseur du dépôt augmente et la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue selon l'expression de la capacité présentée dans le modèle d'Helmholtz par [127] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S$$

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



Figure(III.27): Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur



Figure(III.28):Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

b. Dans le milieu 0,01M Na₂SO₄

La figure (III.29) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu 0,01M Na₂SO₄ à différentes concentrations de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.

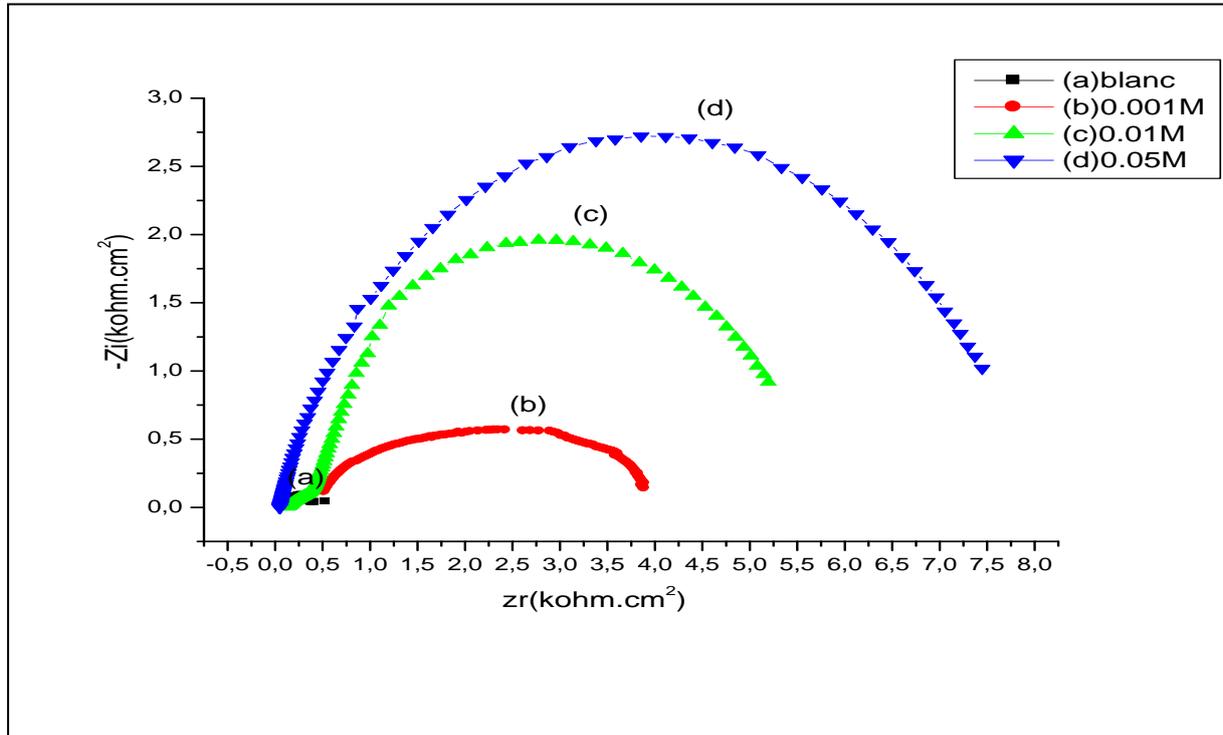


Figure (III.29): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenus après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

Pour les échantillons immergés dans la solution 0,01M Na₂SO₄ sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations, un comportement analogue à celui obtenu pour 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations et le même circuit équivalent a été aussi utilisé. Pour les différentes concentrations comprises entre 0,001M et 0,05M en inhibiteur les graphes des diagrammes d'impédance sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [128-130]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure (III.30-a)).

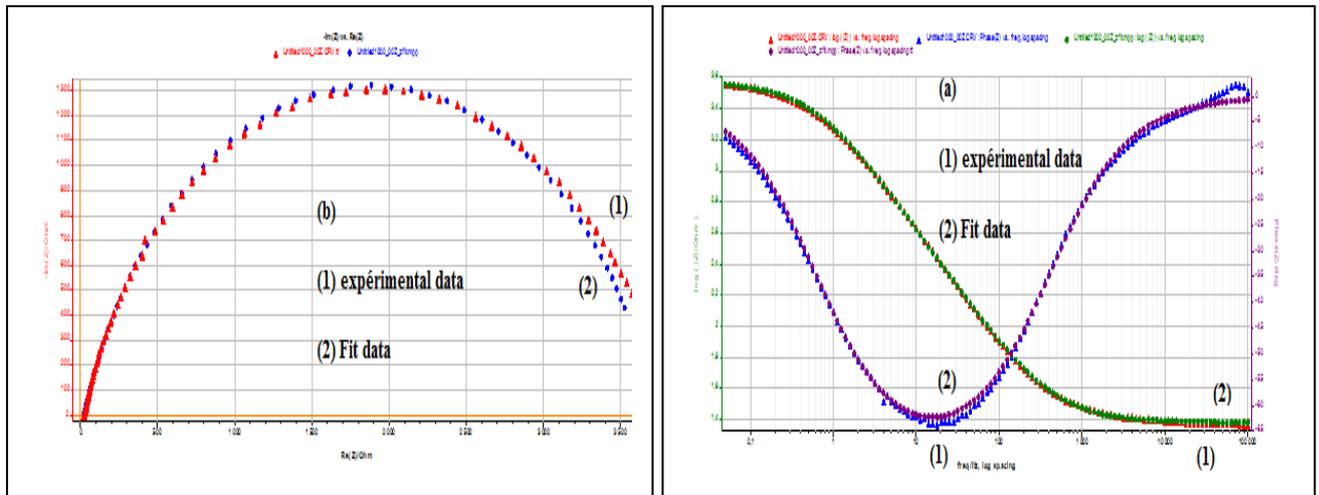
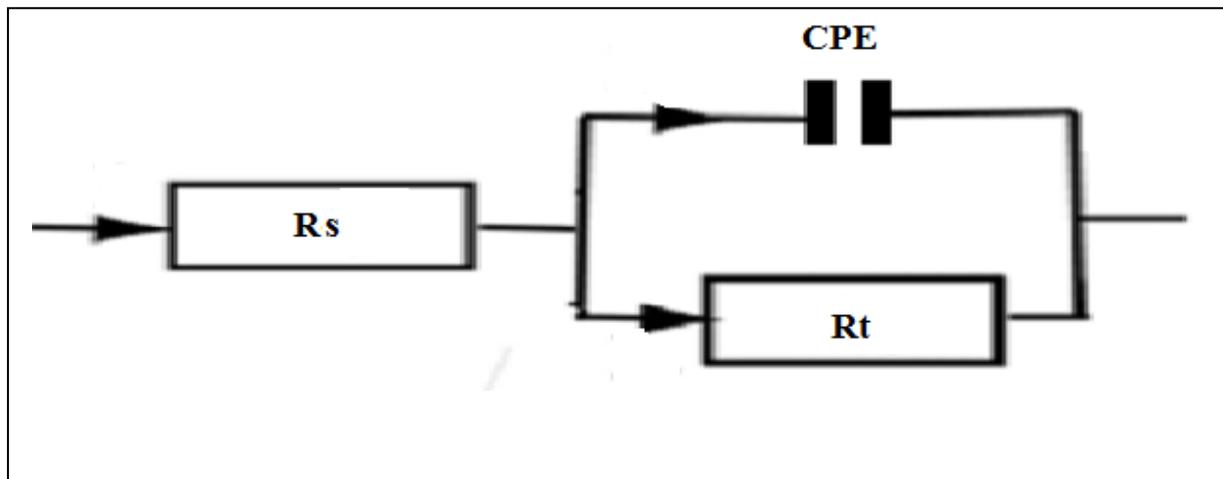


Figure (III.30) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,01M Na₂SO₄ + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.31) :



Figure(III.31): Circuit équivalent à l'interface électrochimique: [acier / (Na₂SO₄+ Molybdate de sodium)]

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [99,100], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t). Le circuit électrique équivalent est constitué un élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient n . Le coefficient n peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant

des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse,... [101,102]

$$Q = \frac{(C_{dl} \times R_t)^n}{R_t} \quad \text{Où}$$

Q est un facteur de proportionnalité (constante réelle) et C_{dl} la capacité de double couche. Le coefficient n a quant à lui une signification de déphasage; il est compris entre 0 et 1 et représente en quelques sortes une mesure des inhomogénéités de surface, comme cela a été précédemment décrit. Les valeurs de Q et n, mais également celles de R_s et R_t , sont déterminées par ajustement, à l'aide du logiciel, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent.

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (EI %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.11).

Tableau (III.11): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

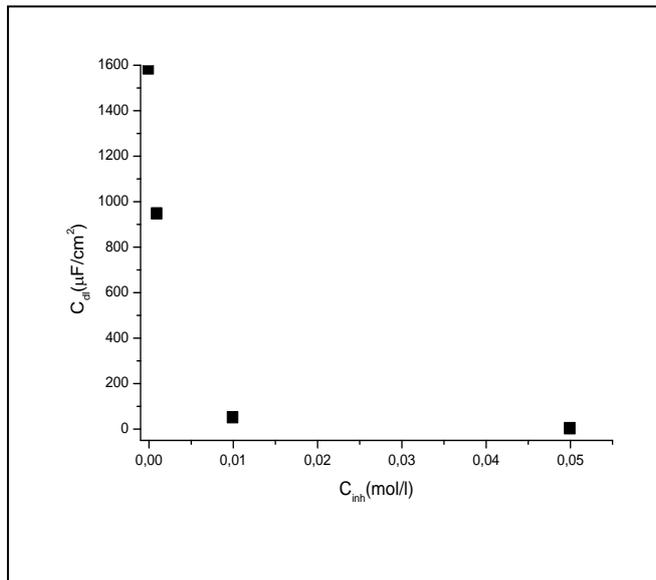
C_{inh} (mol / l)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} / \text{Cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI%
0	318,41	1582,2	0,001790506	0,8196	0,002068	-
0,001	3370	945	0,000632881	0,6539	0,0001022	90,55
0,01	5238	48	7,63738E-05	0,6636	0,00015	93,92
0,05	7399	0,034	2,01326E-07	0,7854	0,00005	95,69

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

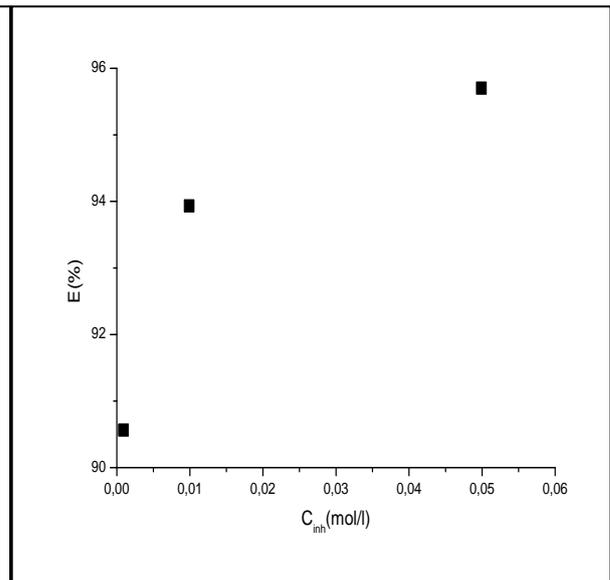
- La résistance de transfert de charge R_t augmente avec l'addition d'inhibiteur jusqu'à la concentration 0,05mol/l, où on atteint une valeur maximale de la $R_t=7399\Omega \cdot \text{cm}^2$ à laquelle correspond la meilleur efficacité (EI=95,69%) et la plus faible capacité de la double couche

($C_{dl}=0,034\mu\text{F}/\text{cm}^2$). L'augmentation de la résistance de transfert R_t est due à la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.

- La diminution de Q peut être liée à la diminution de la constante diélectrique et / ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [103-105]. En d'autres termes, en présence d'inhibiteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde de surface diminue et en changeant la couche d'oxyde, l'influence du procédé d'électrode sur la cinétique, ainsi, la valeur de Q diminue [106, 107,104]. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.



Fig(III.32):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur



Fig(III.33) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

c. Dans le milieu (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M Na Cl)

La figure (III.34) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M NaCl) à différentes concentrations de l'inhibiteur (Molybdate de sodium) après 20heurs d'immersion à température ambiante.

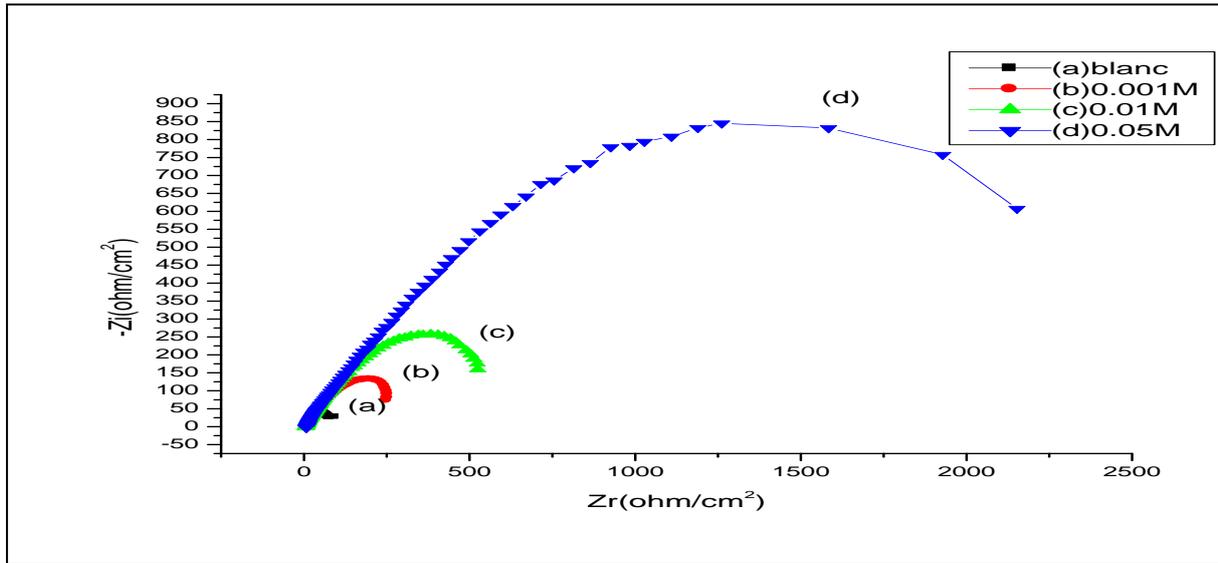


Figure (III.34) : Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

Pour les échantillons immergés dans la solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations, un comportement analogue à celui obtenu pour 0,6M NaCl et 0,01M Na₂SO₄ sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations. Pour les différentes concentrations comprises entre 0,001M et 0,05M en inhibiteur ne sont pas des demi-cercles parfaits, En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure (III.35-a)).

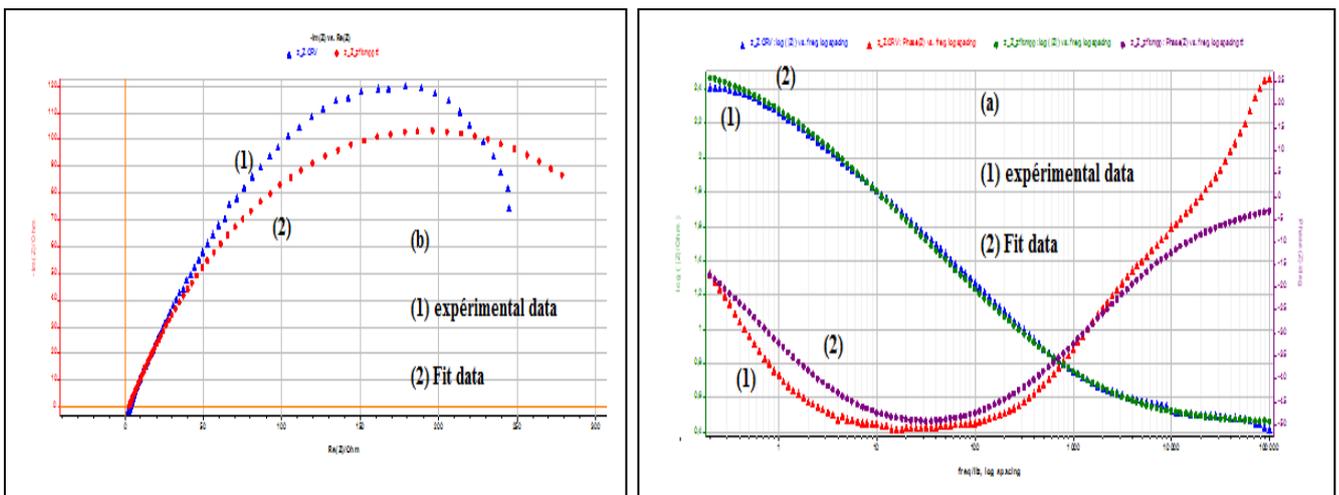


Figure (III.35) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution ((0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) + Molybdate de sodium). (a) Diagramme de Bode et

(b) Diagramme de Nyquist

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système électrochimique [acier / ((0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) + Molybdate de sodium)] est présenté sur la figure (III.36).

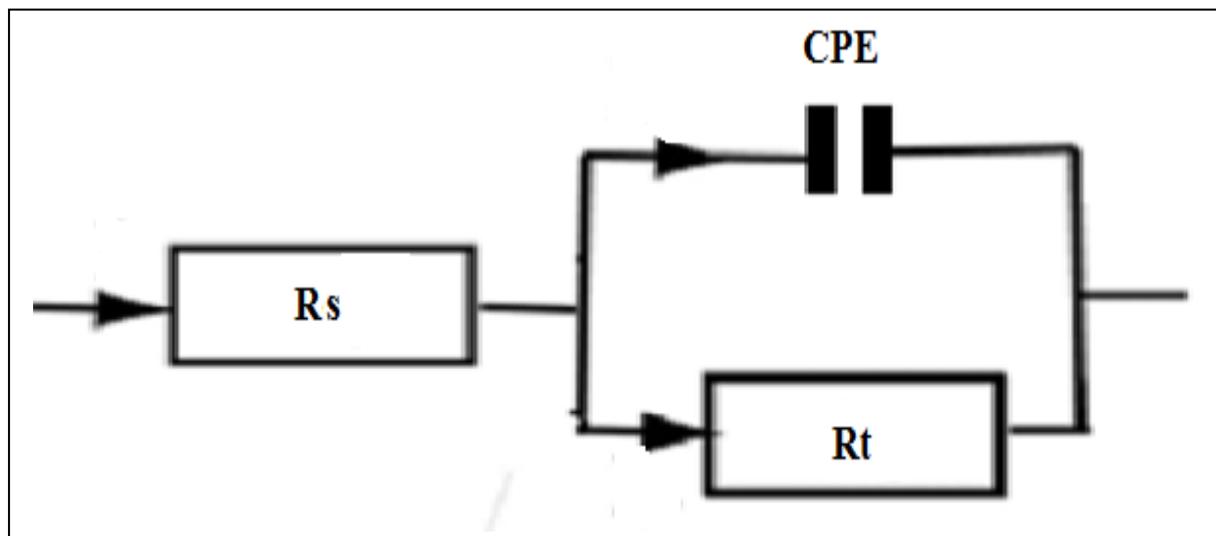


Figure (III.36): Circuit équivalent à l'interface électrochimique:

[Acier / ((0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) + Molybdate de sodium)]

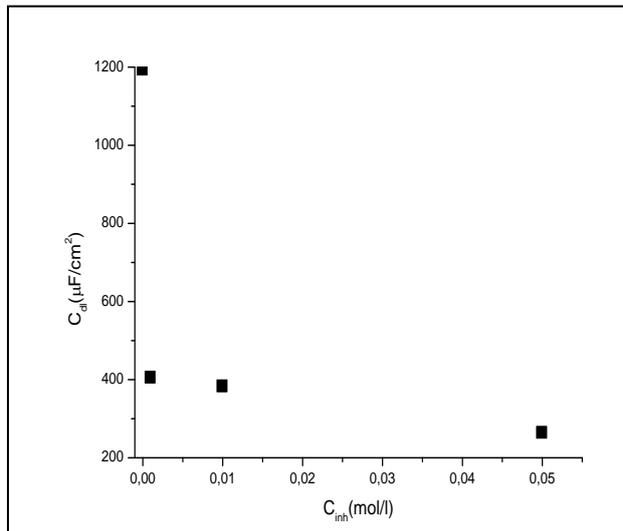
Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [34,38], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t).

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (EI %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.12).

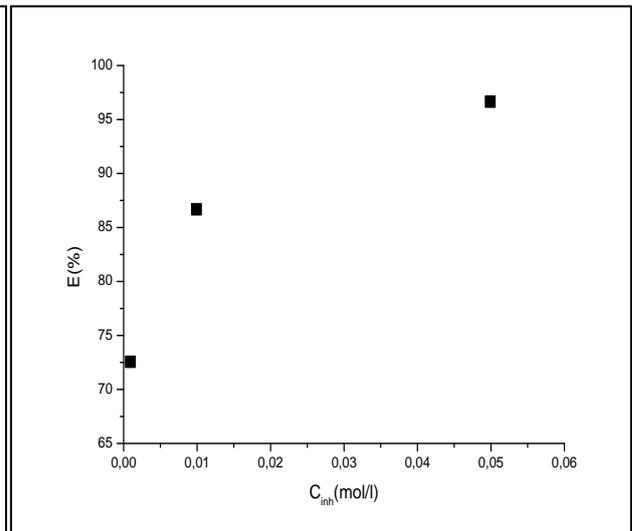
Tableau (III.12): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Molybdate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI (%)
0	4,015	74,762	1192,7	0,002732143	0,6571	0,0006544	-
0,001	13,313	248,897	895,66607	0,001644891	0,595	0,00202	69,96
0,01	4,853	525	382,1	0,00068889	0,6331	0,002539	85,75
0,05	3,544	2186,03	263	0,000311816	0,6924	0,001189	96,58

- A partir des résultats présentés sur le tableau (III.12), nous remarquons que la résistance de transfert R_t augmente en présence d'inhibiteur notamment pour la concentration 0,05M. R_t est atteinte une valeur maximale ($2153\Omega.cm^2$) et la meilleure efficacité inhibitrice $EI=96,58\%$. Les valeurs de Q sont plus faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur. Ce résultat suggère que les valeurs de Q sont essentiellement influencées par la concentration de Molybdate de sodium. L'augmentation du coefficient n avec la concentration de l'inhibiteur reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui est le résultat de la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.



Fig(III.37):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur



Fig(III.38) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

III.2.2. Etude structurale

. La morphologie

La figure (III.39) représente la morphologie de la surface de l'acier doux immergé dans les milieux corrosifs : (0,01M) Na_2SO_4 et (0,6M) NaCl pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Molybdate de sodium).

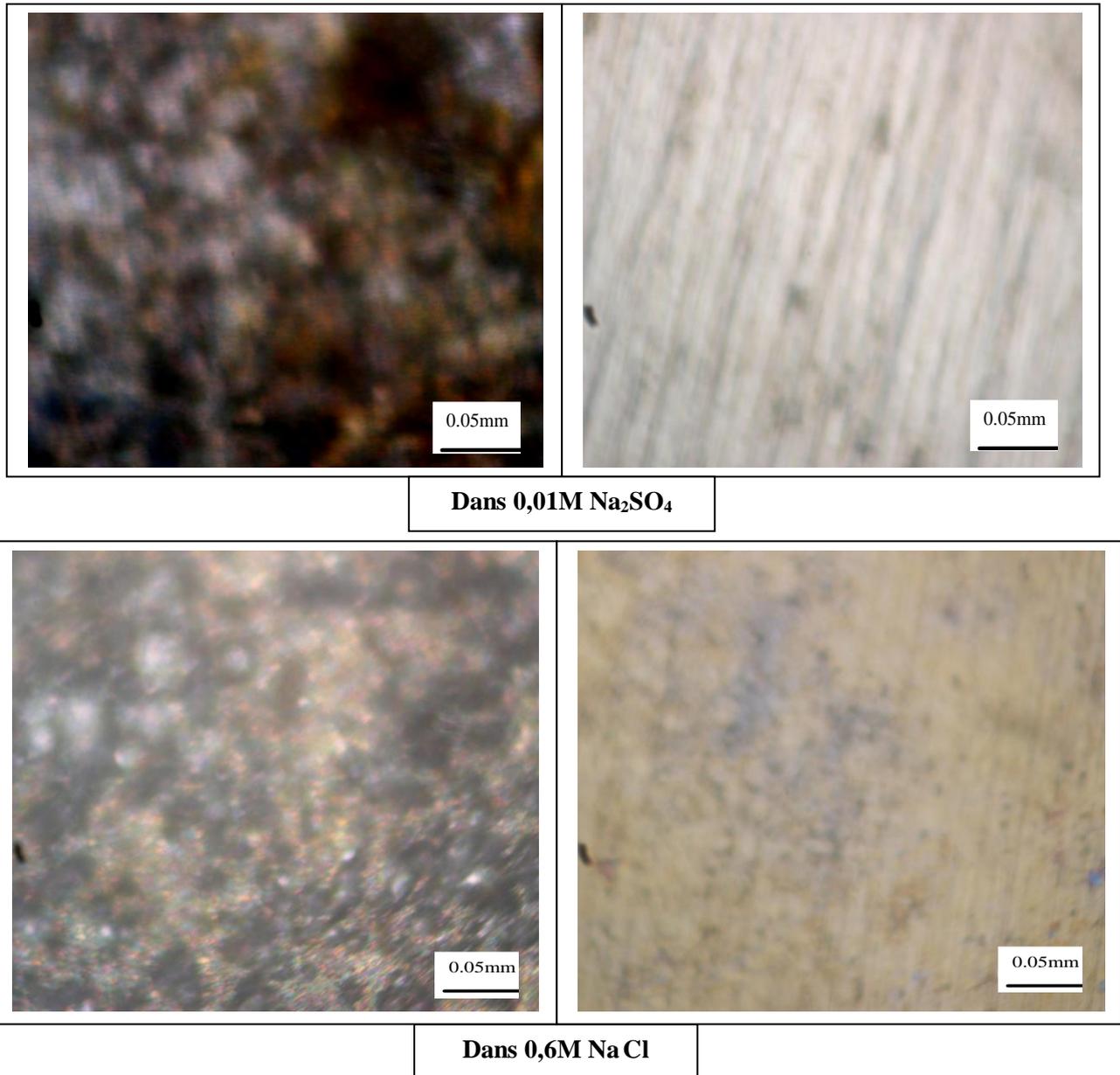


Figure (III.39) : Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans les milieux : 0,01M Na_2SO_4 et 0,6M NaCl pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Molybdate de sodium).

D'après la figure (III.39) nous remarquons que les produits de corrosions apparaissent sur la surface de l'acier pour les états (a). Par contre, pour les états (b), nous remarquons que l'attaque est moins agressive par rapport à celle sans inhibiteur notamment l'état (b) dans le milieu 0,01M Na_2SO_4 avec Molybdate de sodium, cela est dû à la formation du film inhibiteur qui se forme sur la surface de l'acier.

Malgré que le Molybdate de sodium est un inhibiteur de corrosion de l'acier doux et moins toxique que le Dichromate de sodium ; nous avons étudié un inhibiteur de corrosion de l'acier doux non toxique qui est le Benzoate de sodium

III.3. Etude de l'effet de l'inhibiteur : Benzoate de sodium

Les études actuelles concernant l'inhibition de la corrosion tendent à trouver des molécules qui ont des propriétés anticorrosives et non toxique, pour cela, l'utilisation des composés organiques a été le but de plusieurs chercheurs. Le benzoate de sodium possède les avantages à être bon inhibiteur à cause de son usage non dangereux et sa solubilité dans l'eau. Il est considéré comme conservateur alimentaire, autorisé sous condition et référencé en Europe sous le code E211. Le benzoate de sodium est un inhibiteur de corrosion plus utilisés pour le fer [31].

III.3. 1. La méthode de la masse perdue

Les mesures de pertes en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les échantillons sont immergés dans Na_2SO_4 0,01M, sans et avec addition de Benzoate de sodium à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 15 jours d'immersion, à une température ambiante. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\text{EI \%} = \frac{V_o - V_{\text{inh}}}{V_o} \times 100$$

Où V_o et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur. La vitesse de corrosion calculée à partir de la formule :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où V_{corr} : Vitesse de corrosion en ($\text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{j}$)

S : surface soumise au test en (cm^2).

t : temps de l'expérience en (j).

Δm : différence de masse en (mg).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Où m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion

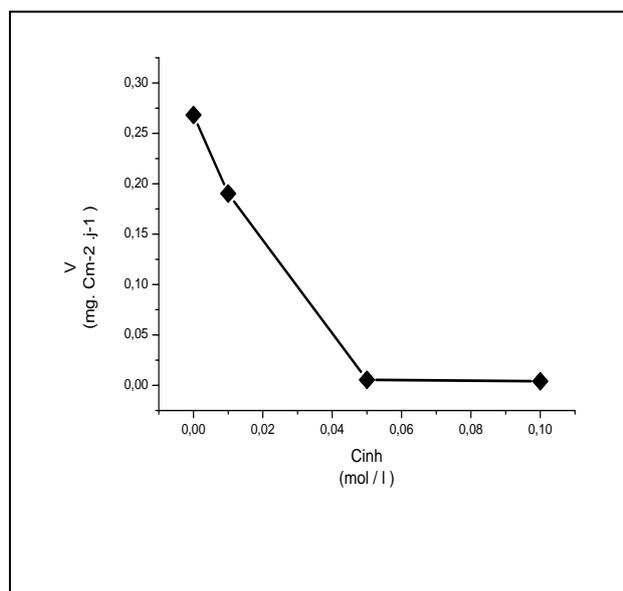
m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion

L'efficacité inhibitrice (EI%) et la vitesse de corrosion (V_{Corr}) pour différentes concentrations de Benzoate de sodium sont reportés dans le tableau (III.13) :

Tableau(III.13). Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition de Benzoate de sodium

C_{inh} (mol / l)	V_{Corr} (mg. $\text{Cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)	EI %
Blanc	0,2682	—
0,01	0,1903	29,04
0,05	0,0055	97,94
0,1	0,004	98,5

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur est illustrée à la figure(III.40), et la variation de l'efficacité inhibitrice (EI%) de ces composés avec leurs concentrations est reportée sur la figure(III.41).



Figure(III.40) : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur

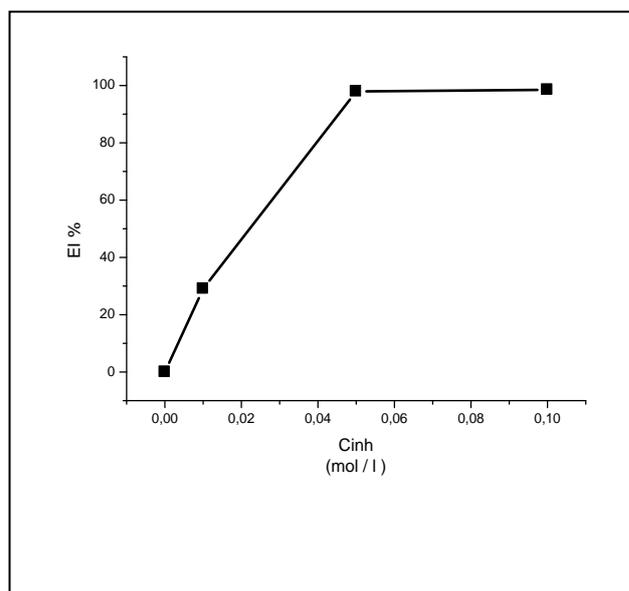


Figure (III.41) : Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Nous remarquons que, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration de l'inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 98,5 % à 0,1M.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui en accord avec la littérature [131 ,132]

III.3.2.Méthodes électrochimiques

III.3. 2.1. Les courbes de polarisation

a. Dans le milieu 0,6M NaCl

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur de Benzoate de sodium à différentes concentrations, en milieu 0,6M NaCl sont représentées sur la figure (III.42).

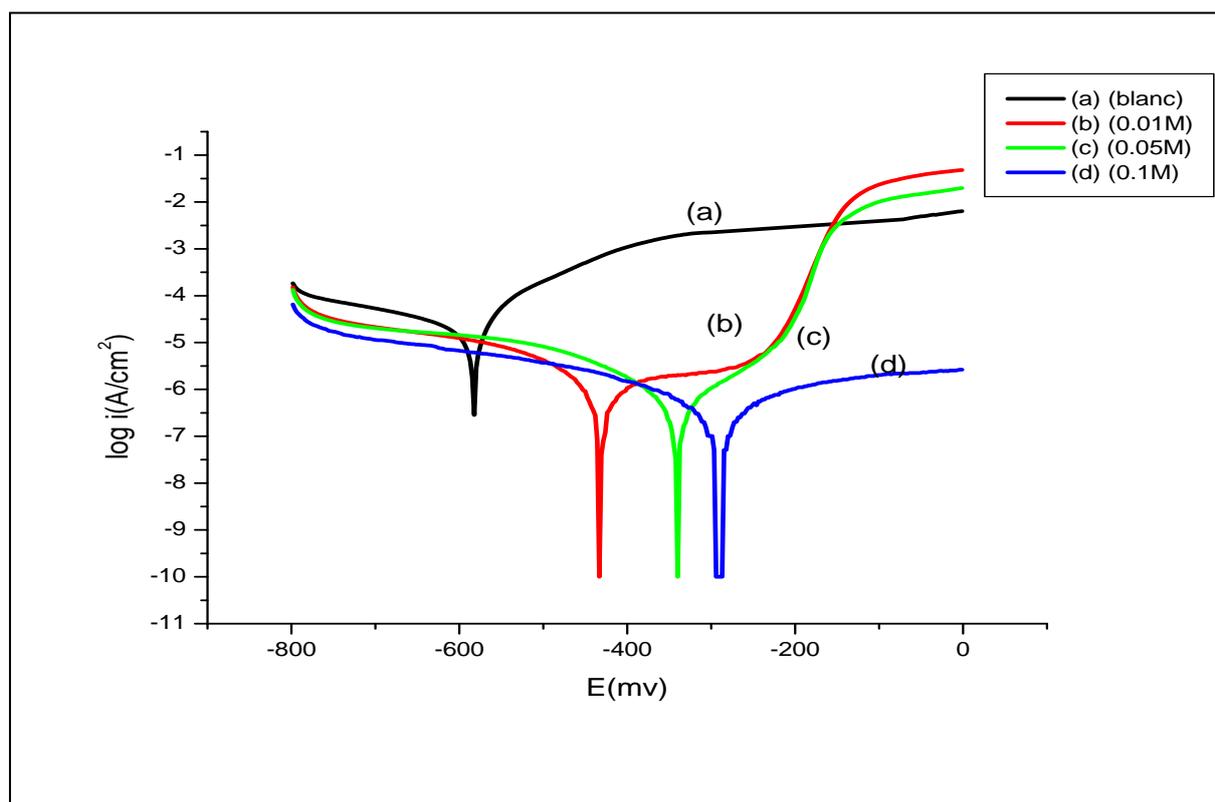


Figure (III.42): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

L'efficacité inhibitrice ($E_i\%$) pour différentes concentrations de Benzoate de sodium est reportée dans le tableau (III.14).

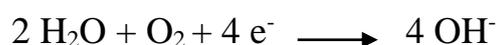
Tableau (III.14): Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans 0,6 M NaCl en absence et en présence du benzoate de sodium à différentes concentrations

C_{inh} (mol / l)	E_{corr} (mV / ECS)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	T_{Corr} ($\mu m/an$)	$E_i \%$
0	-587,5	1,19	16,1174	195,9	-
0,01	-435,3	26,06	01,2635	14,77	92,16
0,05	-344,4	39,36	0,4145	4,848	97,42
0,1	-294,3	93,59	0,327	3.902	97,97

D'après le tableau (III.14) nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La résistance de polarisation R_p augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale de $93,59k\Omega.cm^2$ à $0,1$ mol /l.
- Le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant i_{corr} diminue. Ce met en évidence le caractère anodique de l'inhibiteur utilisé (Benzoate de sodium).
- L'efficacité inhibitrice E_i augmente avec la concentration de Benzoate de sodium et atteint une valeur maximale de $97,97\%$ pour une concentration de $0,1$ mol /l. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui est en accord avec la littérature [131,132]. En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions suivantes :

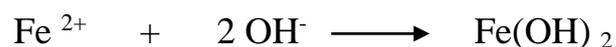
- La réaction de réduction de l'oxygène :



- Un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de l'acier :



Donc :



Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action inhibitrice des groupements carboxylates (R-COO^-) [133,134]. Il est probable qu'ils forment un chélate avec les cations métalliques de la couche d'oxydes : ce film n'étant pas homogène, les porosités sont comblées par le Benzoate grâce à des liaisons covalentes. (Figure III.43).

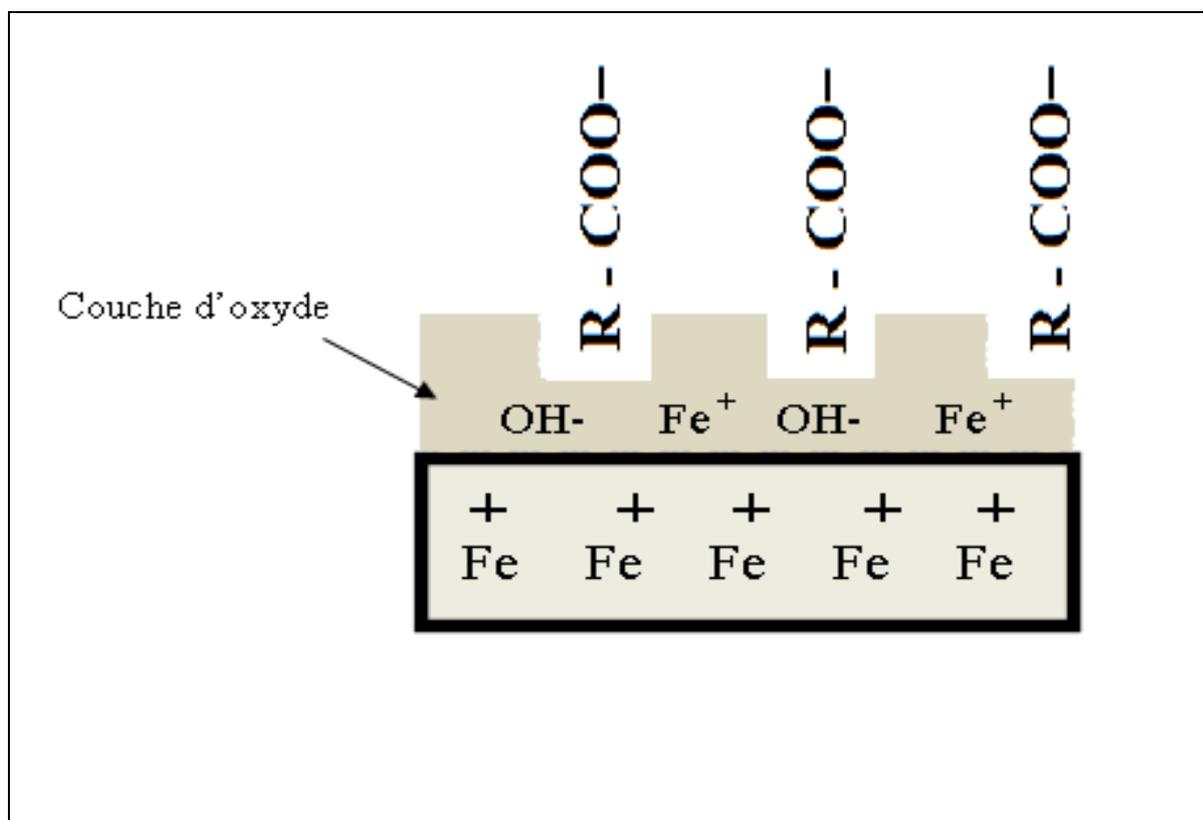


Figure (III.43) : Schéma des interactions Benzoate / Film d'oxydes

b. Dans le milieu 0,01M Na_2SO_4

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur de Benzoate de sodium à différentes concentrations, en milieu 0,01M Na_2SO_4 sont représentées sur la figure (III.44)

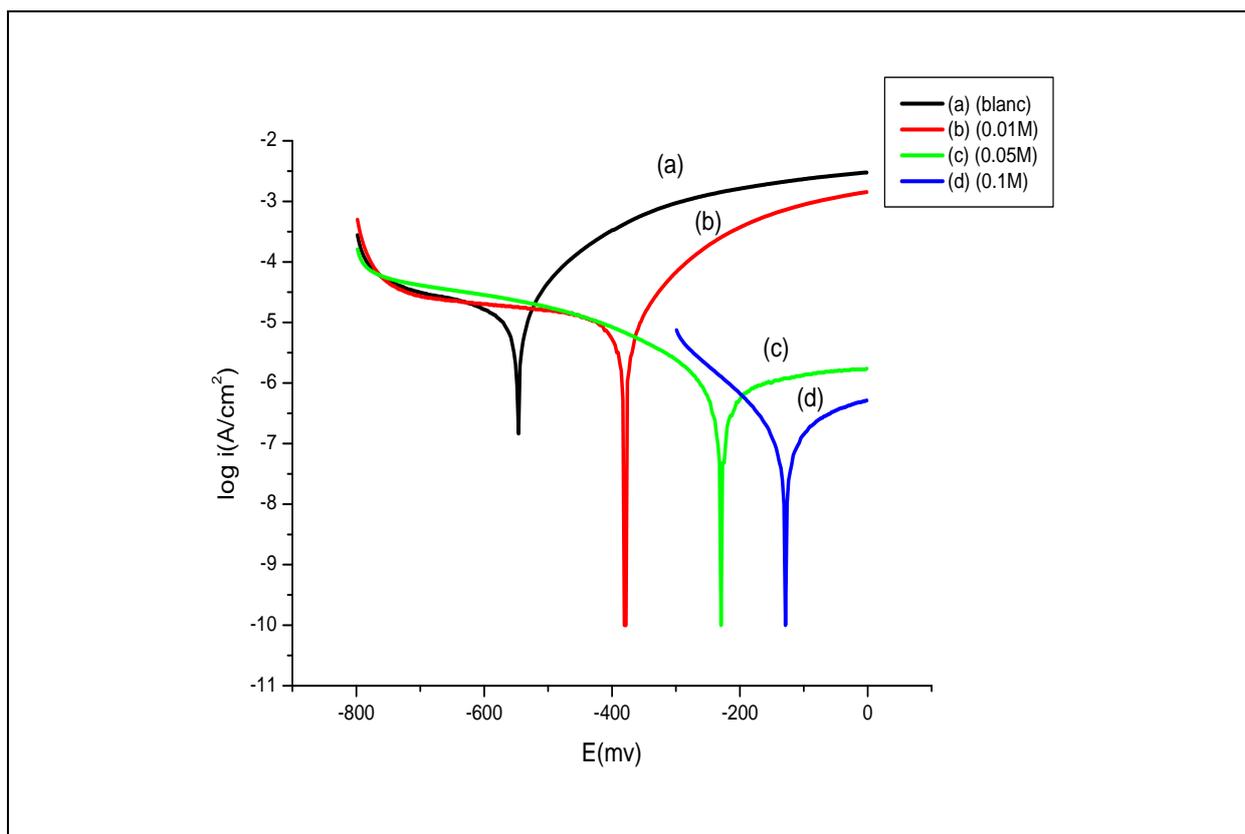


Figure (III.44): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ à différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de Benzoate de sodium sont reportés dans le tableau (III.15) :

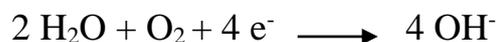
Tableau(III.15): Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition de l'inhibiteur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

C_{inh} (mol / l)	E_{corr} (mV / ECS)	R_p ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	T_{Corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	Ei %
Blanc	-551,4	2,06	14,69	159,2	-
0,01	-383,9	3,34	11,63	82,98	20,83
0,05	-232,3	45,91	1,1072	7,570	92,46
0,1	-131,6	182,54	0,2174	2,383	98,52

On remarque que :

- La résistance de polarisation R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de $182,54\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ à $0,1\text{mol/l}$.
- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) déplace vers des potentiels plus positifs. Ce résultat met en évidence le caractère anodique de l'inhibiteur utilisé.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ et atteint une valeur maximale de $98,52\%$ pour une concentration de $0,1\text{ mol / l}$.
- L'ajoute de l'inhibiteur de Benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) en solution Na_2SO_4 $0,01\text{M}$ entraîne une diminution des densités de courant comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. Généralement, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions suivantes :

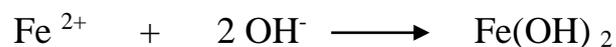
- La réaction de réduction de l'oxygène :



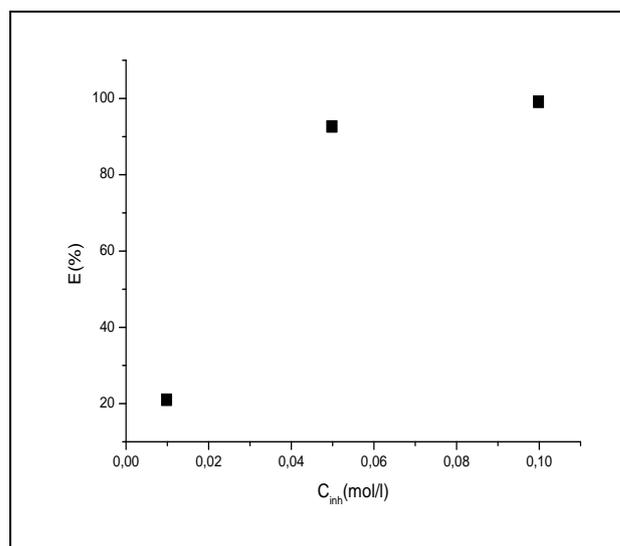
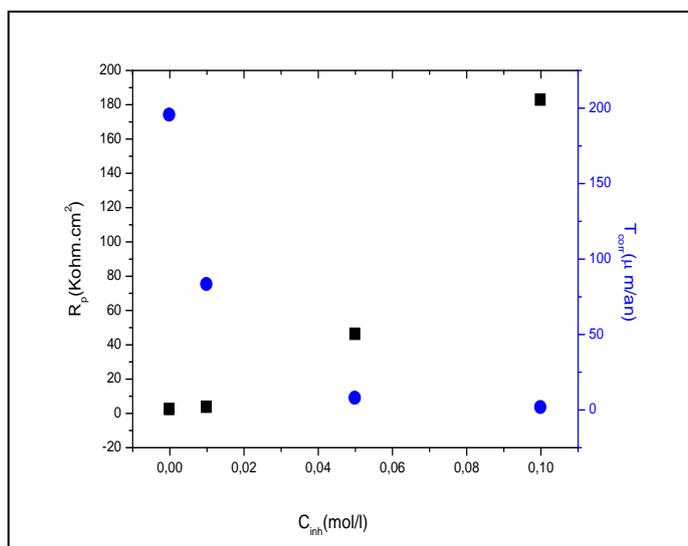
- Un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de l'acier :



Donc :



Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action inhibitrice des groupements carboxylates (R-COO^-) [133,134]. Il est probable qu'ils forment un chélate avec les cations métalliques de la couche d'oxydes : ce film n'étant pas homogène, les porosités sont comblées par le Benzoate grâce à des liaisons covalentes. (Figure III. 43). En effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui en accord avec la littérature [131,132].



Fig(III.45): Variation de R_p et T_{Corr} en fonction de la concentration d'inhibiteur.

Fig(III.46) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

c. Dans le milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl)

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur C₆H₅COONa à différentes concentrations, en milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl) sont représentées sur la figure (III.46).

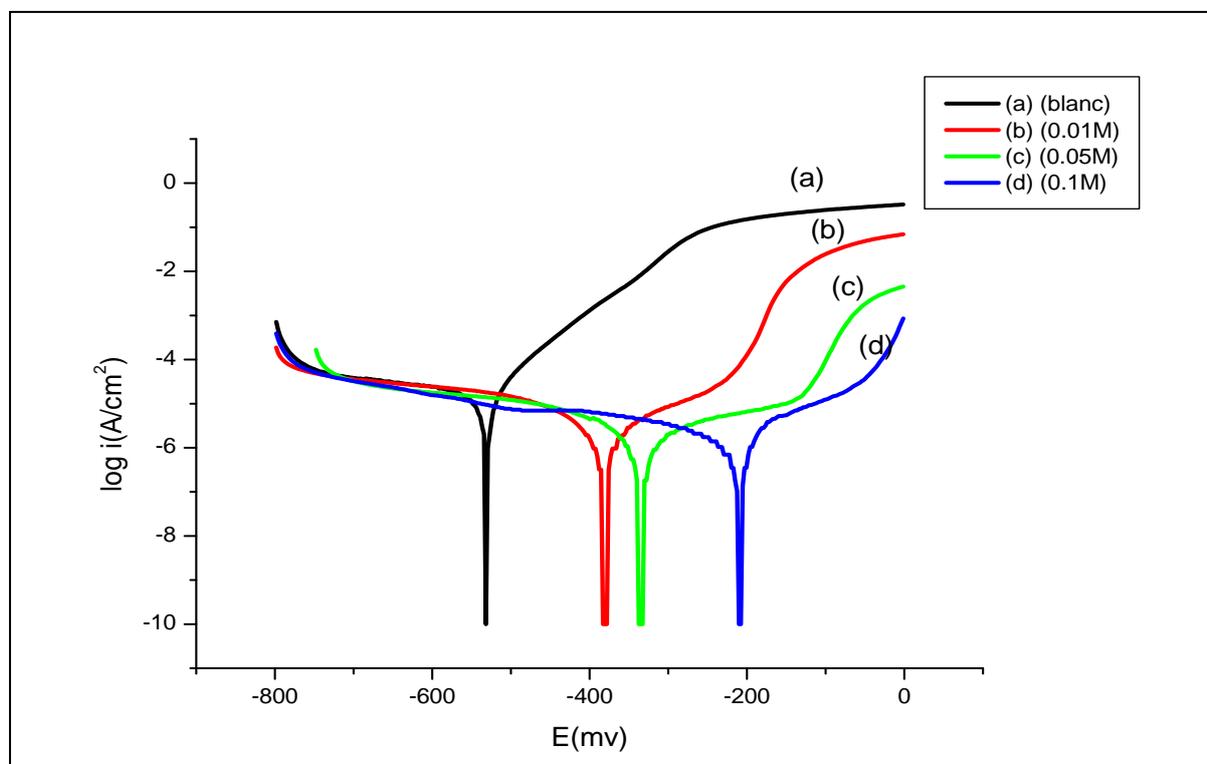


Figure (III.47): Courbes de polarisation de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

L'efficacité inhibitrice ($E_i\%$) pour différentes concentrations de C_6H_5COONa est reportée dans le tableau (III.16).

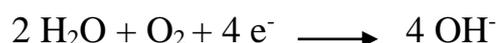
Tableau (III.16): Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6M NaCl + 0,01M Na_2SO_4) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations.

C_{inh} (mol / l)	$E_{Corr.}$ (mV / ECS)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	$I_{Corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	T_{Corr} ($\mu m/an$)	EI %
0	-535,9	1,53	17,0797	199,7	-
0,01	-380,6	11,5	2,2363	26,115	86,90
0,05	-335	17,58	1,98	23,23	88,40
0,1	-210,2	19,61	0,9477	10,74	94,45

D'après le tableau (III.16) nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que Benzoate de sodium est efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 0,1M, qui est de 94,45 %.
- La résistance de polarisation R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de $19,61K\Omega.cm^2$ à 0,1mol/l.
- La densité de courant diminue, tandis que potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives en présence d'inhibiteur (Benzoate de sodium). Ceci montre que l'effet de l'inhibiteur est anodique. Les résultats électrochimiques révèlent que le Benzoate de sodium agit essentiellement sur la réaction anodique. Généralement, les réactions anodique et cathodique d'acier doux dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon les réactions suivantes :

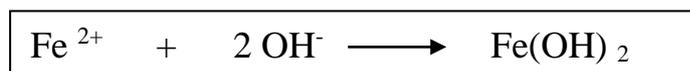
- La réaction de réduction de l'oxygène :



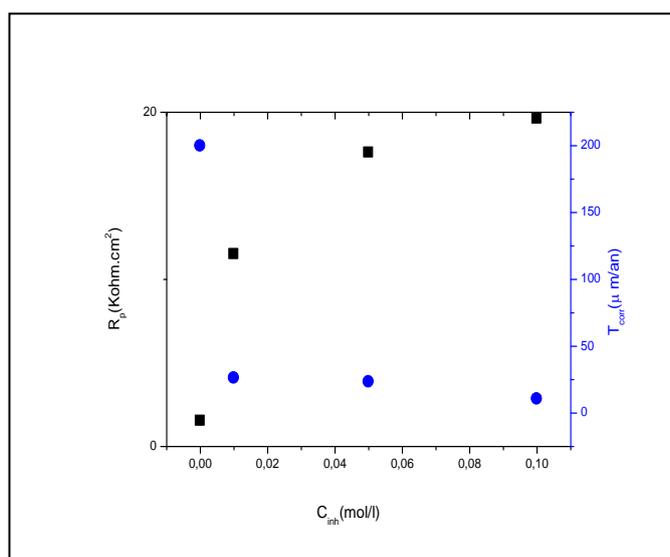
- Un domaine d'activation anodique, dû certainement à l'oxydation de l'acier :



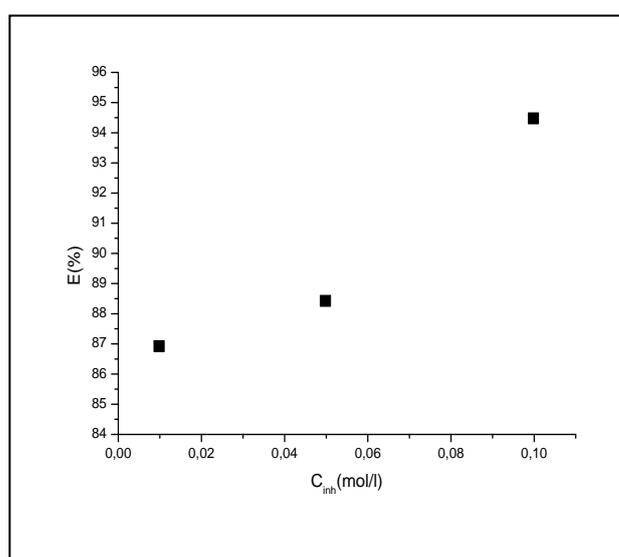
Donc :



Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action inhibitrice des groupements carboxylates ($R-COO^-$) [133,134]. Il est probable qu'ils forment un chélate avec les cations métalliques de la couche d'oxydes : ce film n'étant pas homogène, les porosités sont comblées par le Benzoate grâce à des liaisons covalentes. (Figure III. 43). En effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui est en accord avec la littérature [131,132].



Figure(III.48):Variation de R_p et T_{Corr} en fonction la concentration d'inhibiteur.

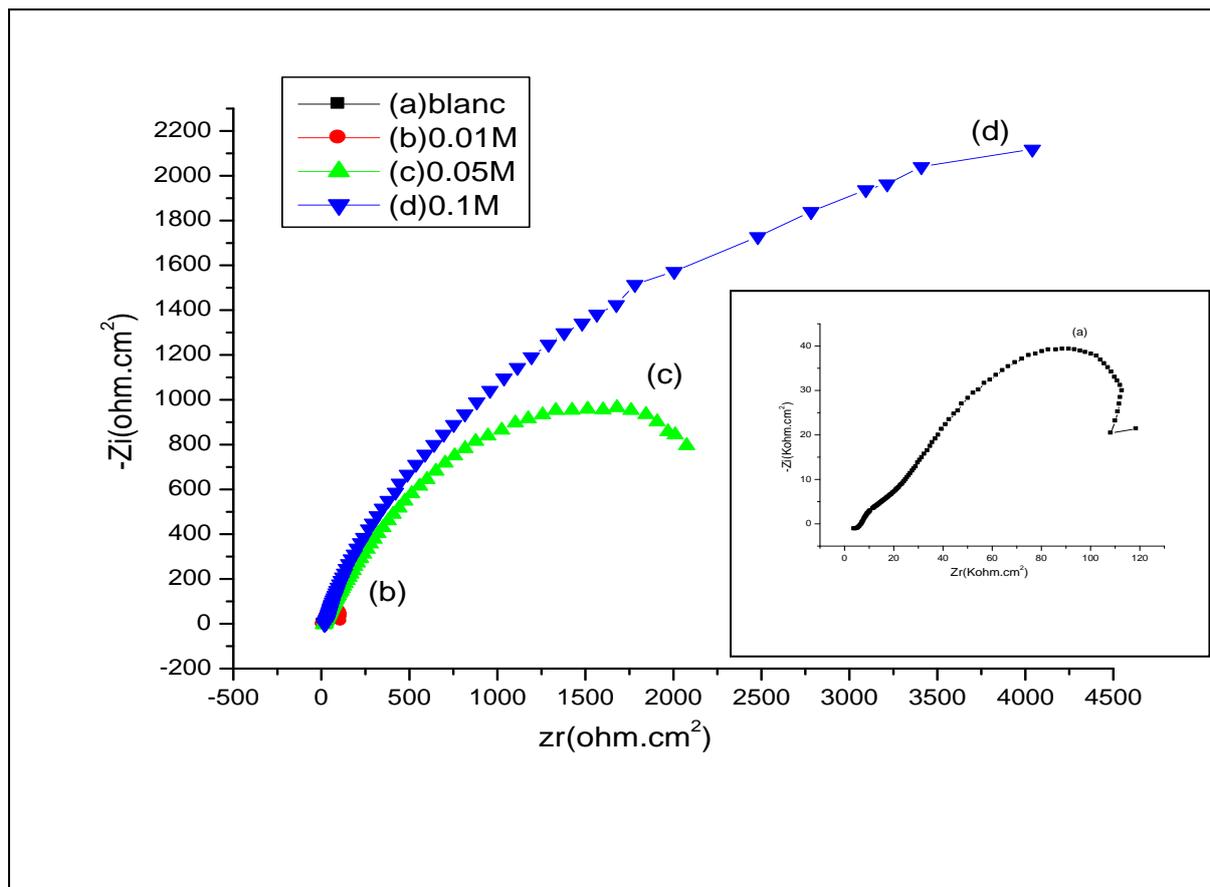


Figure(III.49) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

III.3.2. 2. Diagrammes d'impédance électrochimiques

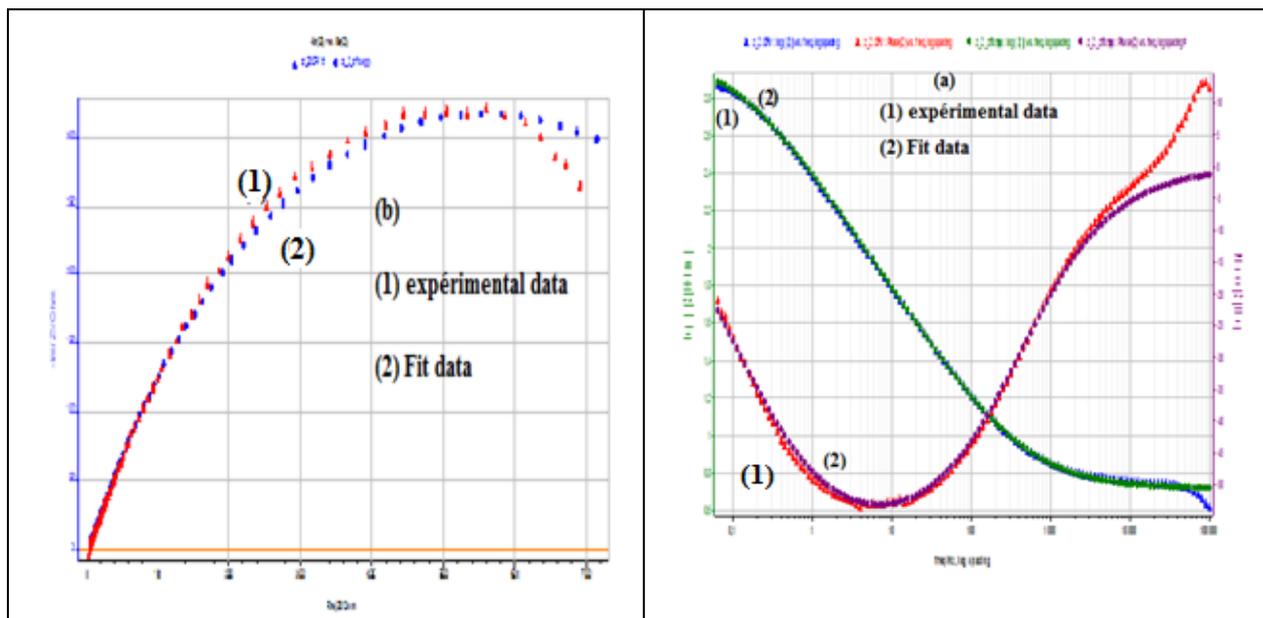
a. Dans le milieu 0,6M NaCl

La figure (III.50) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu 0,6M NaCl à différentes concentrations de l'inhibiteur C_6H_5COONa après 20heurs d'immersion à température ambiante.



Figure(III.50): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

Pour les différentes concentrations comprises entre 0,01M et 0,1M en inhibiteur (Benzoate de sodium), nous avons obtenu une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels, ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [125]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure (III.51-a)).



Figure(III.51) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,6M NaCl + Benzoate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.52).

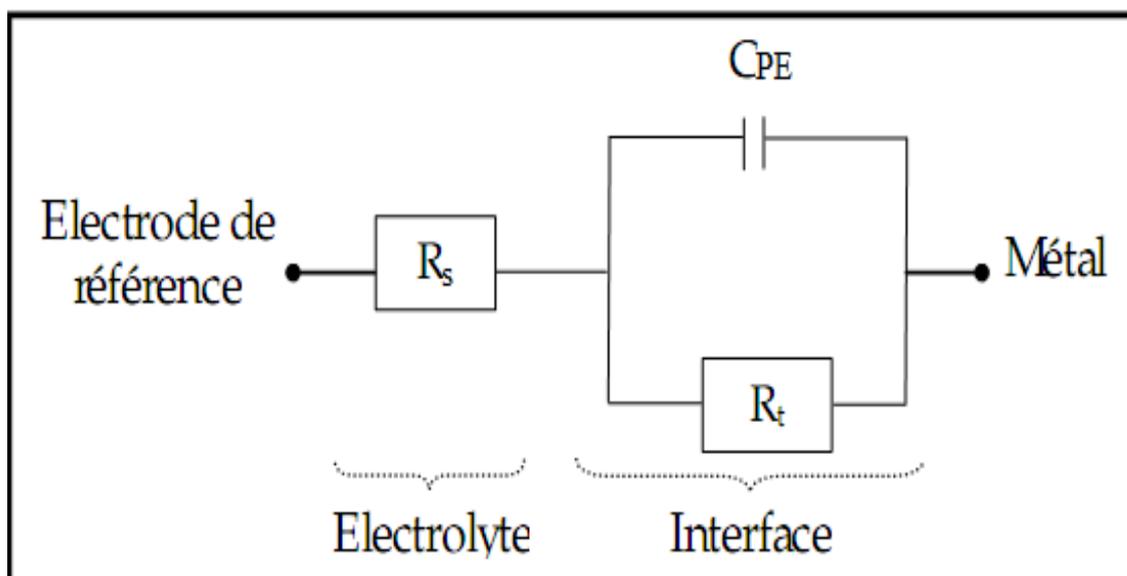


Figure (III.52): Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.

R_t : Résistance de transfert de charge ; R_s : Résistance de l'électrolyte et C_{PE} : Élément à phase constante.

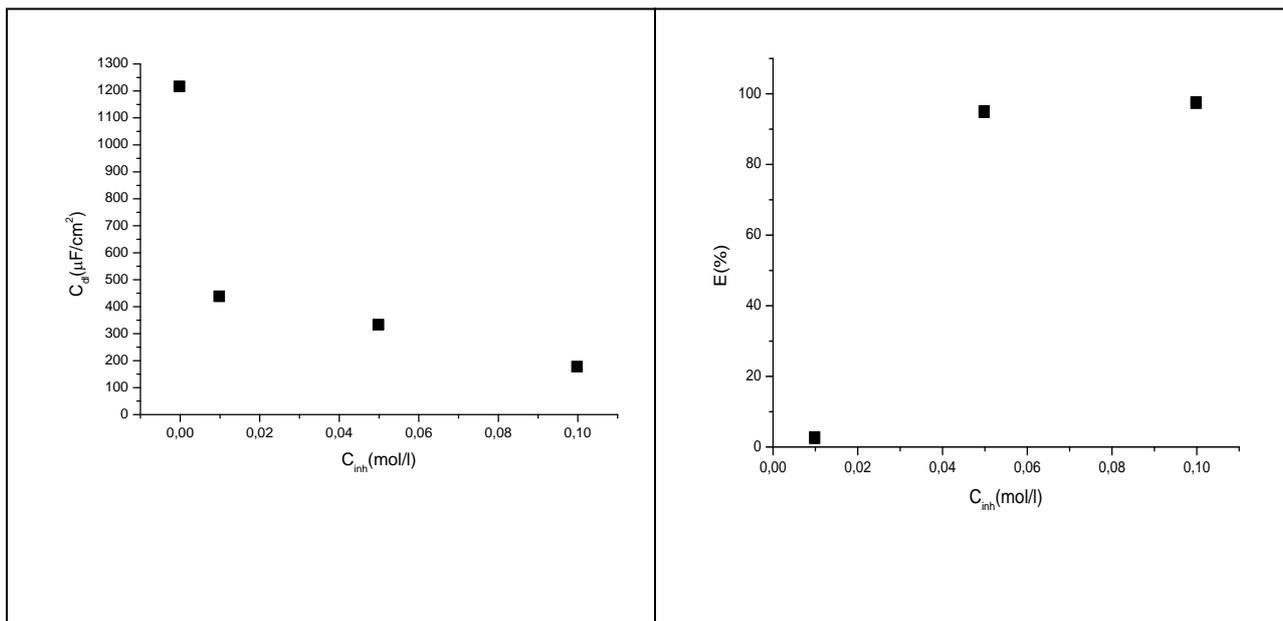
Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (EI%) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.17).

Tableau (III.17): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,6 M NaCl sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n	Q ($s^n / (\Omega.cm^2)$)	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI (%)
0	3,886	108,251	1214	0,6229	0,00260961	0,000554	-
0,01	5,057	110,939	995,83	0,654	0,002134096	0,003471	2,42
0,05	13	2063	330,5	0,6669	0,00037547	0,0007386	94,75
0,1	16	4025	174,9	0,7105	0,000193608	0,0005425	97,31

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- En l'absence d'inhibiteur, la faible valeur de la résistance de transfert de charge R_t , obtenue pour l'acier dans la solution NaCl témoigne de la corrosion importante de l'acier dès les premières heures d'immersion, mais la valeur de capacité C_{dl} élevée. La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion [109].
- Les valeurs de Q sont plus faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur. Cependant, on peut noter que les valeurs de Q et n sont dépendantes de la concentration en inhibiteur. Ceci peut s'expliquer par un renforcement des propriétés protectrices de la couche oxydes + inhibiteur qui induit une augmentation des valeurs de R_t [108].
- La meilleure efficacité inhibitrice (EI=97,31 %) à été obtenue pour la concentration 0,1M, correspondant à une valeur maximale de $R_t = 4025 \Omega.cm^2$ et une valeur minimale de $C_{dl} = 174,9 \mu F/cm^2$. La capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules d'inhibiteur naturellement adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [130].

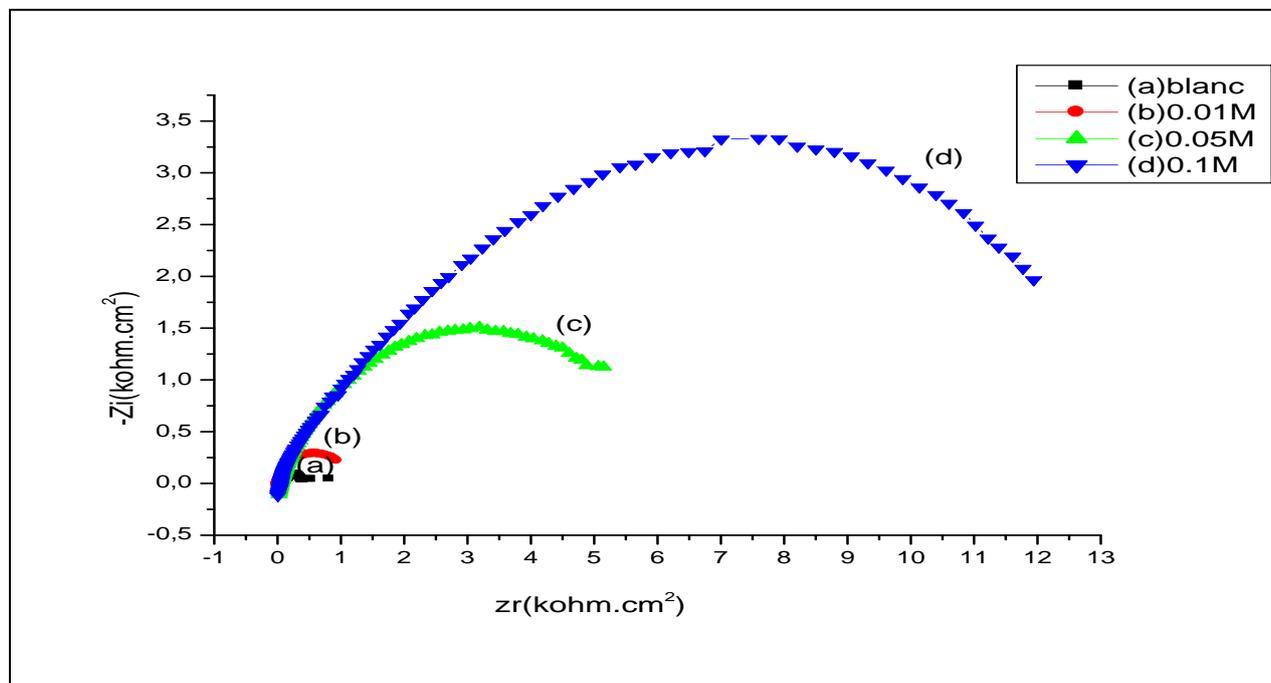


Fig(III.53):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur

Fig(III.54) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

b. Dans le milieu 0,01M Na_2SO_4

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu 0,01M Na_2SO_4 à différentes concentrations de l'inhibiteur C_6H_5COONa après 20heurs d'immersion à température ambiante sont représentés sur La figure (III.55).



Figure(III.55): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur C_6H_5COONa à différentes concentrations.

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les différentes concentrations comprises entre 0,01M et 0,1M en inhibiteur ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale [135-136], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [128,137-139]. Nous avons obtenu une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels, ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [125]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure (III.56-a), ce même comportement est observé pour toutes les concentrations.

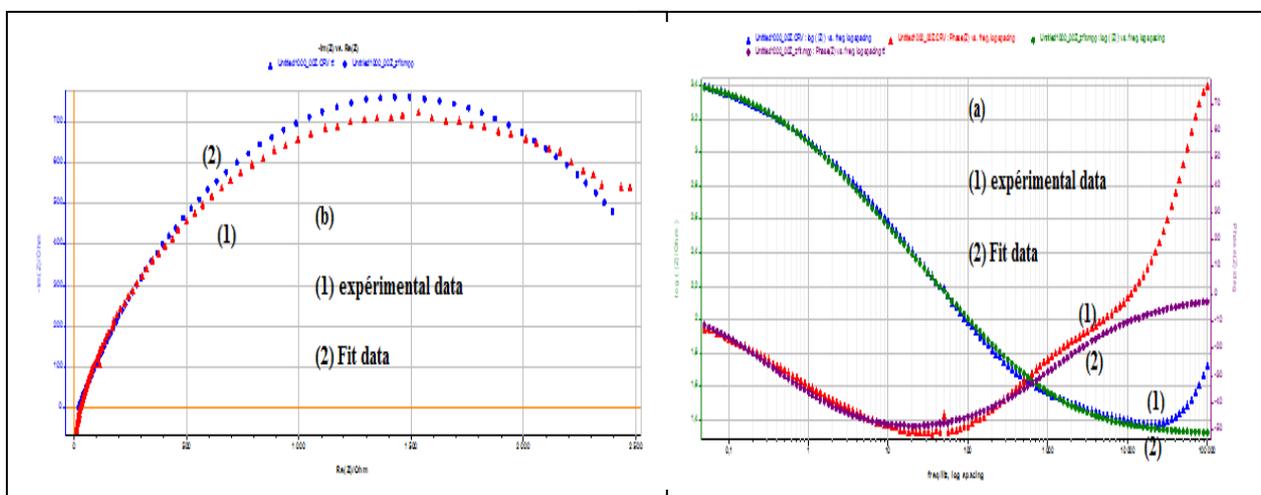


Figure (III.56) : Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier doux dans une solution (0,01M Na_2SO_4 + Benzoate de sodium). (a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.57).

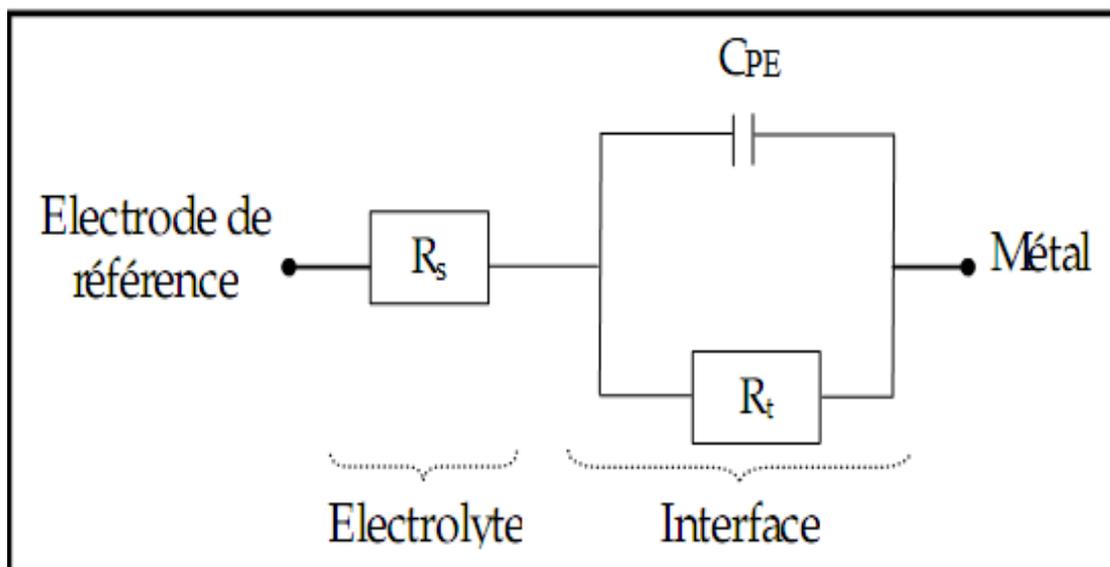


Figure (III.57): Circuit électrique équivalent de l'interface métal /électrolyte.

R_t : Résistance de transfert de charge ; R_s : Résistance de l'électrolyte et C_{PE} : Elément à phase constante.

Les paramètres électrochimiques obtenus après simulation sont représentés dans le tableau (III. 18)

Tableau (III. 18): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution 0,01M Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol /l)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} / \text{Cm}^2$)	Q ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI%
0	6,167	318,41	1582,2	0,001790506	0,8196	0,002068	-
0,01	12,21	932,899	477,8	0,000658881	0,6023	0,0002904	65,87
0,05	9,67	5122	86,8	0,000113587	0,6682	0,00877	93,79
0,1	8,8	11906	33,4	0,0000450635	0,6752	0,00159	97,32

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

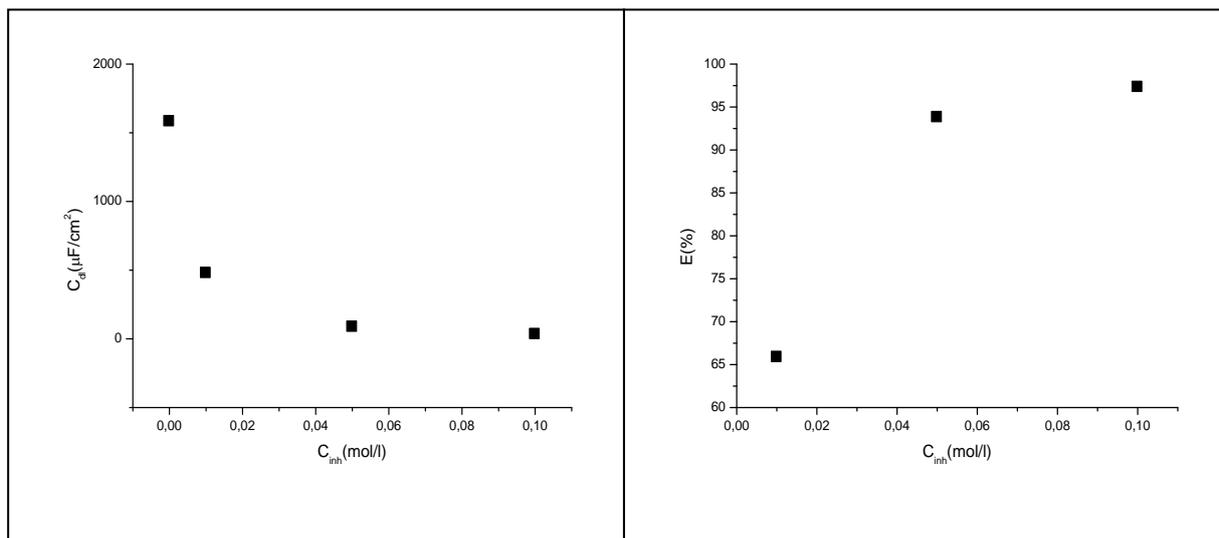
- Les valeurs de R_t augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité du film formé diminue pour atteindre une valeur de 33,4 ($\mu\text{F} / \text{Cm}^2$) à

0,1M en inhibiteur. Ce résultat montre ainsi l'effet inhibiteur important de Benzoate de sodium. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt augmente et plus la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue selon l'expression de la capacité présentée dans le modèle d'Helmholtz par [155,156] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S$$

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

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur semble diminuer la surface des sites actifs présents à la surface du métal. Cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert R_t ce qui donne l'efficacité inhibitrice maximale de 97,32 % à 0,1mol /l. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et l'étude de la masse perdue.



Figure(III.58):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur

Figure(III.59) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

c. Dans le milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl)

La figure (III.60) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier doux en milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl) à différentes concentrations de l'inhibiteur C₆H₅COONa après 20heurs d'immersion à température ambiante.

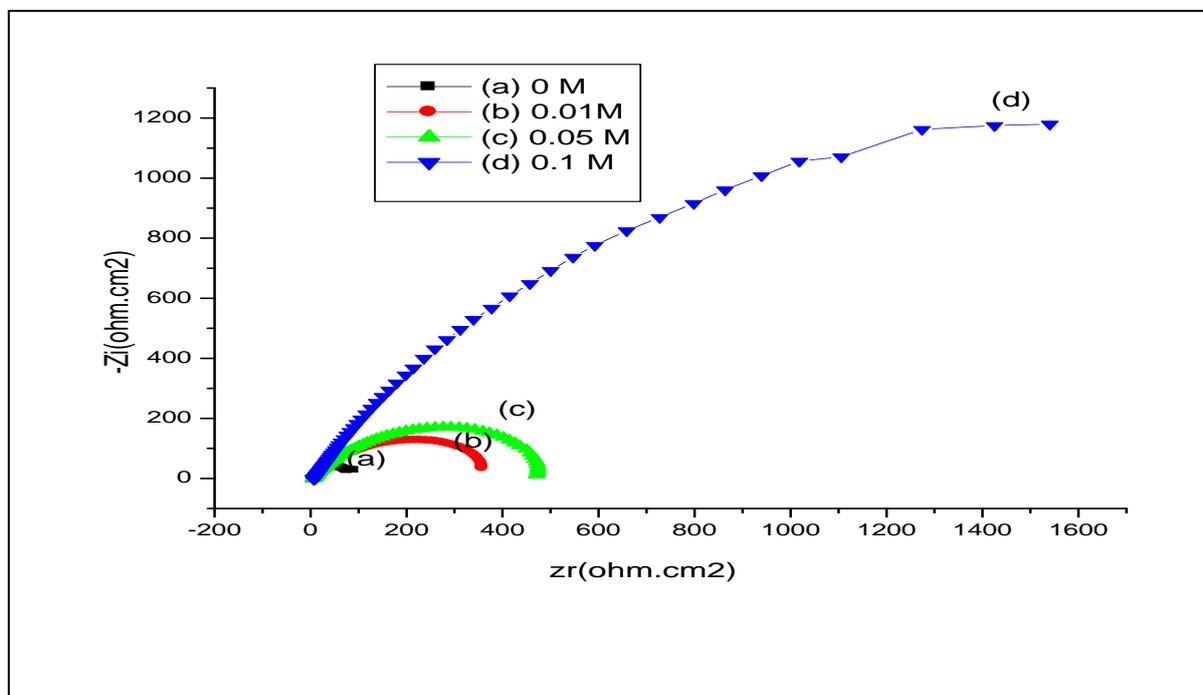
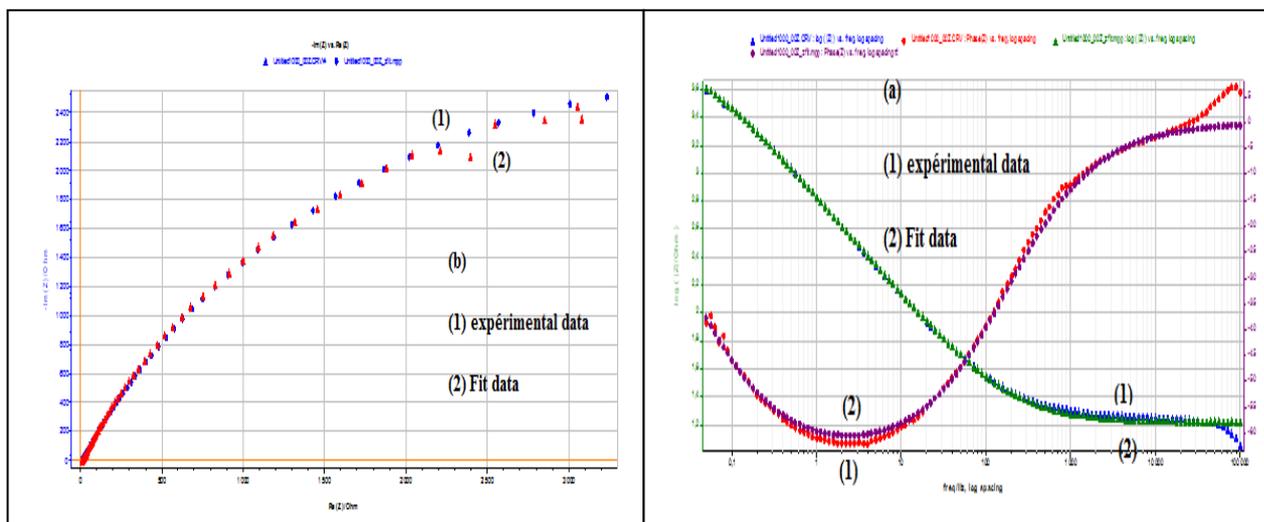


Figure (III.60): Diagrammes d'impédance de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur

(Benzoate de sodium) à différentes concentrations.

Pour les différentes concentrations comprises entre 0,01M et 0,1M d'inhibiteur, nous avons obtenu une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels, ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [125]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure (III.61-a)).



Figure(III.61):Exemple de diagramme expérimental et ajusté pour l’interface de l’acier doux dans une solution ((0,6MNaCl + 0,01MNa₂SO₄)+Benzoate de sodium).(a) Diagramme de Bode et (b) Diagramme de Nyquist

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.62).

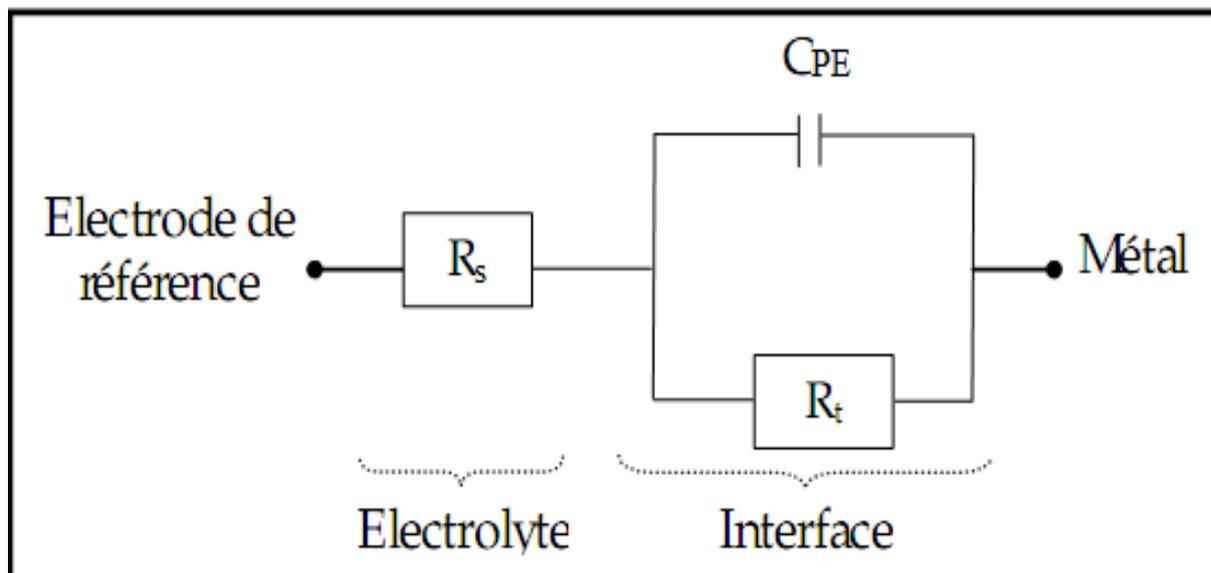


Figure (III.62): Circuit électrique équivalent de l’interface métal /électrolyte.

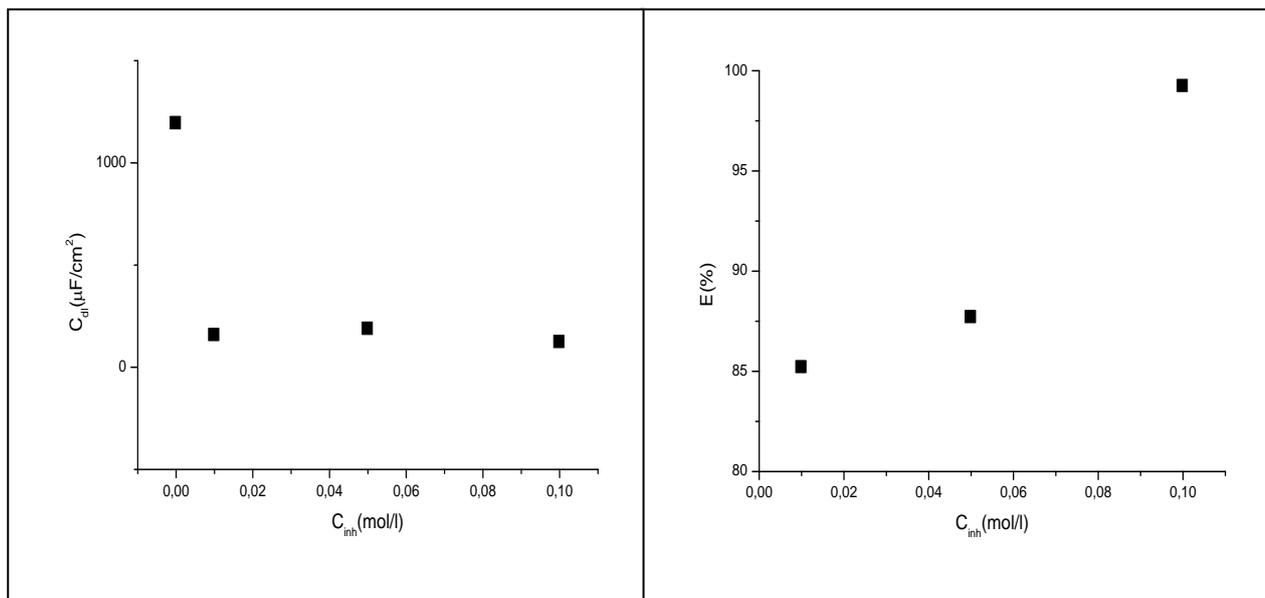
R_t : Résistance de transfert de charge ; R_s : Résistance de l’électrolyte et C_{PE} : Elément à phase constante.

Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices (EI %) correspondantes sont reportées dans le tableau (III.19).

Tableau (III.19): Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux obtenues après 20h d'immersion dans une solution (0,6 M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) sans et avec addition inhibiteur (Benzoate de Sodium) à différentes concentrations

C_{inh} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n	χ^2 (Facteur d'erreur)	EI (%)
0	4,015	74,762	1192,7	0,002732143	0,6571	0,0006544	-
0,01	8,28	360	170,5	0,0004188909	0,6779	0,0003138	79,23
0,05	6,97	480	166,5	0,000339177	0,7184	0,0004003	84,42
0,1	6	1535	67,47	0,0001263	0,7235	0,00064	95,12

On remarque que, les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et l'efficacité inhibitrice EI(%) deviennent plus importantes avec la concentration de Benzoate de Sodium, tandis que la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue. Ceci est associé à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue. L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dl} . La diminution de capacité C_{dl} en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules d'inhibiteur naturellement adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [130].



Fig(III.63):Variation de C_{dl} en fonction la concentration d'inhibiteur

Fig(III.64) : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction la concentration d'inhibiteur

III.3.3. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption, est d'étudier le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [140]. Les valeurs de la surface recouverte (θ) ont été obtenues à partir des densités de courant de corrosion pour différentes concentrations de composé organique comme suit[141]:

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}}{I_0}$$

Où I_0 et I_{Corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement.

- Pour la masse perdue :
$$\theta = 1 - \frac{V_{inh}}{V_0}$$

Où V_0 et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur.

- Pour l'impédance :
$$\theta = 1 - \frac{Rt}{R_{tinh}}$$

Où R_t et $R_{t\text{ inh}}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier dans le milieu $0,01\text{MNa}_2\text{SO}_4$ sans et avec addition inhibiteur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

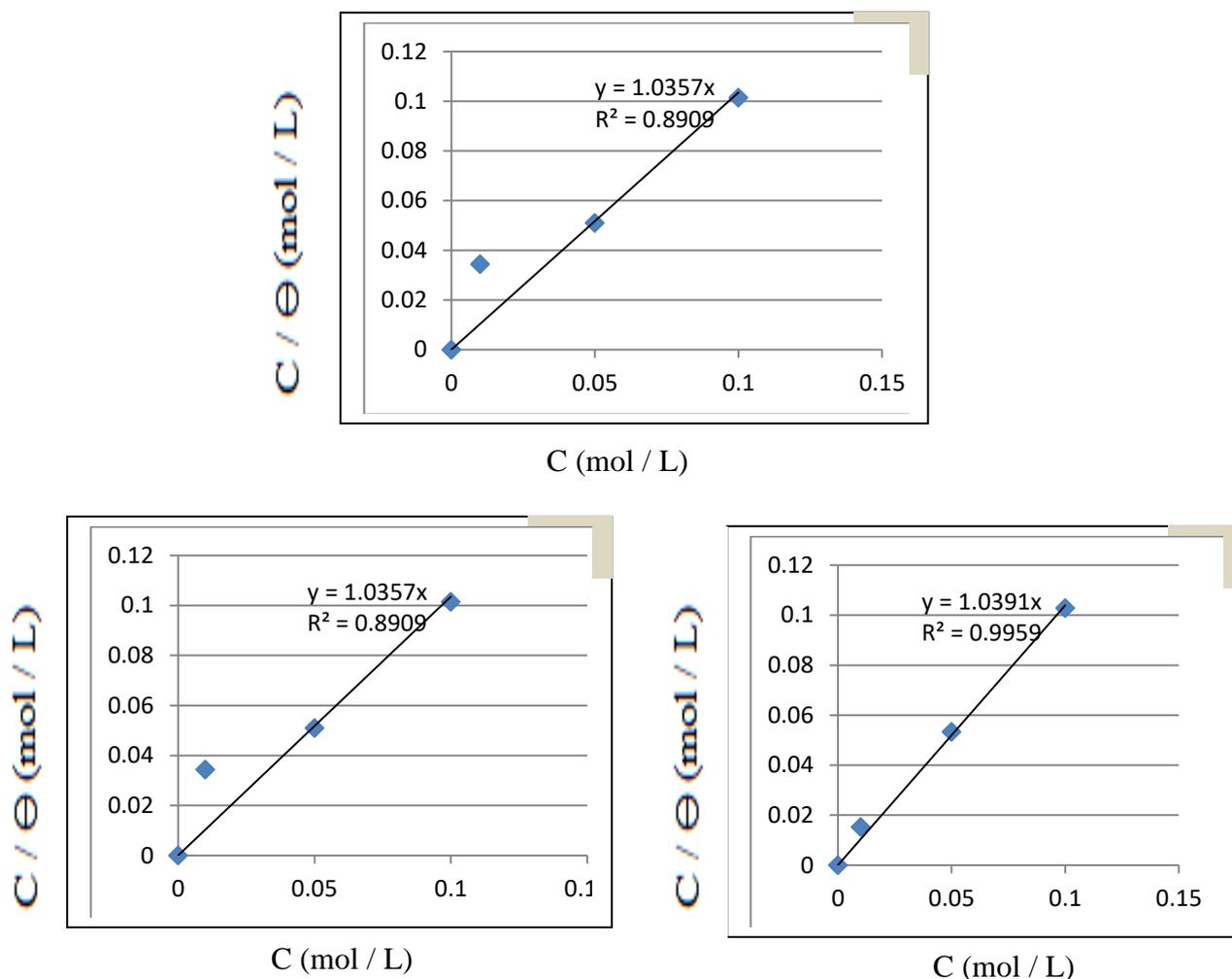
Généralement : $\theta = \frac{EI}{100}$ EI : L'efficacité de l'inhibiteur en (%)

Selon l'isotherme de Langmuir, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante :

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}}$$

Avec K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Le tracé de C_{inh} / θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est linéaire Figure(III.65), indiquant que l'adsorption du produit se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir. Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) est proche de 1. Ceci indique que l'adsorption de l'inhibiteur (Benzoate de sodium) sur la surface de l'acier doux en milieu $0,01\text{M Na}_2\text{SO}_4$ obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



Figure(III.65) : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'acier doux dans 0,01M Na_2SO_4 en présence de Benzoate de sodium à 25 °C par 3 méthodes : (a)- la masse perdue- (b)- Polarisation- (c)- L'impédance.

La valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ par l'équation de Van't Hoff [142,143] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = - R T \ln (55,5 K_{\text{ads}})$$

Où R est la constante des gaz parfaits, K_{ads} est la constante d'équilibre et T la température en K, la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution.

Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (Benzoate de sodium) sont reportées dans le tableau (III.20).

Tableau (III.20) : Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (Benzoate de sodium).

Méthodes	K_{ads} (L/mol)	ΔG^0_{ads} (KJ/mol)
La masse perdue	710,1	- 26,20
Polarisation	782,6	- 26,44
L'impédance	349,6	- 2444

Les valeurs obtenues de ΔG^0_{ads} , sont négative, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [144,145]. Par ailleurs, les données de la littérature [143,146-148] montrent que des valeurs de ΔG^0_{ads} voisines à -20 kJ/mol sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption) [149]. En revanche, des valeurs de ΔG^0_{ads} voisines à -40 kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) [150] avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.

Selon les valeurs de ΔG^0_{ads} obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Pour l'inhibiteur (Benzoate de sodium) la valeur de ΔG^0_{ads} est proche de -20 KJ/mol sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique) [151].
- La valeur négative de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [144,145].

III.3.4. Etude structurale

III.3.4.1. La morphologie

La figure (III.66) représente la morphologie de la surface de l'acier doux immergé dans les milieux corrosifs : (0,01M) Na_2SO_4 , (0,01M Na_2SO_4 + 0,6M NaCl) et (0,6M) NaCl pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur.

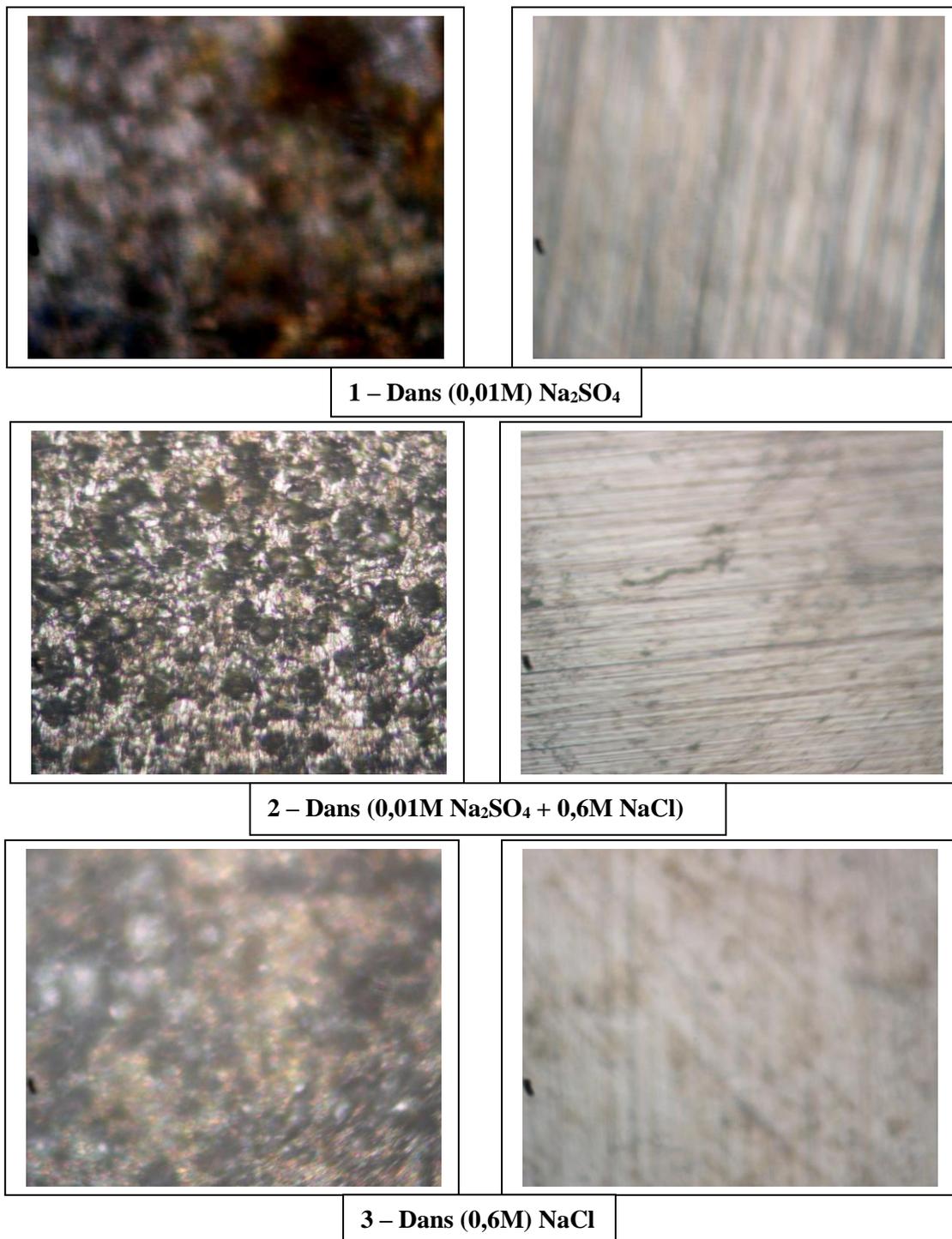


Figure (III.66): Morphologie de la surface de l'acier doux immergée dans les milieux corrosifs pendant 20h d'immersion : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (Benzoate de sodium).

La (figure III.66. a) montre clairement que l'acier subit une corrosion sur la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxydes de fer.

La figure (III.66.b) représente l'état de surface de l'électrode d'acier doux en présence l'inhibiteur I (Benzoate de sodium). Cette morphologie révèle une amélioration nette de l'état de surface notamment l'état (b) dans le milieu (0,01M) Na_2SO_4 avec Benzoate de sodium, ceci est dû à la formation probable d'un film protecteur à la surface métallique.

Les résultats électrochimiques révèlent que le Benzoate de sodium agit essentiellement sur la réaction anodique. Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action inhibitrice des groupements carboxylates (R-COO^-) [133,134]. Il est probable qu'ils forment un chélate avec les cations métalliques de la couche d'oxydes : ce film n'étant pas homogène, les porosités sont comblées par le Benzoate grâce à des liaisons covalentes. (Figure III.67).

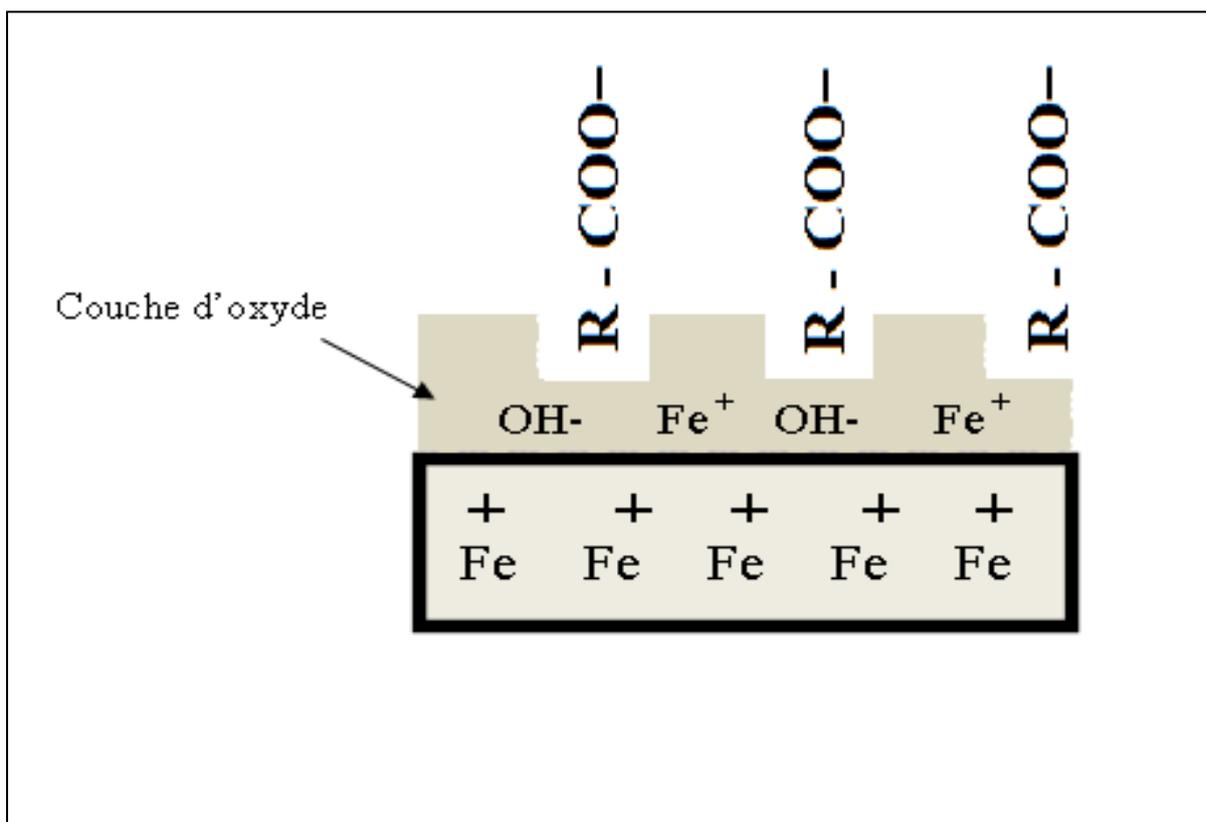


Figure (III.67) : Schéma des interactions Benzoate / Film d'oxydes

III. 3.4.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de l'électrode d'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur (Benzoate de sodium) dans les milieux (0,01M) Na_2SO_4 et (0,6M) NaCl a conduit aux résultats suivants :

a. Dans le milieu 0,01M Na_2SO_4

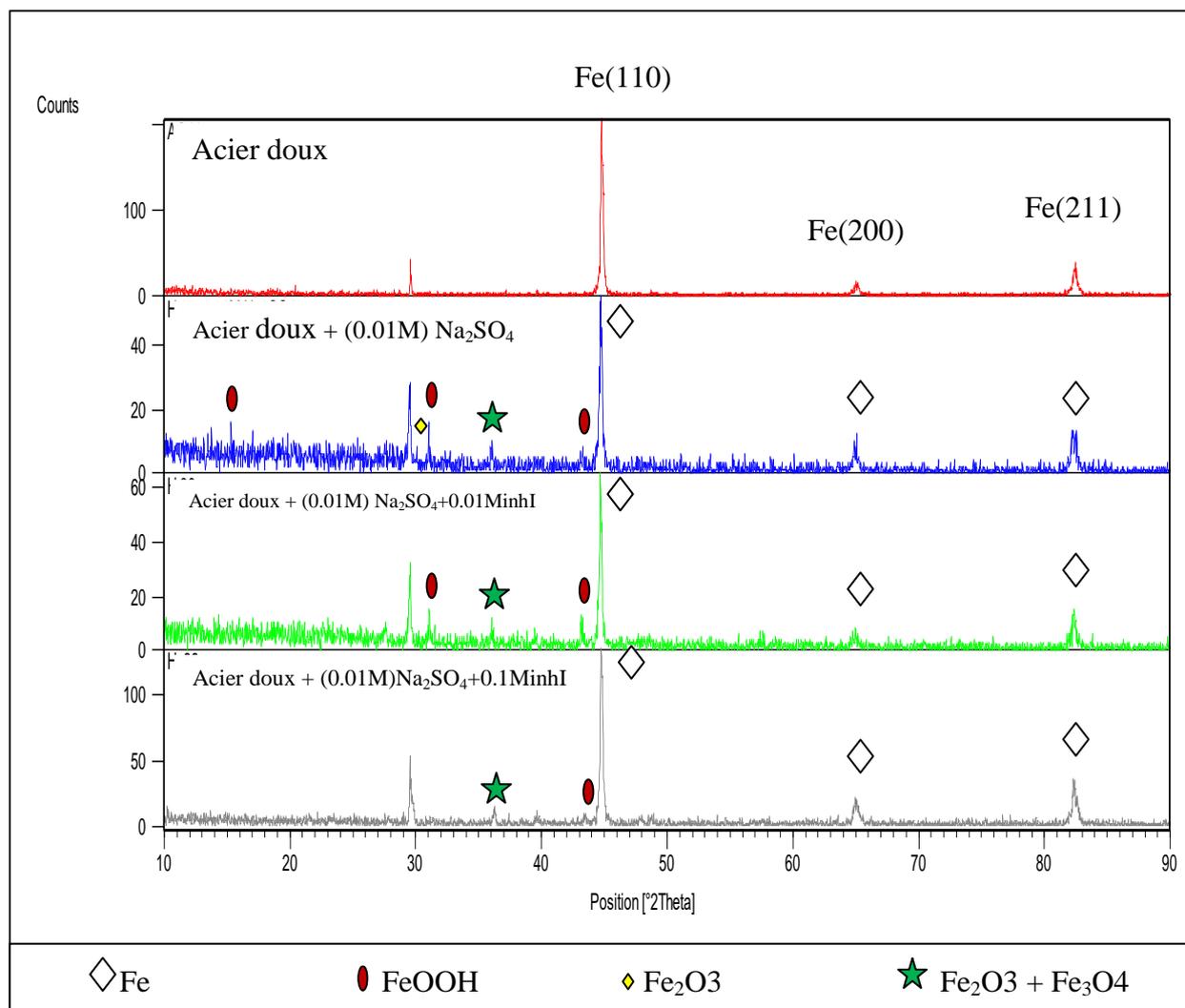


Figure (III.68) : DRX de l'acier doux en milieu (0,01M) Na_2SO_4 sans et avec addition inhibiteur I (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

Les résultats montrent que:

- La taille des pics de Fer pour le milieu (0,01M) Na_2SO_4 sans inhibiteur diminue. La diminution de la taille des pics de Fer est due à la formation de corrosion sur la surface de l'acier.

- L'ajout de l'inhibiteur (Benzoate de sodium) entraîne une augmentation de la taille des pics de Fer comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. La taille des pics de Fer augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à la concentration 0,1M, c'est-à-dire, la résistance de corrosion augmente avec la formation d'une couche protectrice.
- Les produits de corrosion se composent essentiellement de : Fe OOH, Fe₂O₃ et Fe₃O₄

b. Dans le milieu (0,6M)NaCl

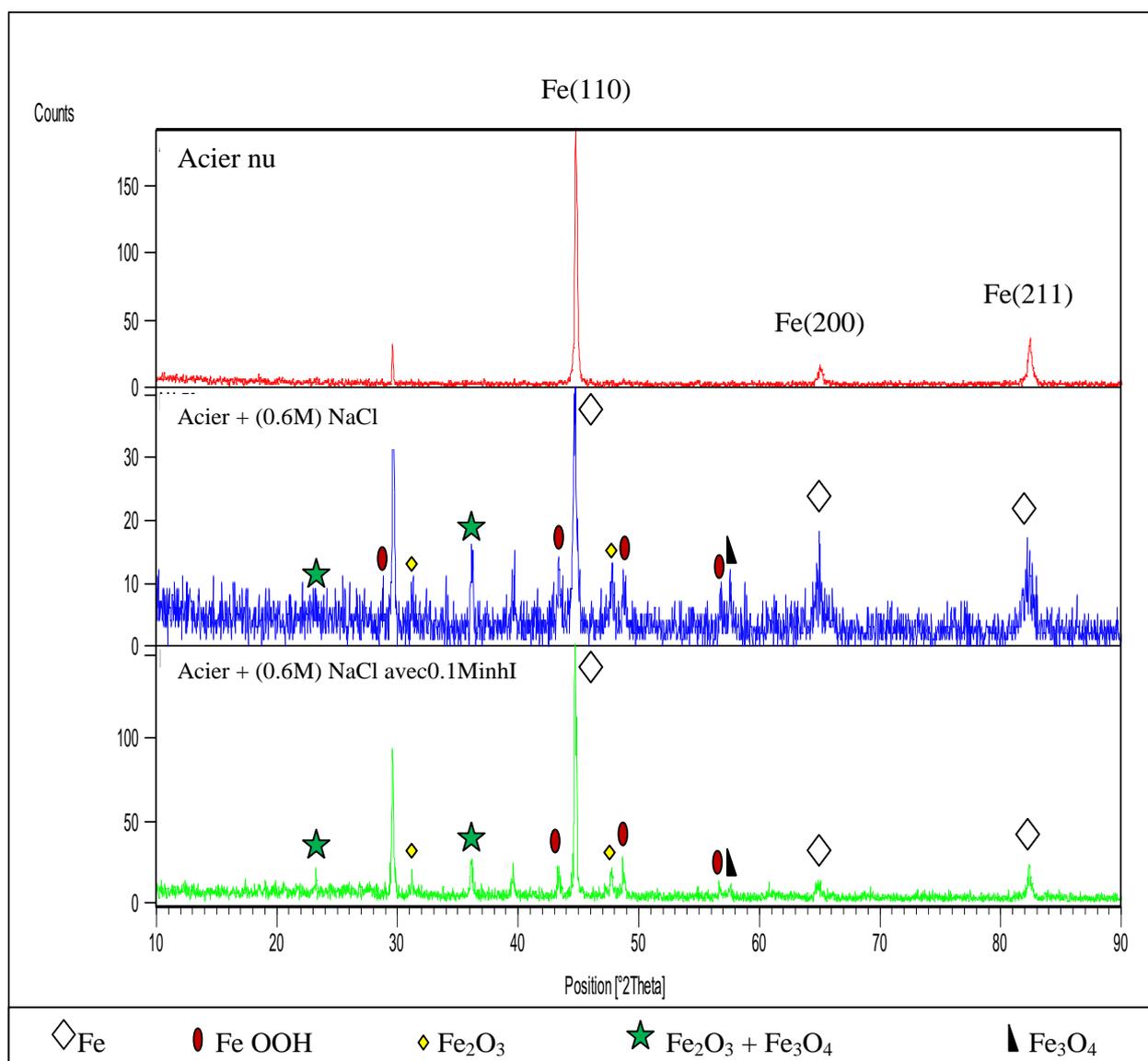


Figure (III.69) : DRX de l'acier doux en milieu (0,6M) NaCl sans et avec addition inhibiteur I (Benzoate de sodium) à différentes concentrations

Les résultats montrent que:

- La taille des pics de Fer pour le milieu (0,6M) NaCl sans inhibiteur diminue. La diminution de la taille des pics de Fer est due à la formation d'un produit de corrosion sur la surface de l'acier.
- L'ajout de l'inhibiteur de Benzoate de sodium entraîne une augmentation de la taille des pics de Fer comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. La taille des pics de Fer augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à la concentration 0,1M, c'est-à-dire, la résistance de corrosion augmente avec la formation d'une couche protectrice.
- Les produits de corrosion se composent essentiellement de : Fe OOH, Fe₂O₃ et Fe₂O₃ + Fe₃O₄

III.4. Comparaison entre les efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés dans les trois milieux

La figure (III.70) représente la comparaison entre les efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés dans les trois milieux corrosifs : (0,01M) Na₂SO₄, (0,01M Na₂SO₄ +0,6M NaCl) et 0,6M NaCl

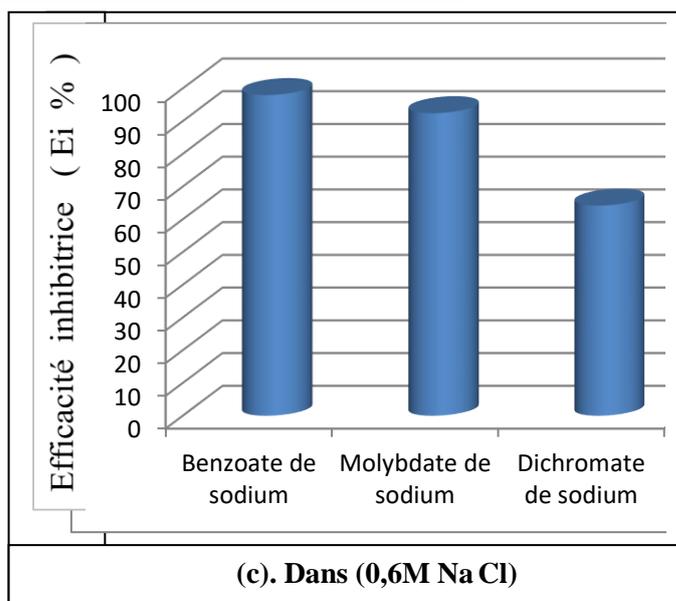
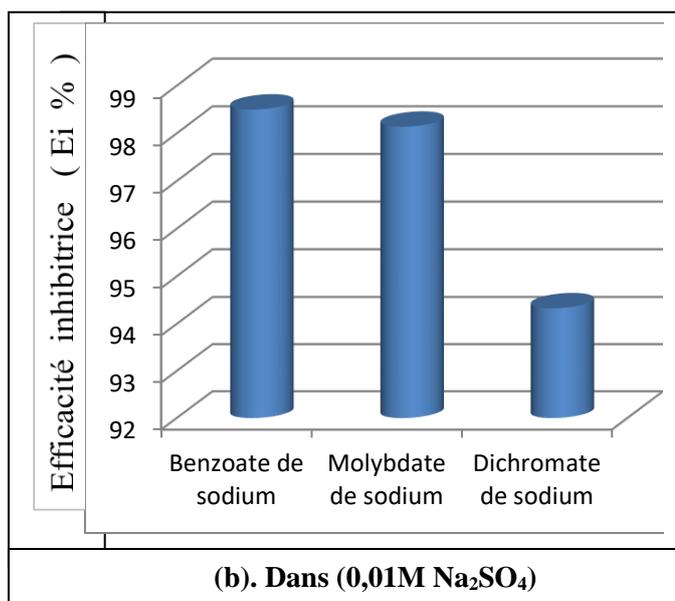
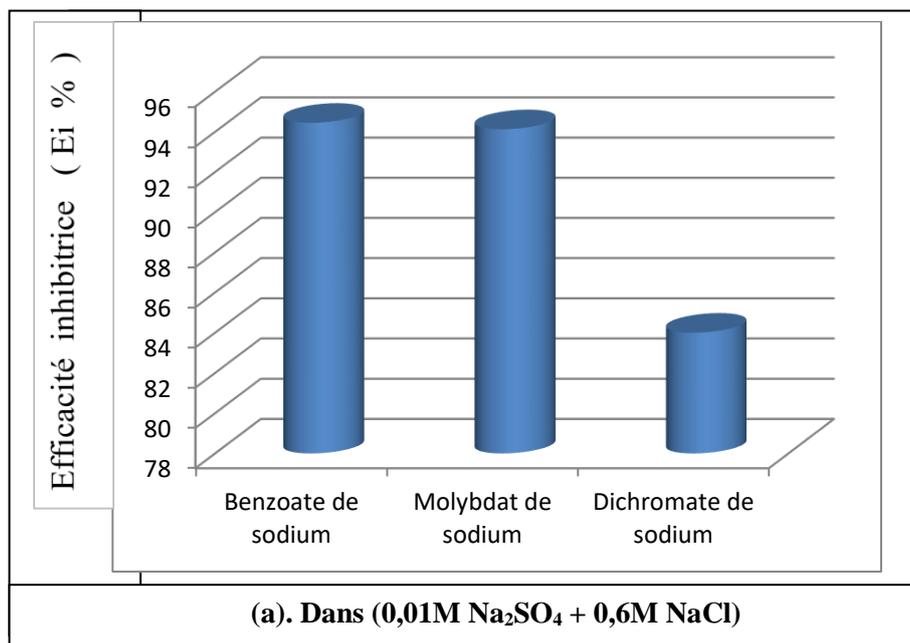


Figure (III.70) : Efficacités inhibitrices calculées à partir des densités de courant pour les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans les trois milieux

L’histogramme (Figure (III.70)) représente les efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant $E_{i_{corr}}$ (%). Nous remarquons que tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices, notamment l’inhibiteur de Benzoate de sodium qui a reste le meilleur par rapport aux deux autres inhibiteurs. L’efficacité d’inhibition dépend de plusieurs

facteurs, tels que le nombre d'emplacements d'adsorption et de leur densité de charge, taille moléculaire, chaleur de l'hydrogénation, mode d'interaction avec la surface du métal et de la formation des complexes métalliques [98]. La plupart des inhibiteurs organiques contiennent au moins un groupe polaire avec un atome de l'azote, de soufre ou de l'oxygène, et chacun d'eux renforce le centre de l'adsorption. Les explications suivantes sont postulées: ces produits interfèrent dans la réaction de la dissolution, par l'adsorption sur la surface du métal. En outre, les inhibiteurs sont électro statiquement adsorbés sur la surface recouverte par les anions, par sa forme cationique. Ces inhibiteurs jouent ainsi, un rôle dynamique à l'interface et interfèrent la réaction de dissolution par la participation, d'un certains nombre d'étapes d'adsorption-désorption, plutôt que par le blocage des emplacements seulement [99-101]. Le plus simple et le plus connu des inhibiteurs organiques oxygénés est le benzoate de sodium $C_6H_5-COONa$, c'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires. Il a l'avantage de ne pas être dangereux. Enfin Le produit (Benzoate de sodium) est stable et légèrement réactif avec l'eau et les métaux, c'est un produit blanc, soluble dans l'eau, méthanol; insoluble dans l'acétone et le plus importante est son non toxicité.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers doux par utilisation des inhibiteurs. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail sont des inhibiteurs inorganiques (Molybdate de sodium et Dichromate de sodium), ainsi qu'un inhibiteur organique (Benzoate de sodium), dans trois milieux corrosifs: 0,6M NaCl, 0,01M Na₂SO₄ et (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄).

La démarche utilisée pour étudier les propriétés des trois inhibiteurs est l'étude de l'effet de la concentration des inhibiteurs sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les trois milieux. Cette étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique), ainsi que la méthode de la masse perdue pour l'inhibiteur de Benzoate de sodium dans le milieu 0,01M Na₂SO₄. Les analyses de surface sont effectuées par le microscope optique (MO), mais on a aussi utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 20 heures d'immersion au milieu 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur de Dichromate de sodium.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 0,1mol/L pour le Benzoate de sodium, 0,05mol/L pour Molybdate de sodium et 0,015mol/L pour Dichromate de sodium mais pour le milieu (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) la concentration optimale pour le Dichromate de sodium est 0,05mol/L. A partir des résultats électrochimiques des courbes de polarisation, nous avons montré que les mécanismes d'action des trois inhibiteurs agissent principalement comme des inhibiteurs anodiques. Les résultats ont montré que l'efficacité des inhibiteurs inorganiques (Dichromate et Molybdate) est efficace aux faibles concentrations mais la meilleure efficacité du Benzoate de sodium est obtenue pour les concentrations les plus élevées. Néanmoins, l'efficacité du Benzoate de sodium reste la meilleure. Une bonne efficacité de l'inhibiteur de Benzoate de sodium à 0,1mol/L = 97,97% pour le milieu 0,6M NaCl, 98,52% pour le milieu 0,01M Na₂SO₄ et 94,45% pour le milieu (0,01M Na₂SO₄ + 0,6M NaCl). Une bonne efficacité de l'inhibiteur de Molybdate de sodium à 0,05 mol/L = 92,43% pour le milieu 0,6M NaCl, 98,14% pour le milieu 0,01M Na₂SO₄ et 94,13% pour le milieu

(0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄). Une bonne efficacité de l'inhibiteur de Dichromate de sodium à 0,015mol/L = 64,20% pour le milieu 0,6M NaCl et 94,33% pour le milieu 0,01M Na₂SO₄ mais pour le milieu (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄) la concentration optimale est 0,05 mol/L avec un pourcentage de 84 % de l'efficacité de l'inhibiteur de Dichromate de sodium. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité de courants de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance électrochimiques pour les trois inhibiteurs étudiés généralement ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations des l'inhibiteurs étudiés. 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 et la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration optimale mais la capacité diminue pour tous les inhibiteurs.

Les observations par microscopie optique(MO) et microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier doux pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux mais plus nettement dans le milieu 0,01M Na₂SO₄.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des inhibiteurs étudiés notamment le Benzoate de sodium avec des pourcentages d'inhibition. Cette étude nous a permis de reconnaître l'inhibiteur de corrosion Benzoate de sodium comme inhibiteur organique et non toxique, il possède les avantages d'être un bon inhibiteur grâce à son usage non dangereux et sa solubilité dans l'eau. Il est considéré comme conservateur alimentaire, autorisé sous condition et référencé en Europe sous le code E211. Pour cela nous pouvons l'utiliser pour la protection des aciers doux dans tous les milieux même dans un milieu à usage humain (eau naturelle).

Perspectives

Les perspectives que l'on peut envisager pour des travaux futurs sont:

- 1- Etudier l'influence du temps d'immersion sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les mêmes concentrations de l'électrolyte.
- 2- Faire la même étude en considérant d'autres concentrations de l'électrolyte.
- 3- Etudier l'efficacité des inhibiteurs organiques sur la corrosion des dépôts composites électrodéposés (Ni- Co).
- 4- Mettre en valeur les résultats obtenus par application réelle telle que les pompes immergées dans les puits.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse de doctorat en chimie, 2013 dans les Amériques.
- [2] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA de Lyon, 154pp, N° .05ISAL0060, 2005.
- [3] M. G. Fontana, "Corrosion engineering", Mc Graw-Hill. Book. Company, N.Y. (1986).
- [4] D. Landolt, "Traité de matériaux", France, (1993).
- [5] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [6] Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.
- [7] A. Chala, "Corrosion", Cours P. G Métallurgie, Univ. Biskra, (2006).
- [8] J. Baralis, G. Maeder, "Précis de métallurgie", Ed Nathan, (1990).
- [9] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Cebelcor, Brussels (1966).
- [10] H. Uhlig, "Corrosion et protection"; 2^{ème} édition, Paris (1970).
- [11] D. Brasher et al, "British corrosion journal"; 3, N°5, (1968).
- [12] J. J Lamoureux, "Précis de corrosion"; Masson, Beau chemin, (1994).
- [13] NACE (National Association of Corrosion Engineers) Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, Vol.4, n° 1, pp. 79-80.
- [14] E. Heitz, Monitoring corrosion inhibition in practice, 4^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p.432 (1975).
- [15] E. Hamer Norman, Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 28-41, 1973
- [16] S. Zamfir, R. Vidu, V.Brînzoi, Coroziumea materialelor mitalice, Ed.Didactica si pedagogica, R.A.Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, 1994.

- [17] O.M.Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, 2011.
- [18] S.Papavinasam, Corrosion inhibitors, in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd edition, 1089-1105, Ontario Canada, 2000
- [19] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.
- [20] J. P. Millet, Durabilité et Corrosion (Cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti 2008.
- [21] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingenieur, 1990.
- [22] K.A.Desai, M.S.Ashworth ; 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, 1985.
- [23] B.Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage Cuivre-Zinc (60 / 40) en milieux neutre et alcalin, Thèse de doctorat, INSA de Lyon 2002,164p, N^o : 02ISAL103.
- [24] M.Duprat, F.Dabosi, F.Moran, S. Rocher, Corrosion-Nace, 1981, vol.37, pp.262-266.
- [25] X.H. To, N. Pebere, N.Pelapat, B. Boutevin, Y.A. Hervaud, Corrosion Science, 1997, vol.39, pp.1925-1934.
- [26] N.Tsuji, K. Nozawa, Corrosion Science, 2000, vol.42, pp.1523-1538.
- [27] F.Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, Journal of Electrochemical Society, 1985, vol.32, pp.290-296.
- [28] A. Shri, M. Etman, F. Dabosi, Electrochimica Acta, 1996, vol.41, pp.429-437.
- [29] N.Ochoa, G.Baril, F. Moran, N. Pebere, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, vol.32, pp.497-504.
- [30] A.D. Mercier. In: Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italie), 1980, p.553.
- [31] S.Turgoose, In: Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann.Univ. Ferrara (Italie), 1985, p.1041.
- [32] S.H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty, Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems. In: NACE Corrosion '88 Meeting, March 21-25, 1988, Saint-Louis, Missouri (USA).
- [33] D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. De sanchez, S.N. Simison, Applied Surface Science, 2003, vol.207, pp.69-85.

- [34] F.H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochimica Acta*, 1998, vol.43, pp.69-75.
- [35] C.Breslin, G.Treacy et W.Carroll , *Corros. Sci*, 36(7), 1143-1154, 1994.
- [36] G. Boisier, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement: Application aux couches d'anodisations colmates, Thèse de doctorat Science de la Matière, Univ. Toulouse, 2008.
- [37] W. Badawy et F. Al-Kharafi, *Corros. Sci*, 39(4), 681-700, 1997.
- [38] W. Badawy, F.Al-Kharafi et A. El-Azab, *Corrosion. Sci*, 41(41), 709-727, 1999.
- [39] K. Aramaki, N. Hackerman, *Proc. of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors (6SEIC)*, Ann. Univ. Ferrare, N.S., Sez. V. Suppl. N8 (1985) 67.
- [40] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion*, 38 (1982) 384.
- [41] T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1223.
- [42] N. Ochoa, Thèse de doctorat, INP, Toulouse, 2004.
- [43] A. D. Mercer, *Proc.6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univer.Ferrara, Italy, 1985, p.729.
- [44] A.Caprani, I.Epelboin, P.Morel, H.Takenouti, *Proc.4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann.Univ.Ferrara, Italy, 1975, p.517.
- [45] F.Bentiss, Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques, Etudes des propriétés Inhibitrice de la Corrosion et des Propriétés Complexantes, Univ.Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [46] Y. Surme, A.A. Gurten, E.Bayol et E. Ersoy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485, 98-103, (2009).
- [47] B. Trachli, 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 6), Université IBN Tofail (Maroc), (2001).
- [48] 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 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
- [49] G.J., Brug , A.L.G.Vandeneeden , M. Sluytersrehabach et J.H.Sluyters , *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 176, 275-95, (1984).

- [50] P. Zoltowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 443, 149-54, (1998).
- [51] B.A. Boukamp, den Otter M.W. et H.J.M. Bouwmeester, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, 592-98, (2004).
- [52] Gassa L.M., Vilche J.R., Ebert M., Juttner K. et Lorenz W.J., *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 20, 677-85, (1990).
- [53] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere et B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 2109-16, (2002).
- [54] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, 957-65, (1996)
- [55] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani et M.G. Mahjani, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 4528-36, (2008)
- [56] P., Li, T.C. Tan et J.Y.Lee, *Corrosion Science*, Vol. 38, 1935-55, (1996).
- [57] A.Y. Azouz, Thèse de magister en mécanique, Univ.Batna, (2010).
- [58] T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.G. Olivier, *Prog. Org. Coat.* 74 (2012), 343.
- [59] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, *Materials.Lettrs.* 62,(2008),113.
- [60] H. Marouf, Thèse de magister en génie mécanique, Unv. Tizi-Ouzou, 2012.
- [61] M.A. Deyab, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2315.
- [62] M.Doubi, A.Dermaj, H.Ramli, D.Chebabe, N.Hajjaji et A.Srhiri, *Sciencelib Editions Mersenne* : vol.5, N^o130110, ISSN2111-4706, Publie le : 2013-01-17
- [63] G.Avci, *Colloids Surf. A* 317 (2008)730.
- [64] A .Singh, V. K. Singh, M. A. Quraishi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 1 (2010) 162-174.
- [65] A.Singh, I.Ahamad, V. K. Singh et M. A.Quraishi, *J Solid State Electrochem*, 15 (2011) 1087–1097.
- [66] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866
- [67] K. P. V. Kumar, M. S. N.Pillai et G. R. Thusnavis, *J Mater Sci*, 46 (2011) 5208–5215.
- [68] K.P.V.Kumar, M.S.N.Pillai et G.R.Thusnavis, *J. Mater. Environ. Sci.*, 1 (2010) 119-128.

- [69] N.O.Eddy, P.Ameh, C.E.Gimba et E.E.Ebenso, *J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5815 - 5829.
- [70] P.Kalaiselvi, S.Chellammal, S.Palanichamy et G.Subramanian, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 643–648.
- [71] T. H. Ibrahim, Y.Chehade et M.Abou Zour, *J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6542 – 6556.
- [72] S. Subhashini, R. Rajalakshmi, A. Prithiba et A. Mathina, *E-Journal of Chemistry*, 7 (2010) 1133-1137.
- [73] N. Gunavathy et S. C. Murugavel, *E-Journal of Chemistry*, 9 (2012) 487- 495.
- [74] U. Garg et R. K. Tak, *E-Journal of Chemistry*, 7 (2010) 1220-1229.
- [75] A. S. Yaro, A. A. Khadom, H. F. Ibraheem, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 58 (2011) 116–124.
- [76] H. Ashassi-Sorkhabi et D. Seifzadeh, *J. Electrochem. Sci.*, 1 (2006) 92-98.
- [77] H. Takenouti, *Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques*, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145. ISBN2- 88074-5438.
- [78] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [79] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [80] M. Lebrini, *Syntheses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide*, Thèse de doctorat, Univ. Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- [81] R. Levy, M. Saurat, *Contrôle des revêtement en production industrielle*, *Technique de l'ingénieur* 4-(1989).
- [82] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications*, Ed. Masson, Paris, 1983
- [83] C. GABRIELLI, *Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie*, *Spectra* 2000, 1991, pp 24–34.
- [84] A. MERCER, *The proprieties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other*

- metals in neutral aqueous solution, 5th European symposium on corrosion inhibitor, 1980.
- [85] A. Oni, *Journal of technical Education* 14 (1), 1997, 93-100
- [86] A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit et O.R. Mattos, *Electrochimica Acta*, 1998
- [87] C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier et S. Wu, *Electrochim. Acta*, 55, 2010, pp 6313 – 6321.
- [88] R. S. Lillard, P. J. Moran et H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, pp 1007–1012.
- [89] R. D. Armstrong, R. E. Firman et H. R. Thirk, *Disc. Faraday Soc.*, 56 (1973) 244.
- [90] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 287.
- [91] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin et M. Lagrenée, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 39 (2000) 3732.
- [92] F. Bentiss, M. Lagrenée et M. Traisnel, *J. C. Hornez, Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [93] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 32 (1991) 743.
- [94] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 703
- [95] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet et E. Triki, *corrosion science*, 39, 1997, pp 1711-1724.
- [96] C. Deslouis, M. Duprat, CHR. Tournillon, *Corrosion Science*, 29, 1989, pp 13-30.
- [97] D. You, *Etude des systèmes électrochimiques par leur fonction de transfert, application à l'étude de la corrosion du fer dans une solution de chlorure de sodium, thèse, INP, Toulouse, 1993.*
- [98] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152.
- [99] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363.
- [100] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4 (2013) 1986–1994.
- [101] S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, p. 149, (1990).
- [102] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Dynamic system analysis in corrosion testing. Dechema monographs*, 1986, vol. 101, pp. 185-208.
- [103] G. Mu, X. Li, G. Liu, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 1932-1952.

- [104] W. Durnie, B. Kinsella, R. De Marco, A. Jefferson, *J. Appl. Electroch.*, 31 (2001) 1221-1226.
- [105] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin, *Corros. Sci.*, 94 (2015) 6-20.
- [106] T. Zhao, G. Mu, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1937-1944.
- [107] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian, F. Li, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 585-596.
- [108] N. Srisuwan, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçat de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [109] M. Duprat, Thèse présentée à l'INP, Toulouse, 1981.
- [110] F. Depenyou, A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J.L. Brisset, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 1422-1432.
- [111] A. Grein, B.C. da Silva, C.F. Wendel, C.A. Tischer, M.R. Sierakowski, A.B.D. Mourad, M. Iacomini, P.A.J. Gorinb, F.F. Simas-Tosin, I.C. Riegel-Vidottia, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013), 312.
- [112] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1317.
- [113] F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, *Corrosion.*, 37 (1981) 301.
- [114] W.J. Lorenz, *Dechema monographs* 101, Verlag Chemie, Weinheim, 185 (1986).
- [115] L. J. Li, X. P. Zhang, J. L. Lei, J. X. He, S. T. Zhang, F. S. Pan, *Corros. Sci.*, 63 (2012) 82.
- [116] W.H. Li, Q. He, S.T. Zhang, C.L. Pei, B.R. Hou, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 289
- [117] S. Bilgic, M. Sahin, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 290.
- [118] G. O. Ilevbare and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1545-1569, 2003.
- [119] S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh and R. A. Ahmed, *Applied Surface Science*, vol. 158, pp. 190–196, 2000.
- [120] M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A.M.P. Simões. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, p. 2927.
- [121] J.T. Lu, H.J. Wu, G. Kong, C.S. Che, Q.Y. Xu. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, vol. 16, p.1397.

- [122] B.R. Hinton, L. Wilson. *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, p. 967.
- [123] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Paris : Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2-100-04191-6
- [124] P. Tianlan, M. Ruilin. *Journal of rare earths*, 2009, vol. 27, N°1, p. 159.
- [125] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, *Mi.*, 2003, vol.45, p.33.
- [126] Q.A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 8144.
- [127] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 8th Edition, Mc Graw-Hill, New York, (1973)
- [128] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, *Langmuir*, 12,(1996),2083-2089. .
- [129] K.F. Khaled, M.A. Amin, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1964.
- [130] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J Rameau, *New J. Chem.*, 26 (2002) 946.
- [131] S.A. Ali, A.M. El Shareef, R.F. Al-Ghandi, M.T. Saeed, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2659.
- [132] N. Soltani , M. Khayatkashani , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 46 – 62
- [133] P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* , 3 (1954) 41.
- [134] R. Pestman, R.M. Koster, J.A.Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Catal.*, 198 (1997) 255.
- [135] S. Martinez, M. Mansfeld- Hukovic, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1137–1142.
- [136] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470–2479.
- [137] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 605-615.
- [138] Z. Stoyanov, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493-1499.
- [139] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919-925.
- [140] F. Yaunyuan, C. Shenhao, G. Wenjuan, Z. Yuexing, L. Guangzeng. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.2007, 602, 115-122.
- [141] G.K.Gomma, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 55,131.
- [142] M. Scendo, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 373.
- [143] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee et al, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6865.
- [144] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [145] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, *Corros. Sci.* 18 (1978) 953–960.

- [146] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [147] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Scienc Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [148] G. Achary, H.P. Sachin et al, Materials Chemistry and Physics, 107 (2008) 44.
- [149] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision and E.S.H. El-Ashry: 'Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) Succinic Anhydride', Corrosion, 1991, 47, 677-686.
- [150] C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues, M. A. M. Maciel, A. Echevarria, Corros.Sci., 67 (2013) 281.
- [151] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Corros. Sci. vol. 50, pp. 2172-2181, 2008.
- [152] A. Fouda, M. Moussa, F. Taha, E. Neanaa: Corros. Sci., 1986, 26, 719
- [153] N. Hackerman, E. Mc Cafferty: Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, 1972, 542
- [154] N. Hackerman, E. Snavely Jr., J.S .Payne Jr: J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 677
- [155] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, Corrosion Science, 50 (2008) 55.
- [156] H. Ma, T. Song, H. Sun et al, Thin Solid Films, 516 (2008) 1020.
- [157] C. R. Alentejano, I. V. Aoki, Electrochim. Acta, vol. 49, pp. 2779-2785, 2004.

Résumé

L'objectif dans ce travail est de faire une étude détaillée de l'efficacité des inhibiteurs pour l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers doux. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail sont des inhibiteurs inorganiques (Molybdate de sodium et Dichromate de sodium), ainsi qu'un inhibiteur organique (Benzoate de sodium), et cela dans trois milieux corrosifs : 0,6M NaCl, 0,01M Na₂SO₄ et (0,6M NaCl + 0,01M Na₂SO₄). Cette étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) ainsi que la méthode de la masse perdue pour l'inhibiteur organique (Benzoate de sodium) dans le milieu 0,01M Na₂SO₄. Les analyses de surface sont effectuées par le microscope optique (MO), et on a aussi utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 20 heures d'immersion dans le milieu 0,01M Na₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur inorganique (Dichromate de sodium). Les courbes de polarisation indiquent que les mécanismes d'action des trois inhibiteurs agissent principalement comme des inhibiteurs anodiques et nous avons constaté que le Benzoate de sodium est un bon inhibiteur pour l'acier doux dans les trois milieux étudiés, avec une bonne efficacité de l'inhibiteur à 0,1M = 98,52% pour le milieu 0,01M Na₂SO₄. Les diagrammes d'impédance électrochimiques pour les trois inhibiteurs étudiés, généralement, ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations des inhibiteurs étudiés. Les observations par microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier doux pour les trois inhibiteurs dans les trois milieux mais plus nettement dans le milieu 0,01M Na₂SO₄.

Mots clés : corrosion ; acier doux ; inhibiteur ; polarisation

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة وسيلة لتحسين مقاومة التآكل الكهرو كيميائي للفولاذ اللين عن طريق استخدام المثبتات (الموانع). المثبتات المستخدمة في هذا العمل هي مثبتات غير عضوية (مولبدات الصوديوم وثاني كرومات الصوديوم)، بالإضافة إلى مثبت عضوي (بنزوات الصوديوم) مع أوساط التآكل الثلاثة: كلوريد الصوديوم 0,6 مول/التر ، كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر و (كلوريد الصوديوم 0,6 مول/التر + كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر) . هذه الدراسة تمت بالطرق الكهرو كيميائية (منحنيات الاستقطاب و الرسوم البيانية للمقاومة الكهرو كيميائية) بالإضافة إلى طريقة الكتلة الضائعة للمانع العضوي (بنزوات الصوديوم) في وسط التآكل كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر. تحليل السطح تم بواسطة المجهر الضوئي (MO) ، وكذلك المجهر الإلكتروني (MEB) بالنسبة لوسط التآكل كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر في غياب و وجود مثبت غير عضوي (ثاني كرومات الصوديوم). نتائج منحنيات الاستقطاب تبين أن آليات عمل المثبتات الثلاث مصعديه (انوديك) وأن بنزوات الصوديوم هو مثبت جيد للفولاذ اللين في الأوساط الثلاثة المدروسة مع فعالية جيدة: 98,52% عند 0,1 مول/التر من البنزوات في وسط التآكل كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر. وقد أظهرت الرسوم البيانية للمقاومة الكهرو كيميائية أن المثبتات الثلاثة المدروسة عموما تعمل على عملية نقل الشحنات على سطح غير متجانس لجميع تركيزات المثبت . ملاحظات المجهر الضوئي و المجهر الإلكتروني تؤكد وجود طبقة واقية تشكلت على سطح الفولاذ اللين للمثبتات الثلاثة في أوساط التآكل الثلاثة ولكن بشكل ملحوظ في كبريتات الصوديوم 0,01 مول/التر).

الكلمات المفتاحية: التآكل؛ الفولاذ اللين؛ المثبت؛ الاستقطاب.

Abstract

The objective of this work is to study a means for improving the resistance of electrochemical corrosion of steels by using inhibitors. The inhibitors used in this work are inorganic inhibitors (sodium molybdate and sodium dichromate), and organic inhibitor (sodium benzoate), with three corrosive media: 0.6M NaCl, 0.01M Na₂SO₄ and (0.6M NaCl + 0.01M Na₂SO₄). This study was carried out by electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) in addition to the method of the lost mass for the organic inhibitor (sodium benzoate) in the medium 0.01M Na₂SO₄. The surface analyzes carried out by the optical microscope (OM), and the scanning electron microscopy (SEM) were to examine the micrograph of the surface of mild steel after 20 hours of immersion in the medium 0.01M Na₂SO₄ in absence and in the presence of the inorganic inhibitor (sodium dichromate). The polarization curves indicate that the mechanisms of action of the three inhibitors are mainly acting as anodic inhibitors and we have found that sodium benzoate is a good inhibitor for mild steel in all three media studied with good efficiency : of 98.52% at 0.1M benzoate in the compared with corrosion Sodium sulfate 0.01M Na₂SO₄. The electrochemical impedance diagrams for the three inhibitors studied generally showed that it is a process of transfer of charges on a heterogeneous surface for all concentrations of the inhibitor studied. Observations by optical microscopy (OM) and scanning microscopy (SEM) confirm the presence of a protective layer formed on the surface of mild steel for the three inhibitors in the three media but more clearly in the 0.01M Na₂SO₄ medium.

Key words: corrosion; mild steel; Inhibitor; polarization