

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master Académique

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Raffinage et technologie hydrocarbure**

Présenté par :

Allaoui Oussama

Moulay Smail

Thème

**L'effet inhibitrice de méthoxy méthyl triphenyl
phosphonium chloride contre la corrosion dans un milieu
 H_2SO_4 0.5M**

Soutenu publiquement le : 29/05/2016

Devant le jury :

L. SAKHRI	Professeur	Président	UKM-Ouargla
O.RAHIM	MC/B	Examineur	UKM-Ouargla
K.CHAOUICHE	MA/A	Examineur	UKM-Ouargla
K.MANSOURI	MA/A	Encadreur	Université Ghardia

Année Universitaire : 2015 / 2016

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

أهدي هذا العمل إلى:

من ربّني وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات، إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أمي الحبيبة
إلى من عمل بكدي في سبيلي وعلمني معنى الكفاح وأوصلني إلى ما أنا عليه أبي الكريم أدامه الله لي

إلى إخوتي وإلى كافة عائلة علاوي و عائلة مولاي و قطاف

إلى الأصدقاء: حمزة، سيف الدين، بلال، عبد الرؤف، حسام، عصام، عبد النور، حوتي، محمد،

نزيم، العيد، هشام، مسعود، عبد المعز، أيوب، زكرياء، حسين، الطيب، مصطفى، صاولي....

إلى كل طلبة هندسة الطرائق دفعة 2016

إلى كل هؤلاء نهدي ثمرة عملنا

أسامة علاوي و مولاي إسماعيل

شكر و تقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا إلى انجاز هذا العمل نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل وفي تدليل ما واجهنا من صعوبات، ونخص بالذكر الأستاذ المشرف منصوري خالد الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عوناً لنا في إتمام هذه المذكرة، كما نشكر البروفيسور صخري لخضر الذي منحني شرف رئاسة لجنة المناقشة، كما نتقدم بجزيل الشكر والعرفان للأستاذة رحيم ام الخير والأستاذة شاوش خولة على قبولهم مناقشة هذه المذكرة واثراءها ونخص بالذكر الأستاذة رحيم ام الخير التي لم تدخر جهداً لتوجيه وتقديم المشورة لنا على تحقيق هذا العمل.

كما اتوجه بالشكر الجزيل للسيد لخضاري عباس مسؤول المخبر على مجهوداته الجبارة في مد يد العون لنا. وأخيراً، أتقدم بجزيل شكري إلى كل من مدوا لنا يد العون والمساعدة في إخراج هذه الدراسة على أكمل وجه وأعتذر لكل من سقط اسمه سهواً من هذه القائمة

Table des matières

Table des matières

<i>Abréviations et nomenclatures</i>	<i>I</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>II</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>III</i>
<i>Résumé</i>	
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>

Partie théorique

Chapitre 1 : La corrosion

<i>Introduction</i>	<i>2</i>
<i>1. Définition de corrosion</i>	<i>2</i>
<i>2. Différents types de corrosion</i>	<i>2</i>
<i>2.1. Corrosion chimique</i>	<i>2</i>
<i>2.2. Corrosion électrochimique</i>	<i>3</i>
<i>2.3. Corrosion biochimique</i>	<i>3</i>
<i>3. Importance de la corrosion</i>	<i>3</i>
<i>4. Principales forme de corrosion</i>	<i>3</i>
<i>4.1. Corrosion Généralisée ou uniforme</i>	<i>3</i>
<i>4.2. Corrosion par piquûre.</i>	<i>4</i>
<i>4.3. Corrosion inter granulaire</i>	<i>4</i>
<i>4.4. Corrosion par crevasse</i>	<i>5</i>
<i>4.5. Corrosion galvanique (bimétallique)</i>	<i>5</i>
<i>4.6. Corrosion sélective</i>	<i>6</i>
<i>4.7. Corrosion érosion</i>	<i>6</i>
<i>4.8. Corrosion sous contrainte</i>	<i>6</i>
<i>4.9. Corrosion par frottement</i>	<i>7</i>
<i>4.10. Corrosion a haute température</i>	<i>7</i>
<i>5. Facteurs influents sur le taux de corrosion</i>	<i>7</i>
<i>5.1. La température</i>	<i>7</i>
<i>5.2. Les sels contenus dans la solution</i>	<i>8</i>
<i>5.3. Influence du pH</i>	<i>8</i>
<i>5.4. Influence de la teneur en CO₂</i>	<i>9</i>

Chapitre 2 :Les inhibitions de corrosion

<i>Introduction</i>	<i>10</i>
<i>1. Les méthodes de protection contre la corrosion</i>	<i>10</i>
<i>1.1. La protection par les inhibiteurs</i>	<i>10</i>

Table des matières

1.1.1. Domaines d'utilisations	10
1.1.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion	11
1.1.3. Classification des inhibiteurs de corrosion	11
1.1.4. Les types des inhibiteurs	12
1.1.4.1. Les inhibiteurs anodiques	12
1.1.4.2. Les inhibiteurs cathodiques	12
1.1.4.3. Les inhibiteurs mixtes	12
1.1.5. Inhibition en milieu acide	12
1.1.6. mécanisme d'inhibition	12
1.1.6.1. Type d'adsorption	13
1.1.6.1.1: Adsorption physique	13
1.1.6.1.2: Adsorption chimique	13
1.1.7. Influence de la concentration	13
1.2. Prévention par une forme adaptée des pièces	15
1.3. Protection par les revêtements	15
1.3.1. Revêtements métalliques	15
1.3.2. Revêtement chimique	15
1.3.3. Revêtements organiques	15
1.4. Prévention par les choix des matériaux	15

Chapitre 3 : Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

1. Perte de masse	17
2. La spectroscopie d'impédance électrochimique	17
2.1 Théorie d'analyse expérimentale :	17
2.2 Circuit équivalent le plus simple	20
2.3. Courbe de Nyquist	21
2.4. Les avantages de la courbe de Nyquist	22
2.5. Montage expérimentale	23
3. La potentiométrie	23

Partie pratique

Chapitre 4 : Procédés expérimentaux

1. Equipement et accessoires utilisés	25
2. Dispositif expérimentales	25
2.1. La cellule	26
2.2. Les électrodes	26
3. Mode opératoire	27
3.1. Préparation de l'électrode de travail	27
3.2. Les produits utilisés	28
3.3. Les milieux corrosifs	28

Table des matières

3.4. L'inhibiteur de travail	29
3.5. Préparation des échantillons	29
4. Protocole opératoire des essais électrochimique.....	30
4.1. La polarisation	30
4.1.1. Choix de la vitesse de balayage.....	30
4.1.2. Mesure de potentiel libre.....	30
4.1.3. Courbes de polarisation.....	30
4.1.4. Manipulation des expériences.....	30
4.1.5. Calcul de la vitesse de corrosion.....	30
4.1.6. Température des réactions.....	31
4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	31
4.2.1. Principe	31
4.2.2. Les conditions expérimentales	31
Chapitre 5 : Résultats expérimentaux et discussion	
1. Méthode électrochimique « potentiométrie ».....	32
2. Méthode électrochimique « Spectroscopie d'impédance électrochimique ».....	41
Conclusion générale.....	50
Références bibliographiques.....	51

Abréviations et nomenclatures

<i>Abréviations</i>	
<i>MMPTCL</i>	<i>methoxy methyl triphenyl phosphonium chloride</i>
<i>ET, ER et CE</i>	<i>Electrode de travail, Electrode de référence et contre électrodes</i>
<i>IE</i>	<i>Efficacité d'inhibition</i>
<i>Nomenclatures</i>	
$E_{\text{corr}}, E_a \text{ et } E_c$	<i>Potentiel de corrosion, Potentiel de l'anode et le potentiel de la cathode</i>
E, E_0	<i>Potentiel d'équilibre et le potentiel normal</i>
$i_{\text{corr}} \text{ et } i_{\text{corr}}^0$	<i>Les densités du courant de corrosion dans la présence et l'absence de l'inhibiteur</i>
$I_{\text{corr}}, \beta_a, \beta_c$	<i>L'intensité du courant de corrosion et les coefficients de Tafel anodique et cathodique</i>
$R_p, R_p^0, R_{\text{corr}}$	<i>Les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur et la résistance de polarisation au potentiel de corrosion</i>
$V_{\text{corr}} \text{ et } V_{\text{corr}}^0$	<i>Les vitesses de corrosion dans la présence et l'absence de l'inhibiteur</i>
$R\% \text{ et } R^2$	<i>Rendement d'inhibition et le facteur de corrélation</i>
$K \text{ et } \Theta$	<i>la constante d'équilibre de l'adsorption et la couverture de surfase</i>

Liste des tableaux

<i>Les tableaux</i>	<i>Nom de tableau</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau (II.1)</i>	<i>Résistance de quelques métaux</i>	<i>15</i>
<i>Tableau (III.1)</i>	<i>Les principaux Circuit équivalent d'une cellule électrochimique</i>	<i>21</i>
<i>Tableau (IV.1)</i>	<i>La composition chimique de l'acier X70</i>	<i>27</i>
<i>Tableau (IV.2)</i>	<i>Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail</i>	<i>28</i>
<i>Tableau (IV.3)</i>	<i>Les informations techniques de l'inhibiteur</i>	<i>29</i>
<i>Tableau (V.1)</i>	<i>Les valeurs électrochimiques les plus importantes dans la solution H₂SO₄ 0.5M</i>	<i>33</i>
<i>Tableau (V.2)</i>	<i>Etude de l'isotherme de Langmuir</i>	<i>36</i>
<i>Tableau (V.3)</i>	<i>Etude de l'isotherme de temkin</i>	<i>37</i>
<i>Tableau (V.4)</i>	<i>Etude de l'isotherme de fumkin</i>	<i>38</i>
<i>Tableau (V.5)</i>	<i>Valeur de coefficient de détermination et la pente</i>	<i>39</i>
<i>Tableau (V.6)</i>	<i>Valeur de l'énergie d'adsorption et le type d'adsorption</i>	<i>40</i>
<i>Tableau (V.7)</i>	<i>Les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution H₂SO₄ (0.5M) en absence et en présence d'inhibiteur</i>	<i>43</i>
<i>Tableau (V.8)</i>	<i>Etude de l'isotherme de Langmuir</i>	<i>45</i>
<i>Tableau (V.9)</i>	<i>Etude de l'isotherme de Temkin</i>	<i>46</i>
<i>Tableau (V.10)</i>	<i>Etude de l'isotherme de Frumkin</i>	<i>47</i>
<i>Tableau (V.11)</i>	<i>Valeur de coefficient de détermination et la pente</i>	<i>48</i>
<i>Tableau (V.12)</i>	<i>Valeur de l'énergie d'adsorption et le type d'adsorption</i>	<i>49</i>

Liste des figures

<i>Les figures</i>	<i>Nom de figure</i>	<i>Page</i>
<i>Figure(I.1)</i>	<i>la corrosion uniforme dans une pipe de transport</i>	<i>03</i>
<i>Figure (I.2)</i>	<i>corrosion par piqûre dans une paroi</i>	<i>04</i>
<i>Figure(I.3)</i>	<i>Corrosion inter granulaire dans un tube d'aluminium</i>	<i>05</i>
<i>Figure(I.4)</i>	<i>Pièces d'acier "inoxydable" corrodées par un séjours en eau de mer</i>	<i>05</i>
<i>Figure(I.5)</i>	<i>Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.</i>	<i>05</i>
<i>Figure(I.6)</i>	<i>Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton</i>	<i>06</i>
<i>Figure(I.7)</i>	<i>Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel Hastelloy C276 en milieu acide chlorhydrique</i>	<i>06</i>
<i>Figure (I.8)</i>	<i>Corrosion sous contrainte d'un assemblage en acier allié soudé (contraintes liées au soudage)</i>	<i>07</i>
<i>Figure. (I.9)</i>	<i>Corrosion par frottement</i>	<i>07</i>
<i>Figure (I.10)</i>	<i>Influence de la température sur le taux de corrosion</i>	<i>08</i>
<i>Figure (I.11)</i>	<i>Influence du pH sur la vitesse de corrosion</i>	<i>08</i>
<i>Figure(II.1)</i>	<i>Métal au contact d'un milieu agressif</i>	<i>10</i>
<i>Figure (II.2)</i>	<i>Classement des inhibiteurs de corrosion</i>	<i>11</i>
<i>Figure. (II.3)</i>	<i>Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption</i>	<i>14</i>
<i>Figure (III.1)</i>	<i>ondes sinusoïdales</i>	<i>18</i>
<i>Figure (III.2)</i>	<i>Vecteurs du plan d'impédance de coordonnées rectangulaires et polaires Dans la forme polaire de l'impédance est exprimée</i>	<i>19</i>
<i>Figure (III.3)</i>	<i>Circuit équivalent d'une cellule électrochimique</i>	<i>20</i>

Liste des figures

<i>Figure(III.4)</i>	<i>Courbe de Nyquist. Diagramme d'impédance complexe pour un circuit équivalent</i>	21
<i>Figure(III.5)</i>	<i>Schéma de montage pour les mesures de SIE</i>	23
<i>Figure(III.6)</i>	<i>Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel</i>	24
<i>Figure (IV.1)</i>	<i>dépositif expérimental</i>	25
<i>Figure (IV.2)</i>	<i>Cellule électrochimique</i>	26
<i>Figure (IV.3)</i>	<i>électrode de travail</i>	26
<i>Figure (IV.4)</i>	<i>électrode de référence</i>	27
<i>Figure (IV.5)</i>	<i>Électrode auxiliaire</i>	27
<i>Figure (IV.6)</i>	<i>Solution H₂SO₄ 0.5M</i>	28
<i>Figure (IV.7)</i>	<i>la formule 3D</i>	29
<i>Figure (IV.8)</i>	<i>la formule détaillée</i>	29
<i>Figure (V.1)</i>	<i>La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H₂SO₄ 0.5M sans inhibiteur</i>	32
<i>Figure (V.2)</i>	<i>droites de Tafel obtenues sans inhibiteur</i>	32
<i>Figure (V.3)</i>	<i>Superposition des courbes de $\log i =f(E)$ à différentes concentrations d'inhibiteur dans une solution de H₂SO₄ 0.5M</i>	33
<i>Figure (V.4)</i>	<i>Variation de potentiel (E) en fonction des concentrations (C)</i>	34
<i>Figure (V.5)</i>	<i>Variation de rendement (R) en fonction des concentrations (C)</i>	35
<i>Figure (V.6)</i>	<i>l'évolution de C/θ en fonction de C</i>	37
<i>Figure (V.7)</i>	<i>l'évolution de log(C/θ) en fonction de θ</i>	38
<i>Figure (V.8)</i>	<i>l'évolution de Log(θ/(1-θ)C) en fonction de θ</i>	39

Liste des figures

<i>Figure (V.9)</i>	<i>Diagramme de Nyquist</i>	<i>41</i>
<i>Figure (V.10)</i>	<i>Diagramme de Nyquist sans inhibition (0.5M H₂SO₄)</i>	<i>42</i>
<i>Figure (V.12)</i>	<i>Les courbes de Nyquist d'une électrode XC70 dans une solution H₂SO₄ (0.5M) en absence et en présence d'inhibiteur</i>	<i>43</i>
<i>Figure (V.13)</i>	<i>Variation de la résistance de la solution (R_{ct}) en fonction des concentrations</i>	<i>44</i>
<i>Figure (V.14)</i>	<i>circuit électrique équivalent (CEE)</i>	<i>45</i>
<i>Figure (V.15)</i>	<i>l'évolution de C/Θ en fonction de C</i>	<i>46</i>
<i>Figure (V.16)</i>	<i>l'évolution de Log(C/Θ) en fonction de Θ</i>	<i>47</i>
<i>Figure (V.17)</i>	<i>l'évolution de Log(Θ/(1-Θ)C) en fonction de Θ</i>	<i>48</i>

Résumé

Résumé : Dans ce travail, nous étudions l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organométallique (sels phpsphonium) utilisée comme un inhibiteurs sur la corrosion de l'acier carboné X70. Le composés est: (methoxy méthyl triphenyl phosphonium chloride) $(C_6H_5)_3P^+(Cl)CH_2OCH_3$.

L'étude à été réalisée dans un milieu H_2SO_4 0.5M .Les mesures ont été réalisées par deux méthodes électrochimiques (*Spectroscopie d'impédance électrochimique et la potentiométrie*).

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques. L'ensemble des résultats montrent que le composés (MMTPCL) a été chimiquement adsorbées à la surface de l'acier. et l'adsorption des ces composées à la surface du métal se fait selon le model d'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Dans la solution H_2SO_4 0.5M. et La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion et donne un bon inhibition est de 1ppm, (R=74.19%).

Les mots clés : corrosion , électrochimie , inhibitions , phosphonium , impedance

ملخص: قمنا في هذا العمل بدراسة فاعلية تثبيط المركبات الفلزية العضوية الجديدة (أملاح فسفونيوم) مستعملة كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني

X70. المركب هو : methoxy méthyl triphenyl phosphonium chloride

وقد أجريت الدراسة في وسط (H_2SO_4 0.5M) . أجريت القياسات بواسطة طريقتين كهروكيميائية : منحنيات الإستقرار لتأفان و منحنيات

الممانعة الكهروكيميائية

النتيجة المرجوة هي معرفة سرعة تآكل الفولاذ و بعض المعلومات الكهروكيميائية. تظهر النتائج الإجمالية أن إمتزاز هذا المركب على سطح المعدن هو

إمتزاز كيميائي و هو يخضع لإيزوترم لانغمير في المحلول H_2SO_4 0.5M. و التركيز الجيد الذي يقلل من سرعة تآكل الفولاذ و يعطي تثبيط جيد

هو عند 1ppm (R=74.19%)

الكلمات الدالة: التآكل، الكهروكيميائية، تثبيط، فسفونيوم، الممانعة

Abstract: In this work, we study the inhibitory efficacy of new organometallic compounds (phpsphonium salts) used as a inhibitor on the corrosion of carbon steel X70. The compound is (methoxy methyl triphenyl phosphonium chloride) $(C_6H_5)_3P + (Cl) CH_2OCH_3$.

The study was performed in a 0.5M H2SO4 middle. The measurements were performed by two electrochemical methods (electrochemical impedance spectroscopy and potentiométre).

The results have allowed us to deduce the steel corrosion rate as well as other electrochemical parameters. The overall results show that the compounds (MMTPCL) was chemically adsorbed on the steel surface. and adsorption of these consisted to the metal surface is according to the model of adsorption of the Langmuir isotherm. In 0.5M H2SO4 solution. and The best concentration that decreasing the corrosion rate and gives good inhibition is 1ppm (R = 74.19%).

Key words : corrosion. electrochemical. Inhibitory. Phpsphonium , impedance



***Introduction
générale***

Introduction Générale

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation des métaux et la présence quasi universelle de l'eau dans la terre. La corrosion aqueuse affecte pratiquement tous les domaines de l'activité humaine à partir du bâtiment jusqu'à l'installation et appareils; et en particulier les installations pétrolières et les matériels en contact avec l'eau de mer.

L'importance économique de la corrosion des métaux n'est plus à démontrer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touché Presque tous les domaines de l'économie.

Notre travaille présente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier carboné X70 dans milieux H_2SO_4 0.5M en utilisant (methoxy methyl triphenyl phosphonium chloride). Cette étude a été faite par deux méthodes électrochimique (extrapolation des droites de Tafel et La spectroscopie d'impédance électrochimique) au niveau de laboratoire de chimie de la faculté de sciences appliquées el laboratoire de chimie de la faculté de science matière de l'université Kasdi Merbah-Ouargla.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties principales et une conclusion générale, la première partie, concerne une synthèse théorique, composée de trois chapitres contenant respectivement :

Chapitre I « la corrosion » consiste à la bibliographie de la corrosion, les facteurs provoquant de la corrosion et ces différentes formes, et les type de corrosion.

Chapitre II « Les inhibitions de corrosion » on parle dans cette chapitre sur les méthodes de protection contre la corrosion et les mécanisme d'inhibition.

Chapitre III « Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition» on fait dans ce chapitre généralités sur Les méthodes d'évaluation de la corrosion.

La deuxième partie: partie pratique est subdivisé en deux chapitres Chapitre IV « Procédés expérimentaux » ce chapitre résumé tous les appareilles, les produits chimiques (acides, solvants, ...), les inhibiteurs et tous les conditions qui nous avons utilisée dans ce travail, Chapitre V: « Résultats expérimentaux et discussion » ce chapitre résume ce travail, et en globe tous les résultats obtenus, calculées, et leurs explications, et nous avons terminé ce chapitre par des résultats généraux.

À la fin de ce travail une conclusion générale qui résume les résultats les plus important obtenus dans ce travail.



Chapitre I:

La corrosion

Introduction:

La corrosion est considérée comme l'un des problèmes majeurs de cette époque où les pertes causées par ce phénomène sont chiffrées en millions ou plutôt en milliards de dollars. Elle transforme les nouvelles constructions en squelettes fracassés, les machines en vieilles choses usées et les moteurs en un tas de ferrailles inutilisables.

1. Définition de corrosion:

La corrosion est définie comme une « interaction physico chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique, on notera que ces zones peuvent parfois se superposer. Donc la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif, Il existe trois types de corrosion: la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par : L'atmosphère, Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....), Les gaz, Les sels,.....etc. [1]

2. Différents types de corrosion:

Le processus de corrosion consiste en une réaction hétérogène chimique ou électrochimique qui se produit à la surface de séparation matériau métallique - milieu ambiant. La corrosion est donc un mode de dégradation progressant à partir de la surface du matériau. La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion : [2]

2.1. Corrosion chimique:

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique. [2].

2.2. Corrosion électrochimique:

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolytique. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion. [2]

2.3. Corrosion biochimique:

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme de développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal. [2]

3. Importance de la corrosion :

L'importance de l'étude de la corrosion est double :

- La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur,etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métallique. [1]

4. Principales formes de corrosion:

4.1. Corrosion Généralisée ou uniforme:

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



Figure(I.1): la corrosion uniforme dans une pipe de transport.

- **Prévention :**

- Revêtement métalliques ou organique.
- Modification du milieu (action sur le PH, température et la teneur en O₂).
- Elimination de l'élément corrosif et nettoyage. [3]

4.2. Corrosion par piqûre :

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



Figure (I.2) : corrosion par piqûre dans une paroi

- **Prévention :**

- Utiliser les matériaux les plus résistants à la corrosion par piqûre
- L'addition des éléments améliorant la résistance à la piqûre.

4.3. Corrosion inter granulaire :

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.



Figure (I.3): Corrosion inter granulaire dans un tube d'aluminium

4.4. Corrosion par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.



Figure.(I.4): Pièces d'acier "inoxydable" corrodées par un séjours en eau de mer

4.5. Corrosion galvanique (bimétallique) :

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



Figure (I.5): Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.

- **Prévention :**

- En utilisant avec précaution les revêtements en maintenant le milieu en bon état.
- En réduisant l'agressivité du milieu (température, ajout d'inhibiteurs).

4.6. Corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un composant d'alliages qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse. [3]



Figure (I.6) : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

4.7. Corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement. [3]

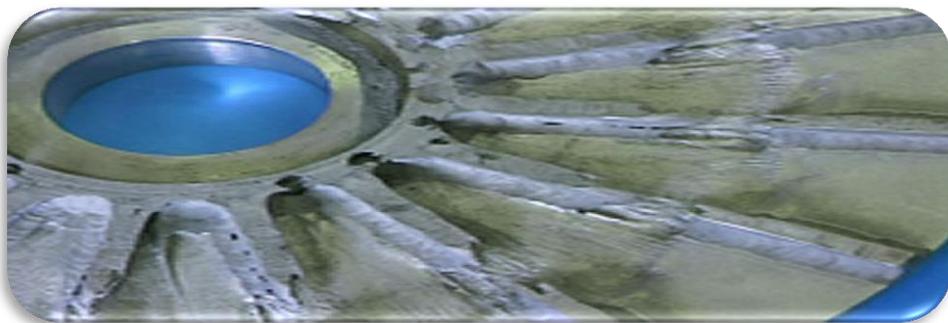


Figure (I.7): Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliage nickel Hastelloy C276 en milieu acide chlorhydrique

4.8. Corrosion sous contrainte:

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. [3]



Figure (I.8) : *Corrosion sous contrainte d'un assemblage en acier allié soudé (contraintes liées au soudage)*

4.9. Corrosion par frottement :

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



Figure (I.9): *Corrosion par frottement*

4.9. Corrosion a haute température :

C'est une fissuration de métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.[4]

5. Facteurs influents sur le taux de corrosion:

Les facteurs qui influent sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène et par conséquent sur le taux de corrosion dans une solution aqueuse sont cités ci-dessous.

5.1. La température :

Dans un système ouvert, le taux de corrosion uniforme ou par piqûre d'un acier ou du fer augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 80°C. Aux températures élevées, le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène dans l'eau. D'autre part, dans

un système fermé, où l'oxygène est emprisonné dans la solution, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, (Fig. I.10) [5].

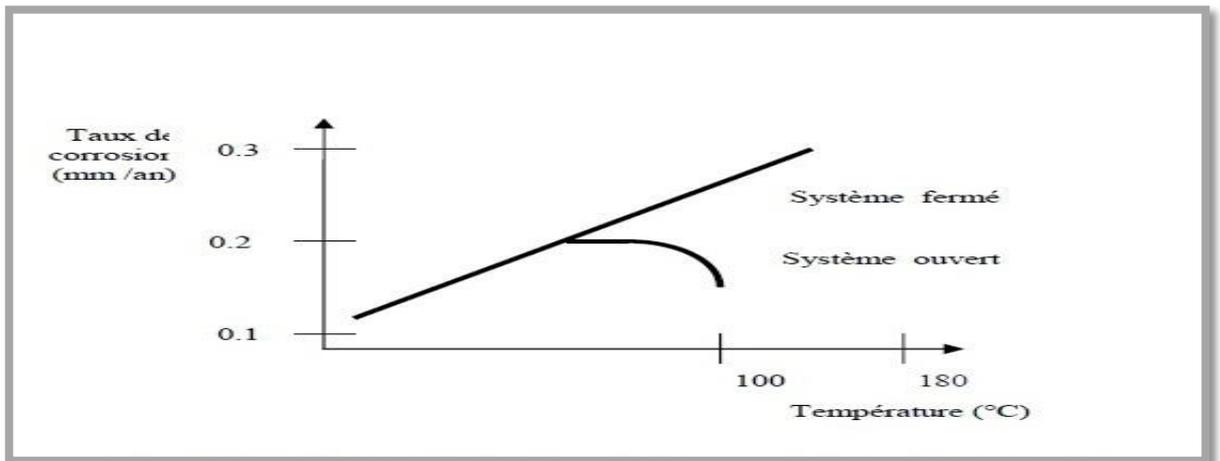


Figure (I.10) : Influence de la température sur le taux de corrosion

5.2. Les sels contenus dans la solution :

En présence de certains sels dans la solution tels que les chlorures, les sulfates, etc. le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des sels jusqu'à des valeurs de concentrations relativement élevées où le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène [5].

5.3. Influence du pH :

Dans les milieux très acides c'est-à-dire en dessous du $\text{pH} = 4.5$, la vitesse de corrosion augmente très rapidement, avec un pH compris entre 4.5 et 8.5 la vitesse de corrosion est pratiquement indépendante de ce dernier. Voir Figure (I.12). Ce n'est que dans les milieux très alcalins (à partir d'un $\text{pH} = 8.5$ jusqu'à 12) que la vitesse de corrosion diminue considérablement d'autant plus que le pH augmente.

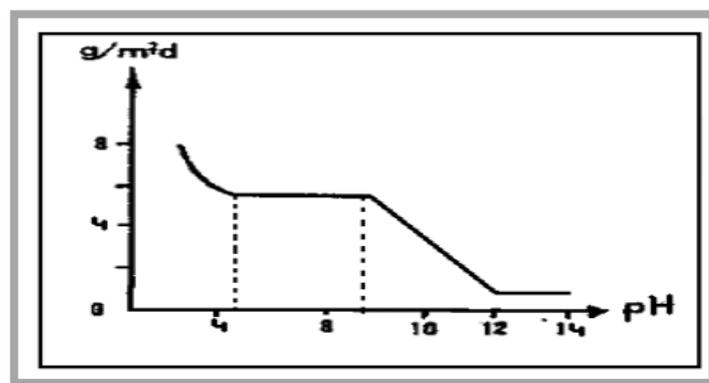


Figure (I.11) : Influence du pH sur la vitesse de corrosion

5.4. Influence de la teneur en CO₂ :

La vitesse de corrosion par CO₂ dépend de la teneur en CO₂ c'est à dire de la pression partielle de CO₂ dans les gaz associés. [3]

- $P_{CO_2} = P \text{ totale} * \text{pourcentage molaire de CO}_2$ On admet généralement
- pour $P_{CO_2} < 0.5 \text{ bar}$: pas de corrosion.
- Pour $0.5 \text{ bar} < P_{CO_2} < 2 \text{ bar}$: corrosion possible.
- $P_{CO_2} > 2 \text{ bars}$: Corrosion rapid.



***Chapitre II:
Les inhibitions de
corrosion***

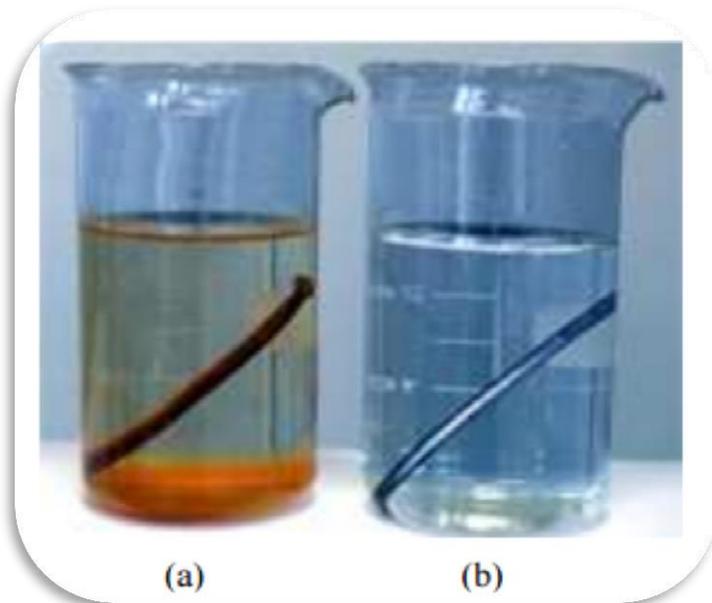
Introduction:

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion, Pour lutter contre la corrosion il ya différents types de solutions on distingue. [11]

1 .Les méthodes de protection contre la corrosion:

1.1. La protection par les inhibiteurs:

Définition: Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralenti ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (Fig. II. 1) [8].



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Figure (II.1): Métal au contact d'un milieu agressif

1.1.1. Domaines d'utilisations:

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- 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 des métaux.

1.1.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion:

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont:

le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [9] :

$$R \% = [(u_0 - u) / u_0] * 100 \%$$

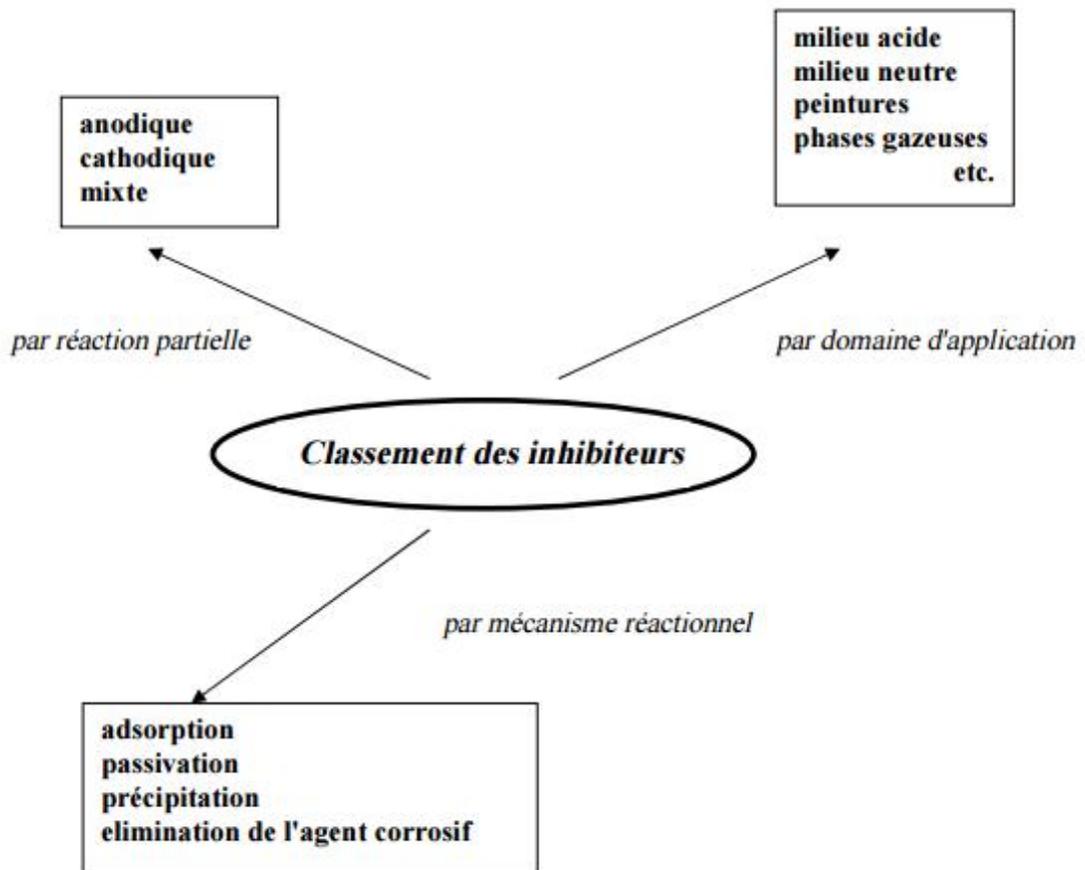
Où : u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs.

u : est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

1.1.3. Classification des inhibiteurs de corrosion :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Fig. II.2) [8]:

- par réaction partielle
- par domaine d'application
- par mécanisme réactionnel



Figure(II.2): Classement des inhibiteurs de corrosion

1.1.4. Les types des inhibiteurs :

1.1.4.1. Les inhibiteurs anodiques : Ils diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. [10]

1.1.4.2. Les inhibiteurs cathodiques :

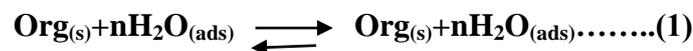
Ils diminuent la densité de courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. [10]

1.1.4.3. Les inhibiteurs mixtes :

Ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il ne modifie que le potentiel de corrosion. [10]

1.1.5. Inhibition en milieu acide :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris, l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante [7]



Où [n] est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre [n] est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. [6]

1.1.6. mécanisme d'inhibition :

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- l'étude des isothermes d'adsorption,
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons. [6]

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances. [6]

1.1.6.1. Type d'adsorption: L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [7].

1.1.6.1 .1: Adsorption physique:

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0)[7]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 . [6]

1.1.6.1.2: Adsorption chimique :

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

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons. [6]

1.1.7. Influence de la concentration :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'isotherme classique suivante:

- **Langmuir:**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [6]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \dots \dots \dots (2)$$

Chapitre II. Les inhibitions de corrosion

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

$$V_{des} = K_{des} * \theta \dots \dots \dots (3)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des} * \theta \dots \dots \dots (4)$$

$$\theta / (1-\theta) = K_{ads} / K_{des} = bC_{inh} \dots \dots \dots (5)$$

La fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = bC_{inh} / (1 + C_{inh}) \dots \dots \dots (6)$$

b= le coefficient d'adsorption

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions.[6]

On appelle **double couche électrique**, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. (Fig. II.3) montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [7]. L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface. [6]

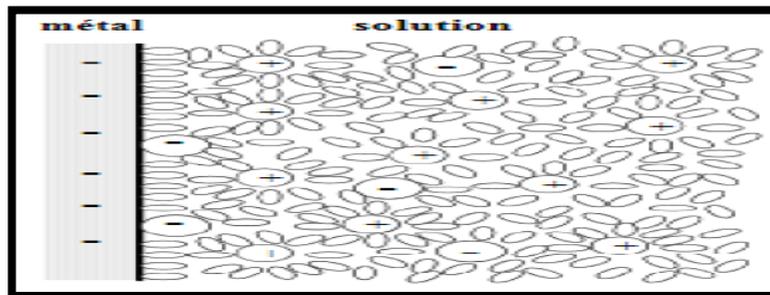


Figure (II.3): Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption

1.2. Prévention par une forme adaptée des pièces :

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur contrôle la durée de vie de la pièce de façon déterminante. [11]

1.3. Protection par les revêtements :

Les revêtements sont des couches protectrices utilisées pour protéger la surface du métal, il existe différents types de revêtements qui sont [11]

1.3.1. Revêtements métalliques :

Les métaux sont recouverts par d'autres métaux de différentes manières. Pour chaque méthode, il existe souvent une grande variété de techniques. L'acier peut être traité, en prenant comme exemple des pièces en acier qui peuvent être trempées à chaud dans du zinc ou chauffées avec de la poudre de zinc. [11]

1.3.2. Revêtement chimique :

On produit les revêtements chimiques par anodisation, dans ce processus on produit le revêtement, généralement un oxyde sur une surface de métal de façon à ce que le métal soit une anode dans une pile contenant un électrolyte. [11]

1.3.3. Revêtements organiques :

Il existe une grande variété de revêtements organiques parmi lesquelles les polymères et les peintures, ces revêtements limitent ou empêchent l'accès du milieu corrosif au métal et sont souvent faciles à appliquer. L'utilisation des oxydes de zinc et le carbonate de calcium comme des additifs à la peinture, fait diminuer la perméabilité du revêtement. [11]

1.4. Prévention par les choix des matériaux :

Le comportement vis-à-vis de la corrosion est un critère primordial que l'ingénieur doit prendre en considération lors du choix des matériaux. [12]

Tableau (II.1): Résistance de quelques métaux

	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>
<i>Air humide</i>	+	+	+	+	+	<i>m</i>
<i>Eau froide Naturelle aérée</i>	<i>m</i>	+	+	+	-	+
<i>Eau de mer</i>	-	+	+	<i>m</i>	<i>m</i>	-

Chapitre II. Les inhibitions de corrosion

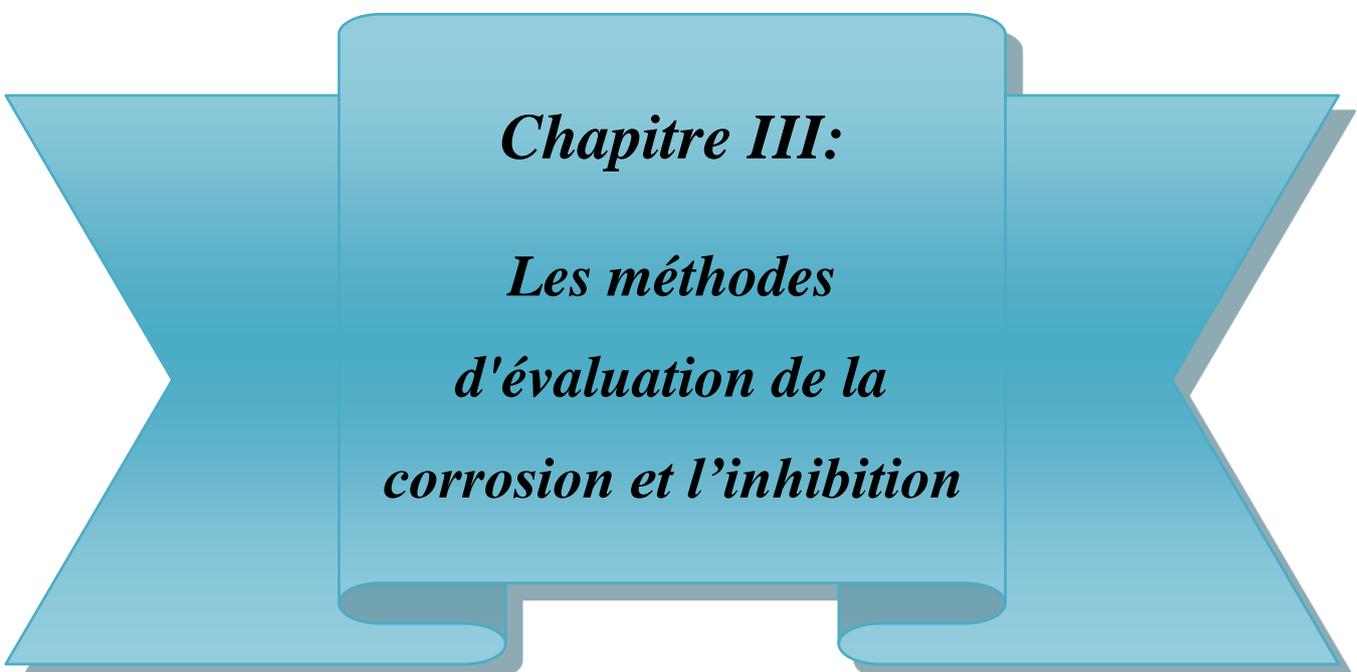
Acide non oxydant	-	<i>m</i>	<i>m</i>	+	-	-
Acide oxydant	-	+	<i>m</i>	-	-	-
Acide+Cl-	-	+	<i>m</i>	-	-	-
Base + O₂	+	+	+	+	-	-
Oxydation à haute température	<i>m</i>	+	+	-	-	-

Avec :

+ : bonne résistance

m : résistance moyenne ;

- : mauvaise résistance



Chapitre III:
Les méthodes
d'évaluation de la
corrosion et l'inhibition

1. Perte de masse:

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 P subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante[6]

2. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante pour caractériser bon nombre de propriétés électriques des matériaux et leurs interfaces par voie électronique des électrodes conductrices. SIE est utile de comprendre les processus chimiques et physiques dans les solutions dans la région des solides.[13]

De nombreux processus microscopiques prennent place dans une cellule électrochimique lorsqu'il est stimulé électriquement. Ils comprennent les transports d'électrons par des conducteurs électroniques, le transfert d'électrons à les interfaces électrode-électrolyte vers ou à partir d'espèces atomiques qui proviennent de la cellule matériaux et de son environnement. Le débit de particules chargées, le courant, dépend de la Résistance ohmique des électrodes et l'électrolyte et sur les taux de réaction à les interfaces électrode-électrolyte. Un certain nombre de paramètres peuvent être tirés de spectre SIE; celles qui sont pertinentes que dans la matière elle-même, comme la constante conductivité, la constante diélectrique, la mobilité des charges, concentrations à l'équilibre des espèces chargées, et le taux de production de recombinaison, et celles qui sont pertinentes à une électrode-matériau interface, tels que les constantes des taux d'adsorption de réaction, la capacité de la région d'interface, et le coefficient de diffusion des espèces neutres dans électrode. SIE a considéré que ces comportements analogues à des résistances, des condensateurs et inductances, qui entravent le flux d'électrons dans un circuit à courant alternatif, tandis que dans la théorie DC, la résistance est la seule qui entrave le flux d'électrons. [14]

2.1. Théorie d'analyse expérimentale :

Une cellule électrochimique peut être considérée comme étant l'impédance à une petite excitation sinusoïdale. SIE utilise des signaux du courant alternatif (AC) pour déterminer l'impédance sur une plage de fréquences. La théorie d'impédance électrochimique est une branche de la théorie qui décrit (AC) la réponse d'un circuit à une tension en courant alternatif ou en fonction de la fréquence. La performance d'une cellule électrochimique peut être

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

représentée par un circuit équivalent de résistances et des condensateurs. L'impédance est décrite par une équation analogue à La loi d'Ohm ($E = IR$), où E est le potentiel à courant continu, I est le courant, et R est la résistance au courant continu (DC) :

$$E = I Z \dots \dots \dots (1)$$

E et I sont le potentiel (volt) et courant (ampère) respectivement. Z est défini comme impédance, l'équivalent de la résistance en courant alternatif, **ohm (Ω)**.

Une courbe typique d'une onde sinusoïdale potentiel (E) appliquées est la résultante de courant alternatif sous forme d'onde (I) est représenté sur la Figure (1.1). L'équation de potentiel appliqué est :

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \dots \dots \dots (2)$$

$E(t)$: tension en fonction de temps, E_0 : l'amplitude de tension, t : le temps (s)

ω : la pulsation (radians par seconde = $2\pi f$), F : la fréquence (Hz)

$$I(t) = I_0 \sin (\omega t + \varphi) \dots \dots \dots (3)$$

$I(t)$ = courant en fonction de temps, I_0 = amplitude, φ = l'angle de déphasage (rad).

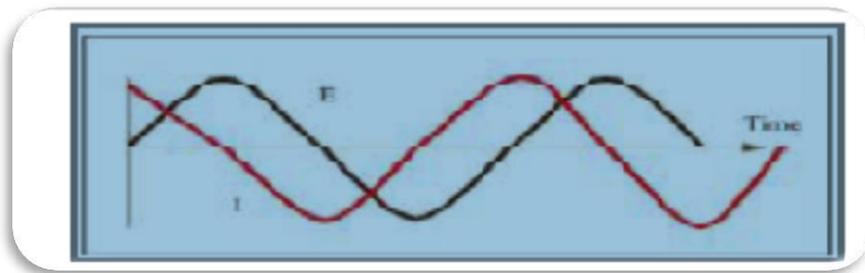


Figure (III.1): ondes sinusoïdales ;

Potentiel appliqué (E), noir, et résultant de courant (I), rouge.

Les deux ondes sinusoïdales sont différentes en amplitude et sont décalées dans le temps ce qui implique qu'ils sont en opposition de phase. Dans un montage purement résistif, le potentiel et le sinus actuelle ondes serait exactement en phase, ne différant que par l'amplitude.

Dans les expériences de **SIE** l'impédance est exprimée comme vecteur, où les données brutes à chaque fréquence mesurée se compose des éléments réels et imaginaires de l'application potentiel et la valeur mesurée, la composante réelle de la tension (E'), l'imaginaire composante de la tension (E''), la composante réelle du courant (I'), et de l'imaginaire composante du courant (I''). L'amplitude et la direction d'un vecteur dans le plan de droite du système orthogonal des axes peuvent être exprimées par la somme des vecteurs composants.

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

Par exemple, le vecteur d'impédance est:

$$z(\omega) = z' + z'' \dots \dots \dots (04)$$

Z' : partie réelle du vecteur impédance $Z(\omega)$,

Z'' : partie imaginaire du vecteur impédance $Z(\omega)$.

i : le nombre imaginaire.

Le vecteur d'impédance peut être tracé dans le plan avec coordonnées rectangulaires ou polaires, comme montre la Figure (III.2). Les deux coordonnées rectangulaires sont les valeurs :

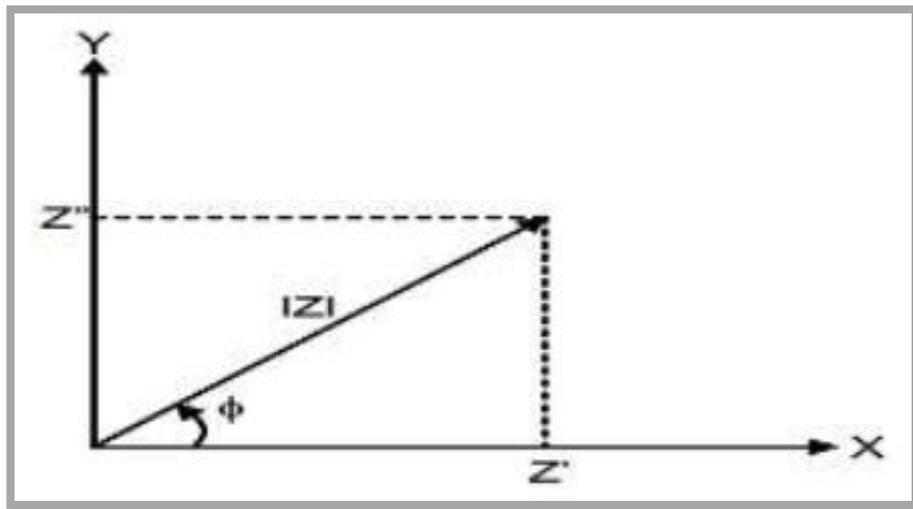
$$z' = |z| \cos\varphi \dots \dots \dots (05) \quad z'' = |z| \sin\varphi \dots \dots \dots (06)$$

A Partir de ces données, le déphasage (φ) et l'impédance totale $|Z|$ pour chaque fréquence. appliquée l'angle de phase est :

$$\varphi = \tan^{-1}(z''/z') \dots \dots \dots (08)$$

L'impédance est absolue :

$$|Z| = [(z')^2 + (z'')^2] \dots \dots \dots (09)$$



*Figure (III.2): Vecteurs du plan d'impédance de coordonnées rectangulaires et polaires
Dans la forme polaire de l'impédance est exprimée*

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) \dots \dots \dots (09)$$

Cela peut être converti à la forme rectangulaire en utilisant la relation d'Euler;

$$\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j \sin\varphi \dots \dots \dots (10)$$

Pour l'équation(09) le nombre d'impédance complexe est exprimé;

$$Z(\omega) = |Z| (\cos\varphi + j \sin\varphi) \dots \dots \dots (11)$$

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

La partie réelle du nombre d'impédance complexe est une résistance pure et de l'imaginaire composant est combinée d'une capacité et d'inductance. L'impédance totale dans un circuit est l'opposition combinée de toutes ses résistances, condensateurs, inductances et à l'écoulement de électrons.[14]

Les données de l'SIE peuvent être représentées dans différents formats. Chaque format a certains avantages pour révéler des caractéristiques particulières d'un système chimique. Des données parcelles, il est possible d'obtenir un circuit équivalent pour n'importe quelle cellule électrochimique. L'interprétation de circuit la plus simple et la plus importante seront exposés en section suivante. [14]

2.2. Circuit équivalent le plus simple:

Le circuit équivalent d'une cellule électrochimique simple est connu sous le nom de Randle circuit. Le circuit de Randle est illustré dans la figure (III.3). Le courant total à travers d'interface est la somme des contributions des processus faradique, et la charge de double couche, IC, étant donné que les éléments en parallèle. La capacité dans le circuit de la Randle, représentée comme C_{dl} , est la capacité double couche qui est presque une capacité pure.

Le processus faradique est un processus dépendant de la fréquence ne peut donc pas être considérées comme de simples éléments de circuit linéaire, comme, R et C. Elle doit être considérée que Z_f impédance générale. Ce pendant, comme le courant doit passer par la résistance de solution, il est représenté comme la résistance ohmique, R_{Ω} , dans un circuit équivalent.

L'interprétation la plus simple de l'impédance faradique consiste à examiner une série combinaison de résistances en série, R, et une pseudo-capacité, C_s Comme on le voit dans le Figure (III.3) où il existe d'autres interprétations sépare la résistance pure, la résistance de transfert, R_{ct} , d'une autre impédance générale, impédance de Warburg, Z_w , qui représente la résistance au transfert de masse, comme expliqué dans les sections suivantes:[13]

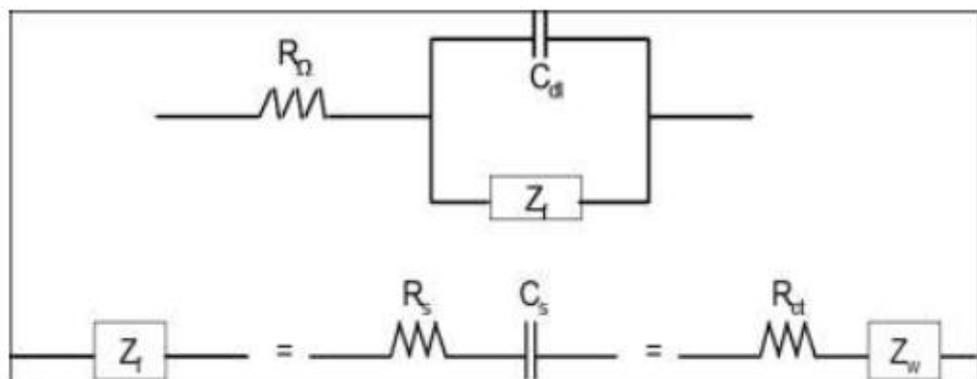
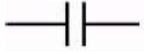
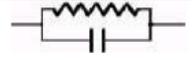


Figure (III.3): Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

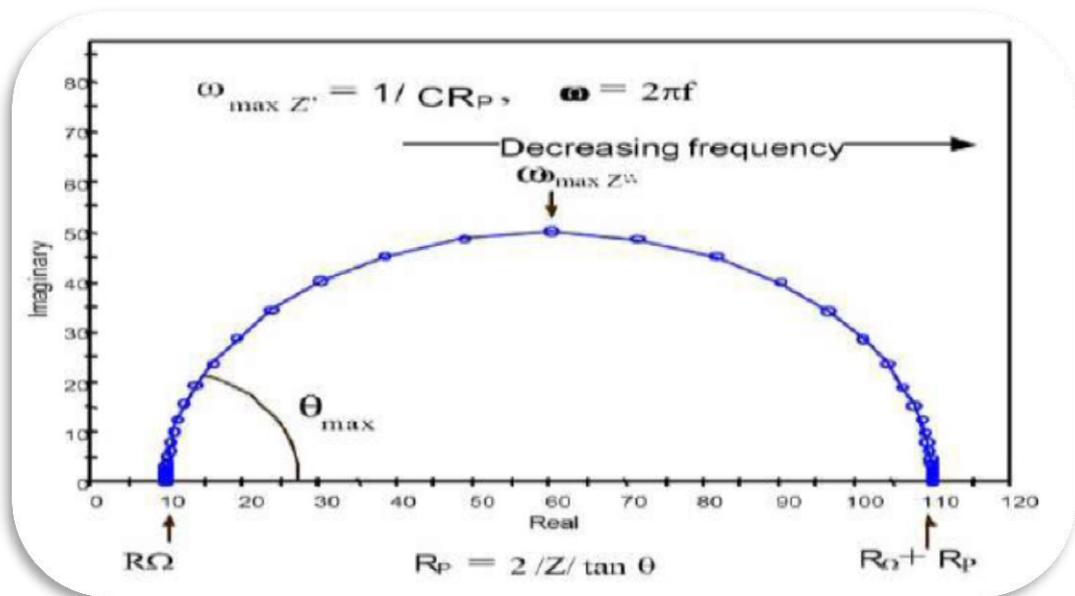
Les expressions d'impédance pour certains circuits électriques sont présentées dans le tableau ci-dessous. Détermination de l'impédance totale a besoin de connaître l'impédance les valeurs de chaque élément électrique dans un circuit. Pour calculer l'impédance totale est très importante de comprendre la combinaison des éléments électriques, parallèle ou en série. [14]

Tableau (III.1): Les principaux Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

Elément de Circuit	L'équation de l'Impédance	
	$Z = R + 0j$	$j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - j/\omega C$	$\omega = 2\pi f$
	$Z = 0 + j\omega L$	$\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$	

2.3. Courbe de Nyquist:

Une technique répandue pour l'évaluation des données d'impédance est le diagramme de Nyquist d'impédance complexe comme on le voit dans la figure suivante, l'imaginaire composante de l'impédance (Z'') est porté en fonction de la composante réelle de l'impédance (Z') à chaque excitation de fréquence. L'intérêt de cette figure illustre la réponse attendue du circuit équivalent d'une cellule électrochimique simple, et pourrait être utilisée pour calculer la résistance ohmique (R_Ω), la résistance de polarisation (R_p), et la capacité de double-couche (C_{dl}). [13]



Figure(III.4): Courbe de Nyquist. Diagramme d'impédance complexe pour un circuit équivalent

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

A des fréquences élevées que la résistance non compensée (résistance ohmique, R_{Ω}) contribue à la partie réelle de l'impédance, alors que de très basses fréquences à cette mesure de résistance contribuent également au transfert de charge (R_{ct}) ou de la résistance de polarisation (R_p). Aux fréquences plus élevées la forme d'onde d'excitation devient beaucoup plus rapide que le taux de transfert de charge de devenir le R_p transparente à la technique. La courbe de Nyquist qui montre la Figure (III.4) est une simple cellule, bien connu sous le nom des cellules Randles .Il peut être interprétée comme un simple circuit Comme illustré dans la Figure(III.4)

La courbe de Nyquist Figure(III.4) à des fréquences élevées du Z_{im} devient zéro, où le demi-cercle touche l'axe des x. L'impédance à cette fréquence élevée est créée par la résistance ohmique, R_{Ω} . A la limite basse fréquence le demi-cercle coupe l'axe Z_{rea} où les Z_{im} atteindre zéro nouveau.

L'impédance à cette basse fréquence est régie par une pure résistance, mais la valeur à ces basses fréquences est $R_{\Omega} + R_p$ ou $R_{\Omega} + R_{ct}$. À fréquences intermédiaires de Nyquist graphique montre une valeur maximale de la partie imaginaire, a la fréquence à laquelle ce maximum se produit la capacité de la double Couche peut être calculée par le rapport :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega Z''_{max} R_{ct}}$$

ω : la pulsation (radians par seconde = $2\pi f$), f : fréquence en Hertz (1 / s) ,

C_{dl} : capacité de double couche (farads, F), R_p : La résistance de polarisation (ohms, Ω)

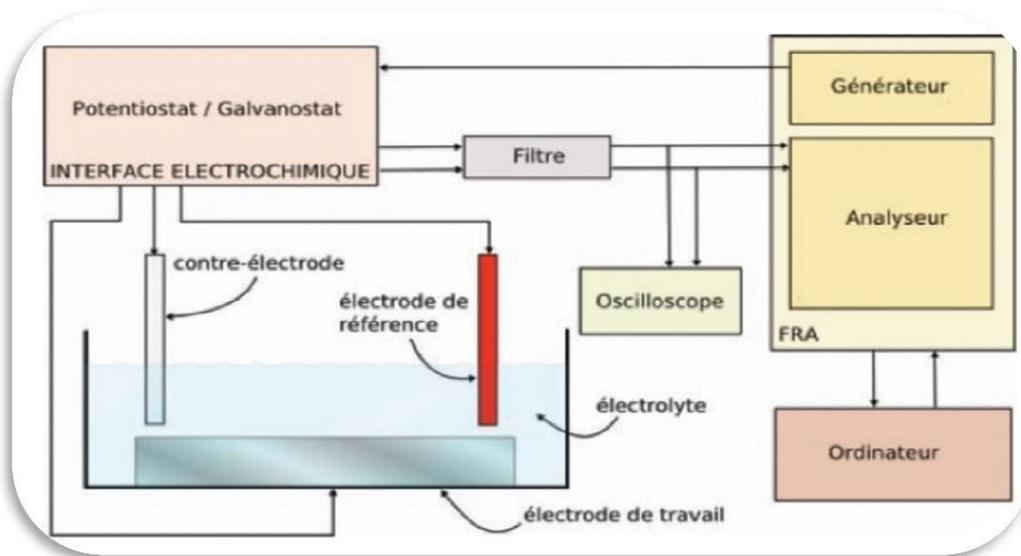
R_{Ω} représentera l'impédance aux hautes fréquences. Il s'agit compatible avec le fait que R_p peut être mesurée par une technique DC tout R_{Ω} . Par exemple, la résistance de polarisation peut être utilisée pour calculer le taux de corrosion d'un matériau d'électrode dans un électrolyte donné. [14]

2.4. Les avantages de la courbe de Nyquist

- Est facile d'extrapoler la valeur de la résistance ohmique R_{Ω} .
- Le format graphique permet de voir les effets de la résistance ohmique.
- Fréquence n'apparaît pas explicitement.
- La résistance ohmique et la résistance de polarisation peut être facile à lire directement à partir de la courbe de Nyquist, mais la capacité d'électrode peut être calculée seulement après l'information de fréquence est connue. [14]

2.5. . Montage expérimentale :

Le montage classique pour effectuer les mesures de (SIE) repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode Figure(III.5). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. Dans les exemples traités dans cette thèse, le choix de l'électrode de référence se fera en fonction de l'électrolyte et du matériau étudié présent dans la cellule. En présence d'ions chlorures ou quand la présence de chlorure n'est pas gênante, on utilisera l'électrode de calomel saturé (ECS). La contre-électrode est une électrode en platine de taille suffisante pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système.[15]



Figure(III.5): Schéma du montage pour les mesures de SIE

3.La potentiométrie:

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{cor}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limitent

Chapitre III. Les méthodes d'évaluation de la corrosion et l'inhibition

de diffusion. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [7] Figure (I.13) .

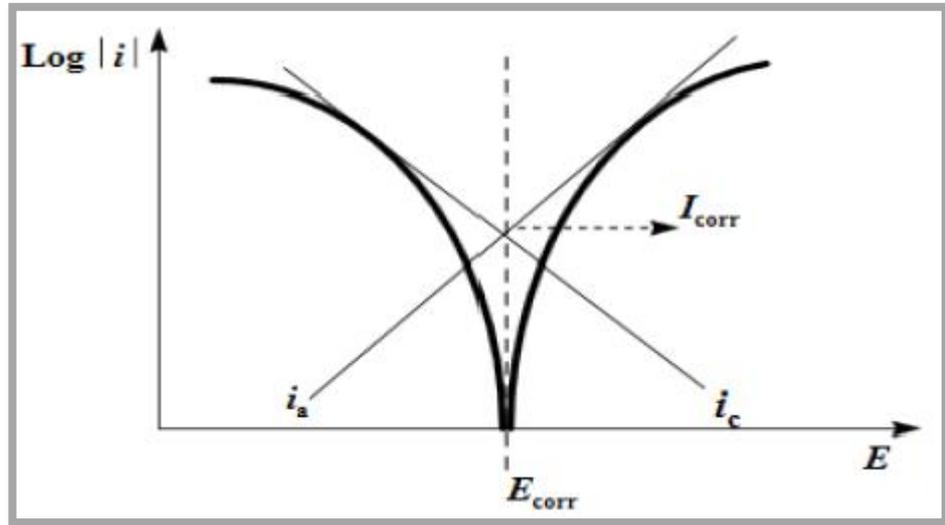


Figure (III.6) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

-Les conditions d'application de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel sont:

- Corrosion uniforme du métal .
- Effets ohmiques très négligeable.
- Produits de corrosion sous forme d'ion dissous (soluble dans le milieu corrosif).
- Mécanisme réactionnel indépendant du potentiel.
- Absence total de l'effet de transfert de masse (matière).

On mesure la vitesse de corrosion par une extrapolation des droites de Tafel surtout dans des essais de laboratoire, en milieu acide. La méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude d'inhibiteurs.[6]



*Chapitre IV:
Procédés
expérimentaux*

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité inhibitrice par voie électrochimique de nouveaux composés organométallique (**methoxy methyl triphenylphosphonium chloride**), $(C_6H_5)_3P^+ CH_2OCH_3 + Cl^-$; (MTPCL) vis-à-vis la corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide sulfurique H_2SO_4 $0.5M$ qui a été préparé à partir de l'acide concentré (97%). L'étude a été faite par deux méthodes électrochimiques au niveau de laboratoire de chimie de la faculté des sciences appliquée de l'université Kasdi Merbah-Ouargla.

1. Equipement et accessoires utilisés :

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure (IV.1)) constitué par un **Potentiostat- Galvanostat** de marque **TACUSSEL de type PGZ 301**, permettant de faire les mesures électrochimiques, un micro-ordinateur, avec une interface adéquate, piloté par le logiciel « **Volta Master 4** » permettant les traitements des données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et de déterminer les différents paramètres électrochimiques.



Figure (IV.1): dispositif expérimental

2. Dispositif expérimentales :

2.1. La cellule : Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure de verre pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, munie de cinq rodages coniques permettant l'introduction des électrodes.



Figure (IV.2): Cellule électrochimique

2.2. Les électrodes :

- **Électrode de travail (ET):** L'électrode de travail utilisée est **X70** découpée en petite plaque cylindrique d'une surface active de **1cm²**. L'électrode est introduite dans un porte échantillon. L'étanchéité est assurée par un joint de téflon qui délimite une surface active de **1cm²**. Le contact électrique se fait sur la surface arrière du cylindre.



Figure (IV.3): électrode de travail

- **Électrode de référence (ER):** Est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl), constituée par le système $Hg / Hg^2Cl^2 / KCl$. Cette électrode de référence notée (ECS), son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241mv par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.

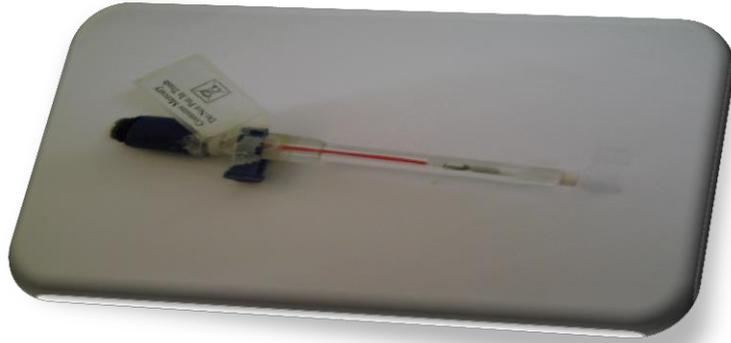


Figure (IV.4): électrode de référence

- > **Électrode auxiliaire ou contre électrodes (CE):** Est une plaque de platine polie de 1cm^2 de surface, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.



Figure (IV.5):Électrode auxiliaire

3. Mode opératoire:

3.1. Préparation de l'électrode de travail :

Un échantillon d'acier **X70** de la composition chimique mentionnée dans le *tableau* (IV.1) a été utilisé pour préparer l'électrode de travail.

Sa composition chimique a été déterminée au laboratoire ANABIB à Ghardaïa.

Tableau (IV.1): La composition chimique de l'acier X70

Elément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur % (10^{-3})	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

3.2. Les produits utilisés:

Tableau (IV.2): Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail

Les produits	La formule chimique	Degré de pureté	La densité	La masse molaire
Acide sulfurique	H_2SO_4	97 %	1.84 g/ml	98.07 (g/mol)
Acétone	CH_3COCH_3	Pure	/	46(g/mol)
L'eau distillée	H_2O	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)

3.3. Les milieux corrosifs :

Acide sulfurique 0.5M (H_2SO_4) obtenu par dilution d'acide concentré (97%) de marque organics avec l'eau distillée.

-On calcule la concentration de cette bouteille à partir de la loi suivante :

$$C_{H_2SO_4} = \frac{10 * P * d}{M}$$

Avec :

- ❖ P : pourcentage de concentration de la bouteille commerciale
- ❖ d : la densité
- ❖ M : la masse molaire

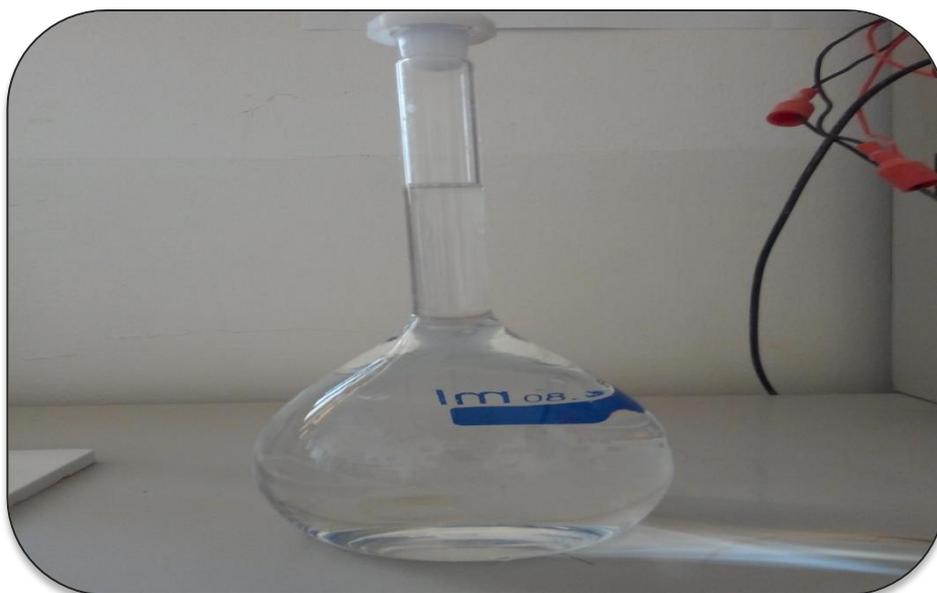


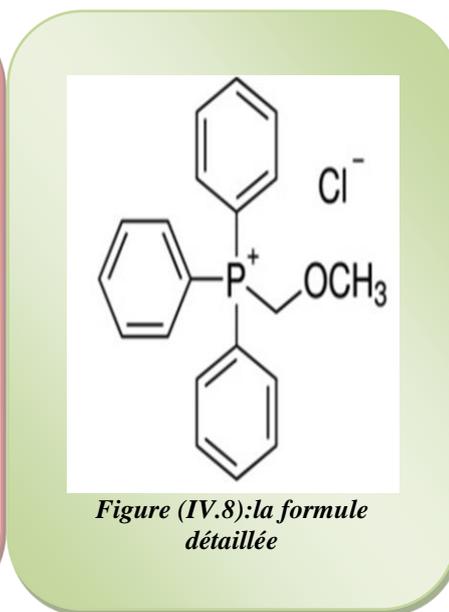
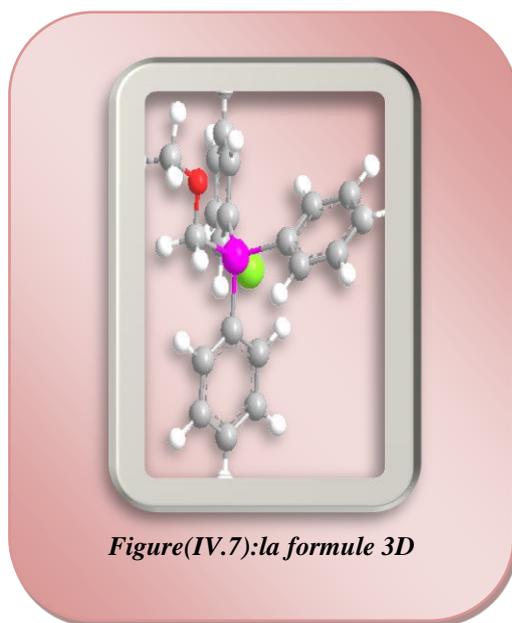
Figure (IV.6): Solution H_2SO_4 0.5M

3.4. L'inhibiteur de travail :

L'inhibiteur utiliser dans ce travail c'est(**methoxy methyl triphenyl phosphonium chloride**) ($C_6H_5)_3P^+(Cl^-)CH_2OCH_3$.

Tableau (IV.3) :Les informations techniques de l'inhibiteur

<i>La masse molaire</i>	<i>la formule</i>	<i>Apparence</i>	<i>État physique</i>	<i>Solubilité</i>	<i>Stockage</i>	<i>Point de fusion</i>	<i>Analyse élémentaire</i>
342,79 g/mol	$C_{20}H_{20}ClOP$	Poudre	solide	Soluble dans l'eau et l'acide	stocker à température ambiante	185-195°C	C=70.07% H=5.88% CL=10.34% O=4.67% P=9.04%



3.5.Préparation des échantillons :

On pèse 100mg d'inhibiteur et mettez-le dans un fiole de 1000ml, ensuite on remplit avec l'acide sulfurique jusqu'à 1000 ml, cette solution appelée la solution mère. A partir de solution mère on prépare plusieurs concentrations par l'application loi de dilution.

Après les calculs on a préparé les concentrations suivantes dans un fiole de 500ml : **1ppm, 8ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm** .

4. Protocole opératoire des essais électrochimique:

On utilise l'acier sous forme cylindrique de surface active 1cm²Figure (IV.3).

Un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique sur la surface de travail de l'électrode.

On a utilisé un papier abrasif à finesse de 400, 600, 800, 1000, 1200 et en fin 4000µm. En même temps un jet d'eau assure le dégagement de la chaleur pour éviter de gâcher la surface de l'électrode. Après lavage à l'eau, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillé de nouveau et finalement séché à l'air.

4.1. La polarisation :

4.1.1. Choix de la vitesse de balayage:

Après plusieurs essais et d'après des études antérieures, nous avons choisis une vitesse de 30mv/min, ce qui permet de donner de bons résultats reproductibles sans masquer les phénomènes à étudier.

4.1.2. Mesure de potentiel libre:

Les courbes de polarisation sont nécessaires pour la connaissance du potentiel libre. La mesure de potentiel d'équilibre de cette étude après 30 minutes d'immersion de l'échantillon à donne la valeur -482.9mV. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

4.1.3. Courbes de polarisation:

Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à -800mV/ECS jusqu'à -200 mV/ECS. Courant maximal : +25 mA/ minimal : -25 mA

4.1.4. Manipulation des expériences:

Après l'adaptation des conditions expérimentales sur le micro-ordinateur, et la préparation de l'électrode de travail, on verse la solution dans la cellule électrochimique, l'expérience démarre et l'appareil commence à tracer la courbe E = f(t) suivie par la courbe i = f(E), à la fin on trace la droite de Tafel log i = f(E).

4.1.5. Calcul de la vitesse de corrosion:

La vitesse a été calculée a partir de i_{corr} et l'équivalent gramme du fer en appliquant l'équation suivante:

$$V_{\text{corr}} (\text{mm/an}) = \left[\frac{i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2) \times \text{Me}(\text{g})}{D(\text{g/cm}^3)} \right] \times 3270..$$

Par l'intermédiaire de logiciel Voltmaster 4.

$$3270 = 0.01 \times [1\text{an}(\text{en secondes}) / 96497.8]$$

1 Faraday= 96497.8 Coulombs.

4.1.6. Température des réactions:

Toutes les réactions à été effectués à une température 25°C.

4.2 .Pour Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

4.2 .1.Principe : la spectroscopie d'Impédance électrochimique(SIE) bien établie est un outil puissant à l'étude de la corrosion, les propriétés de surface, la cinétique de l'électrode et l'information sur le mécanisme peut être obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

4.2.2. Les conditions expérimentales :

Les mesures d'impédance sont effectuées à 25C° après 30 min d'émergence au milieu acide. L'amplitude de l'attention sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon et de -482.9 mV crête à crête, a des fréquences comprises entre (10KHz-40mHz) avec 5 point par décade.



*Chapitre V:
Résultats
expérimentaux et
discussion*

1. Méthode électrochimique « potentiométrie » :

Au début de l'étude électrochimique que nous avons effectué, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif H_2SO_4 0.5M dans le but de déterminer le temps de stabilité qui est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre et la courbe de polarisation de l'acier X70 dans le but de déterminer le domaine de potentiel.

Selon des études précédent, on a trouvé que le potentiel se stabilise après 30 min c'est-à-dire que le temps d'immersion fixé pour chaque expérience est de 30 min et le domaine de potentiel allant de -800mV/ECS à -200mV/ECS avec une vitesse de balayage de 30mV/min.

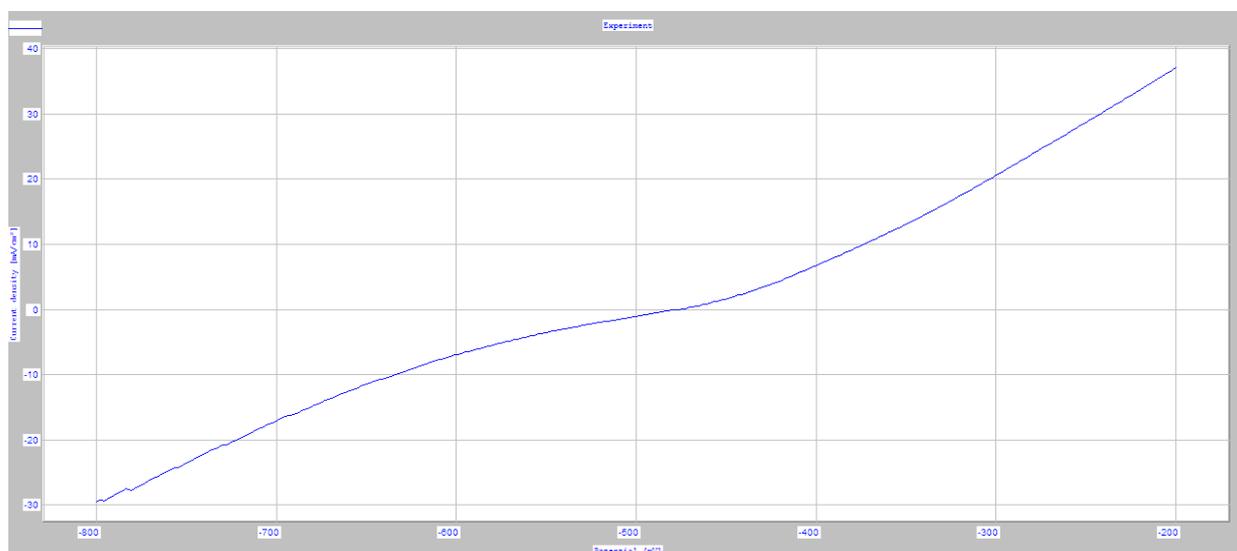


Figure (V.1): La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H_2SO_4 0.5M sans inhibiteur

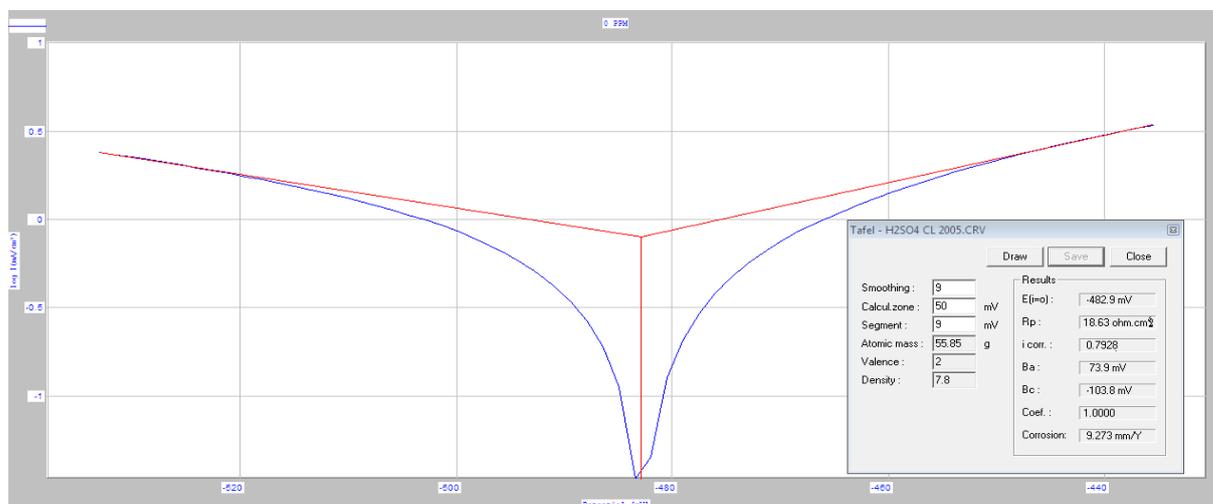


Figure (V.2): droites de Tafel obtenues sans inhibiteur

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 dans H_2SO_4 0.5M sans et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées sur la figure suivante :

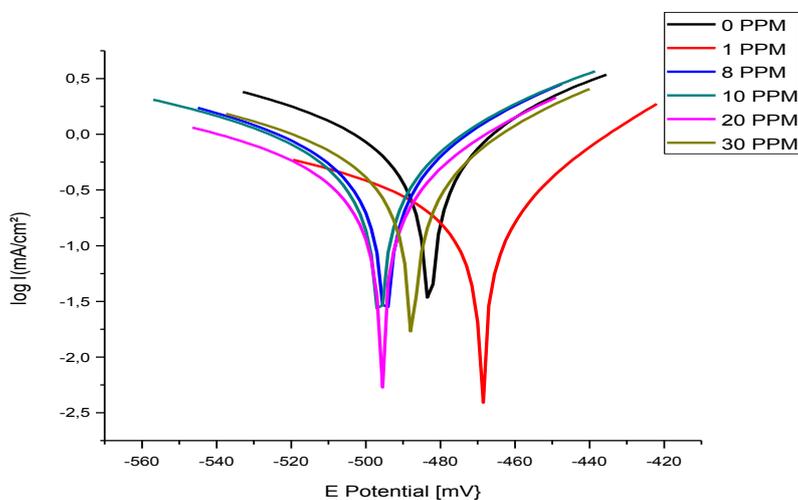


Figure (V.3): Superposition des courbes de $\log|i| = f(E)$ à différentes concentrations d'inhibiteur dans une solution de H_2SO_4 0.5M

Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel :

Tableau (V.1): Les valeurs électrochimiques les plus importantes dans la solution H_2SO_4 0.5M

MMTPCL	Rp (ohm.cm ²)	IE% (Rp)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	IE% (i _{corr})	V _{corr} (mm/ an)	R%	β_a (mV)	β_c (mV)
0ppm	18.63	—	-482.9	0.7928	—	9.273	—	73.9	-103.8
1ppm	63.16	70.51	-468.8	0.2047	74.19	2.394	74.19	48.6	-109.0
8ppm	25,83	27,87	-494,7	0,474	40,21	5,544	40,21	60	-86,8
10ppm	26.31	29.20	-496.3	0.5387	32.06	6.301	32.06	66.9	-100.9
20ppm	36.49	48.95	-495.7	0.4084	48.49	4.776	48.50	65.2	-112.7
30ppm	28.43	34.48	-487.5	0.4798	39.49	5.612	39.49	65.0	-98.0

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

- Les valeurs de R_p , E_{corr} , V_{corr} , β_a et β_c sont extraites à partir des courbes de Tafel.
- Les valeurs de $IE\%(R_p)$, $IE\%(i_{\text{corr}})$ et $R\%$ sont calculées à partir des équations suivantes:

$$R\% = \left[1 - \left(V_{\text{corr}} / V_{\text{corr}}^0 \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

$$IE\%(i_{\text{corr}}) = \left[1 - \left(i_{\text{corr}} / i_{\text{corr}}^0 \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

$$IE\%(R_p) = \left[1 - \left(R_p^0 / R_p \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

Où:

- i_{corr} et i_{corr}^0 sont les densités du courant de corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- V_{corr} et V_{corr}^0 sont les vitesses de la corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- R_p et R_p^0 sont les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.

Pour simplifier le type d'inhibition des différentes concentrations, on trace la variation de potentiel (E) en fonction des concentrations de composé (C).

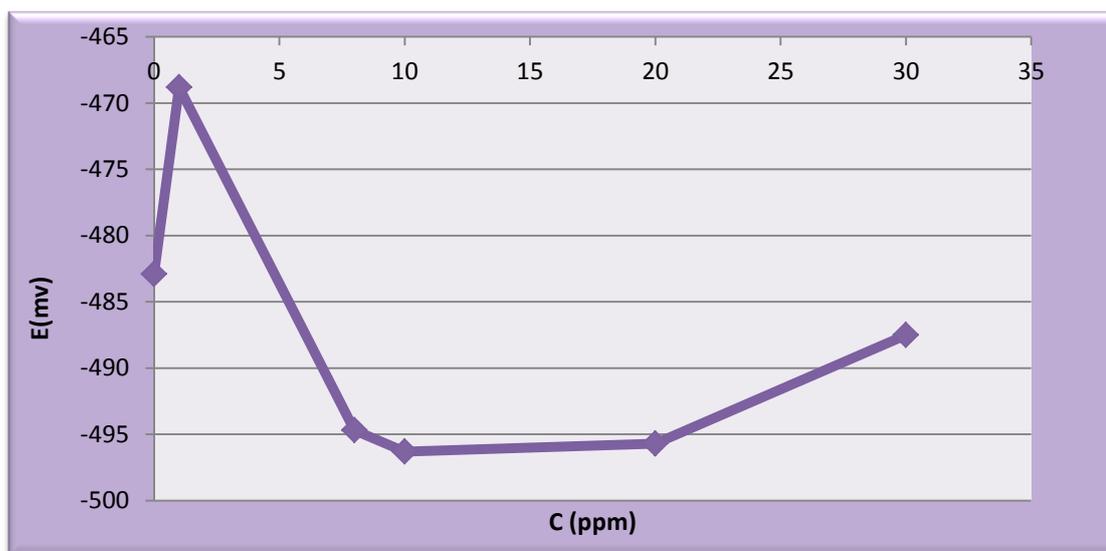


Figure (V.4): Variation de potentiel (E) en fonction des concentrations (C)

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans le tableau on observe:

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

- Quand on ajoute l'inhibiteur au acide, on observe la diminution de la densité du courant de corrosion (i_{corr}): (0.7928-- 0.2047mA/cm²).
- Dans les concentrations (8,10,20 et 30ppm) on observe que les courbes sont déplacé vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).
- Dans la concentration (1 ppm) on observe que la courbe se déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).
- La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 1ppm, (R=74.19%).

Résultats :

- Le déplacement cathodique des courbes montre que l'inhibiteur à (8,10,20 et 30ppm) est déposé sur les sites cathodique de la surface de métal et en l'inhibant, donc l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur cathodique dans ces concentrations.
- Le déplacement anodique des courbes montre que l'inhibiteur à 1 ppm est déposé sur les sites anodique de la surface de métal et en l'inhibant, donc l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur anodique dans ce concentration.

Pour simplifier l'efficacité d'inhibition des différentes concentrations, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations de composé. Figure (V.5)

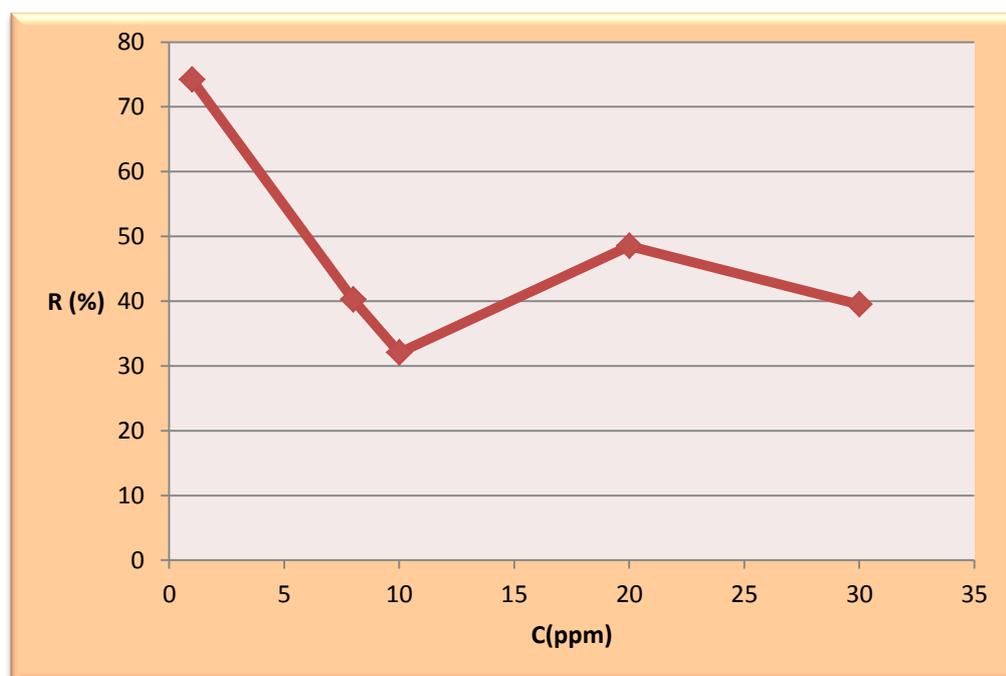


Figure (V.5): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations (C)

1.1. Les isothermes d'adsorption :

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Temkin et Frumkin obtenus selon les équations suivantes [16] :

- **Langmuir:**

La fraction θ a été calculée à partir de l'équation: $\theta = \left[1 - (i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}^0) \right]$(4) Pour

tous les concentrations testés, les valeurs du taux de recouvrement θ , sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir où θ et C sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de l'équation: $\theta = KC/(1+ KC)$(5)

Le réarrangement donne : $C/\theta = (1/K) + C$(6)

Où K : est la constante d'équilibre de l'adsorption

θ : la couverture de la surface

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et C/θ sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans le tableau (V.2) :

Tableau (V.2): Etude de l'isotherme de Langmuir

<i>C (ppm)</i>	<i>θ</i>	<i>C/θ</i>	<i>R %</i>
<i>1</i>	<i>0,74180121</i>	<i>1,34807006</i>	<i>74.18</i>
<i>8</i>	<i>0,40211907</i>	<i>19,8946048</i>	<i>40.21</i>
<i>10</i>	<i>0,32050959</i>	<i>31,2003148</i>	<i>32.05</i>
<i>20</i>	<i>0,48486377</i>	<i>41,2486993</i>	<i>48.48</i>
<i>30</i>	<i>0,39480323</i>	<i>75,9872204</i>	<i>39.48</i>

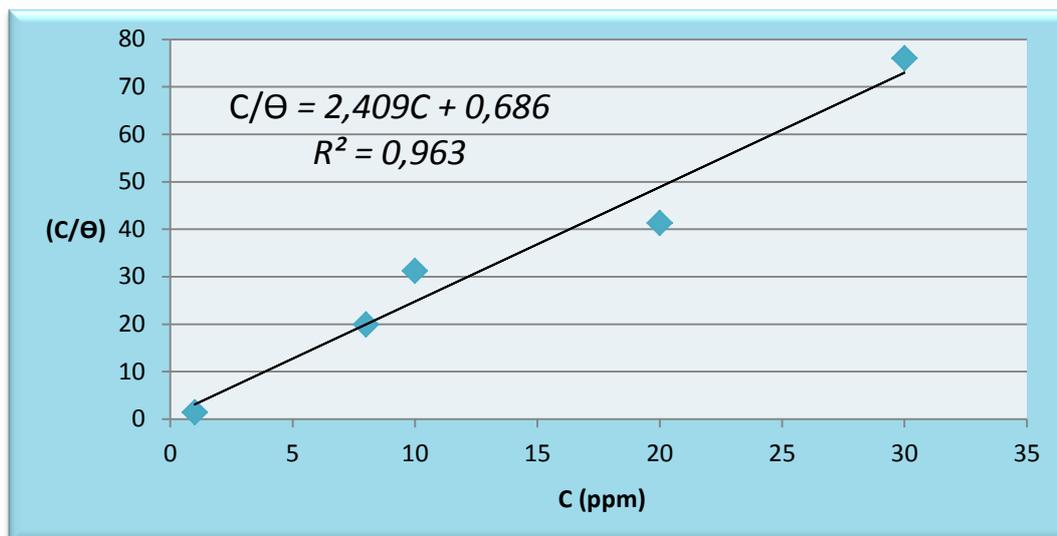


Figure (V.6): l'évolution de C/θ en fonction de C

Avec : $C/\theta = 2.409C + 0.686$

Le coefficient de détermination $R^2 = 0.963$

$K = 1.4577 \text{ ppm}^{-1}$

La pente = 2.409

- **Temkin :**

L'équation de Temkin est :

$$\text{Log}(\theta/C) = \text{Log}K - g\theta \dots \dots \dots (7)$$

Avec g : l'adsorbat paramètre d'interaction.

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et $\text{Log}(\theta/C)$ sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans le *tableau (V.3)* :

Tableau (V.3): Etude de l'isotherme de Temkin

C (ppm)	θ	$\text{Log}(\theta/C)$	R %
1	0,74180121	-0,12971246	74.18
8	0,40211907	-1,29873532	40.21
10	0,32050959	-1,49415898	32.05
20	0,48486377	-1,61541026	48.48
30	0,39480323	-1,88074056	39.48

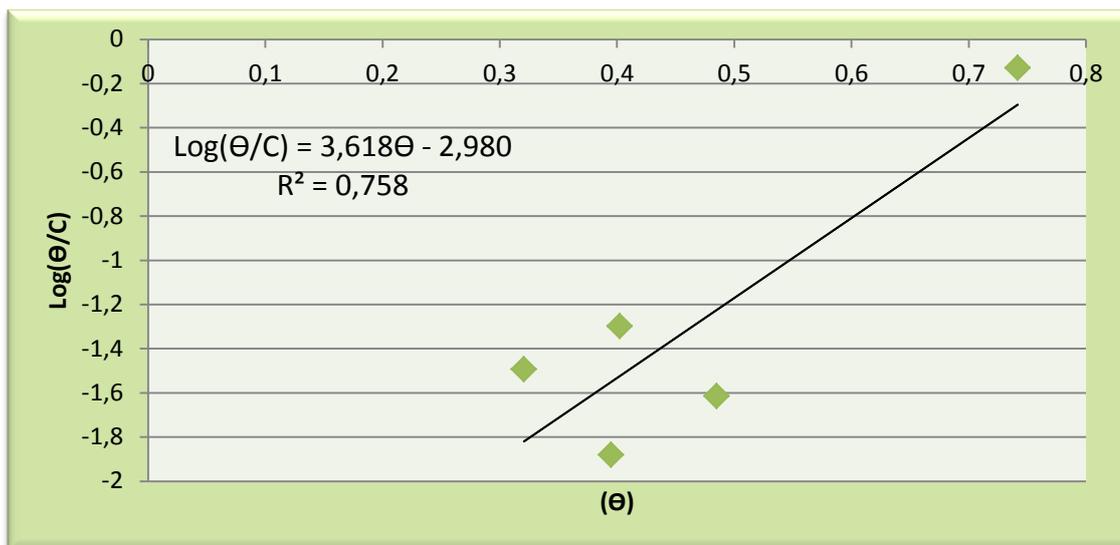


Figure (V.7): l'évolution de $\log(C/\Theta)$ en fonction de Θ

Avec : $\text{Log}(\Theta/C) = 3,618\Theta - 2,980$

$R^2 = 0.758$

$K = 0.050 \text{ ppm}^{-1}$

La pente : $g = 3.618$

- **Frumkin :**

L'équation de Frumkin est :

$$\text{Log}(\Theta / (1 - \Theta) * C) = \text{log}K + g\Theta \dots \dots \dots (8)$$

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et $\text{Log}(\Theta / (1 - \Theta) * C)$ sont calculées a partir des équations précédentes et se présentent dans le *tableau (V.4)* :

Tableau (V.4): Etude de l'isotherme de Frumkin

<i>C(ppm)</i>	θ	$\text{Log}(\Theta/(1-\Theta)C)$	<i>R %</i>
1	0,74180121	0,45833334	74.18
8	0,40211907	0,73082996	40.21
10	0,32050959	0,67365769	32.05
20	0,48486377	1,27472764	48.48
30	0,39480323	1,29160535	39.48

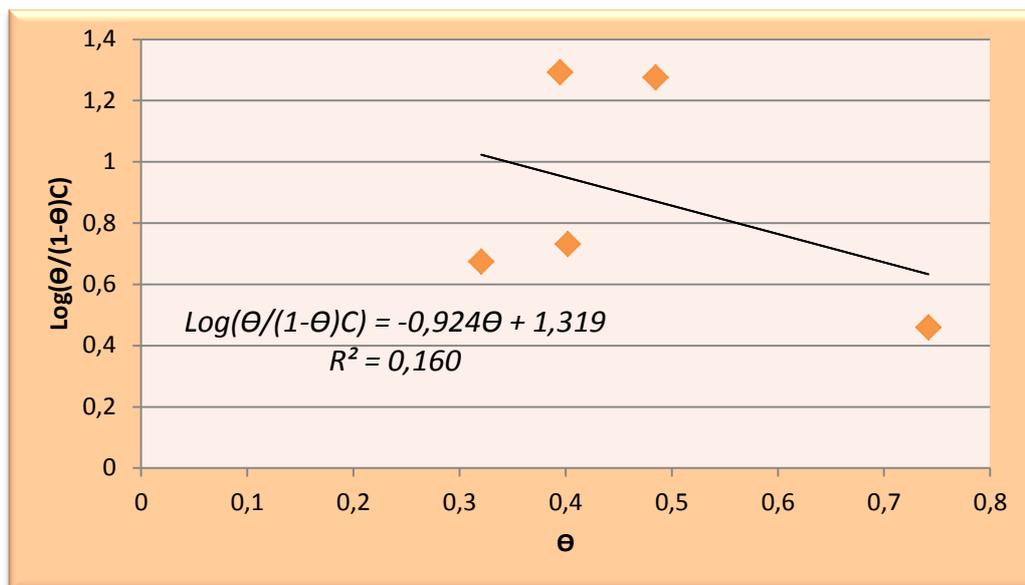


Figure (V.8): l'évolution de $\text{Log}(\theta/(1-\theta)C)$ en fonction de θ

Avec : $\text{Log}(\theta/(1-\theta)C) = -0,924\theta + 1,319$

$K=3.739 \text{ ppm}^{-1}$

$R^2=0.160$ et La pente : $g = -0.924$

Nous avons comparé les résultats des trois isothermes dans le tableau suivant:

Tableau (V.5) : Valeur de coefficient de détermination et la pente

	<i>Langmuir</i>	<i>Timken</i>	<i>Frumkin</i>
R^2	0.963	0.758	0.160
La pente	2.409	3.618	-0.924

Résultat et discussion :

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans le tableau(V.5) :

Les lignes droites obtenues en cas de Langmuir et Temkin ont une pente > 1 .

La déviation de pente de l'unité (>1) peut être expliqué en terme de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.[17]

La pente négative en cas de Frumkin ($g = -0.924$) indique l'existence d'une interaction latérale répulsive dans la couche d'adsorption..[18]

Pour l'isotherme de Langmuir la Valeur R^2 obtenu était 0,963, tandis que pour les Temkin et Frumkin isothermes ces valeurs étaient 0,758 et 0,160 respectivement.

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

L'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) a été calculée à partir de la constante d'équilibre de l'adsorption de l'isotherme de Langmuir, qui a montré la meilleure corrélation avec les données expérimentales, selon l'équation suivante:

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = -RT \ln(k * 55,5) \dots \dots \dots (9)$$

On peut simplifier les calculs dans le tableau (V.6) suivant :

Tableau (V.6) : Valeur de l'énergie d'adsorption et le type d'adsorption

$1/k$	k (ppm ⁻¹)	A (g/mol)	k (mM ⁻¹)	R (J/mol.k)	$T(k)$	$k*55,5$	$\ln(k*55,5)$	$R*T*\ln(k*55,5)$	$\Delta G(kj/mol)$
0.686	1.4577	342,79	499693,877	8,3140	298	27733010,204	17.1381	42460,96	-42.460

- Avec: A : la masse molaire d'inhibiteur
- T : la température thermodynamique
- R: la constante universelle des gaz parfaits
- 55.5: est la concentration de l'eau

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = -42.460 \text{ KJ/mol}$$

La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané , tandis que la valeur à l'ordre de 30 kj/mol indique que l'inhibiteur (MMTPCL)a été chimiquement adsorbées à la surface de l'acier .[19]

2. Méthode électrochimique «Spectroscopie d'impédance électrochimique» :

La spectroscopie d'Impédance électrochimique(SIE) bien établie est un outil puissant à l'étude de la corrosion, les propriétés de surface, la cinétique de l'électrode et l'information sur le mécanisme peut être obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

Selon la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la Figure(V.9) nous permettre de déterminer la fréquence f et la résistance de transfert de charge R_{ct} et la résistance électrolyte R_s .

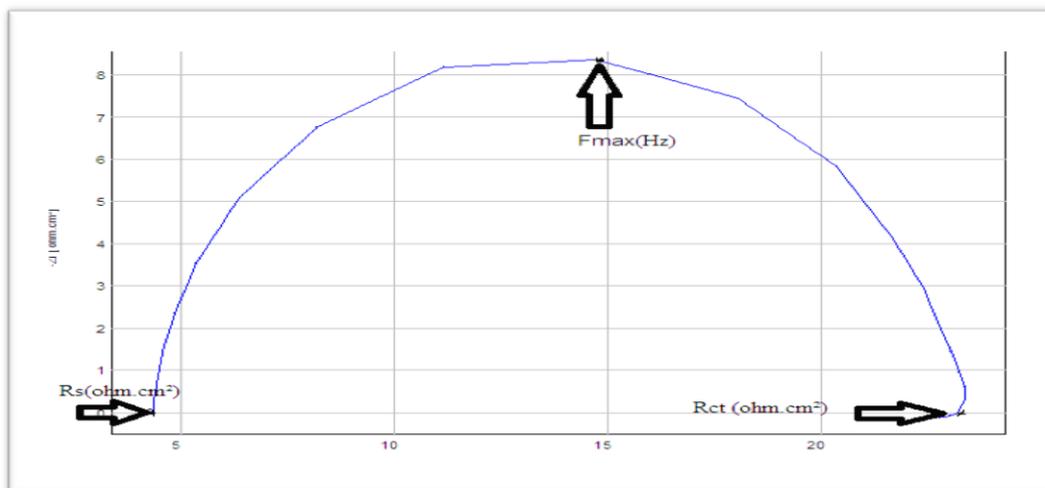


Figure (V.9) : Diagramme de Nyquist

Détermination de la résistance de transfert de charge:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des abscisses ; ou elle est calculée à partir de la différence d'impédances haute et basse fréquence sur l'axe du réel [20].

Détermination de la résistance de l'électrolyte:

C'est l'abscisse du point d'intersection du diagramme $Z_i = f(Z_r)$ avec l'axe des ordonnées.

Détermination de la fréquence f :

C'est la valeur maximum du digramme $Z_i = f(Z_r)$.

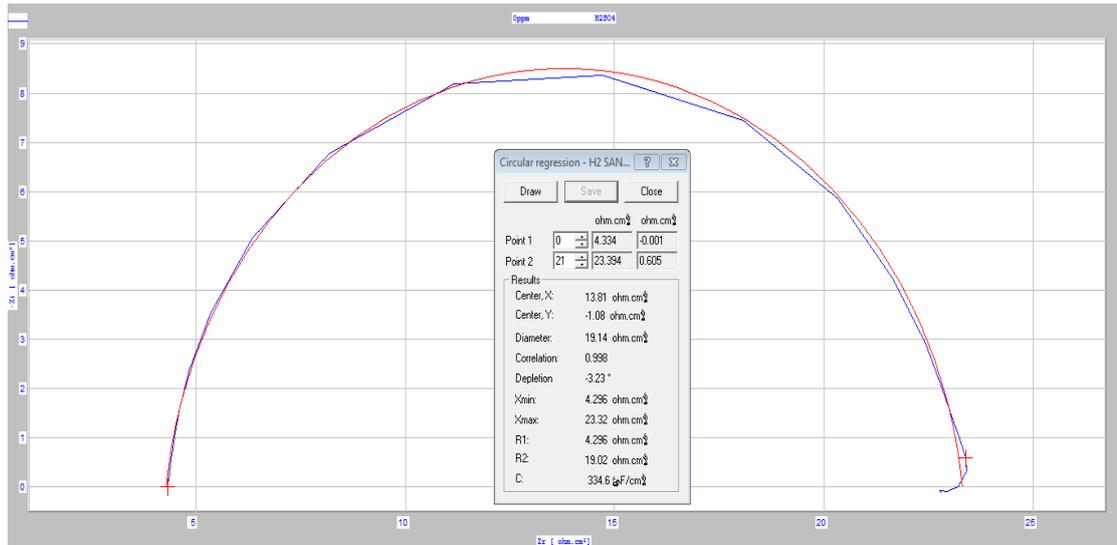


Figure (V.10) : Diagramme de Nyquist sans inhibition (0.5M H₂SO₄)

Point	Frequency:	Module:	Phase:	Time:	Potential:	Current:	Zreal:	-Zimaginary:	Capacitance:
0	1.00000e-004	4.33301e+000	2.00000e-002	7.00000e+000	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.33301e+000	-1.51251e-003	-1.05226e-002
1	6.32910e-003	4.33924e+000	-8.90000e-001	8.00000e+000	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.33872e+000	-6.74006e-002	3.73090e-004
2	4.00000e-003	4.35356e+000	-1.95000e+000	9.00000e+000	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.35104e+000	1.48140e-001	2.68588e-004
3	2.50000e-003	4.37205e+000	-3.68000e+000	1.00000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.36304e+000	2.80616e-001	2.26865e-004
4	1.58230e-003	4.40408e+000	-5.62000e+000	1.10000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.38291e+000	4.31293e-001	2.33216e-004
5	1.00000e-003	4.47319e+000	-8.56000e+000	1.20000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.42336e+000	6.65811e-001	2.39039e-004
6	6.32910e-002	4.60686e+000	-1.27500e+001	1.30000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.49327e+000	1.01672e+000	2.47329e-004
7	4.00000e-002	4.85758e+000	-1.88100e+001	1.30000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.59815e+000	1.56623e+000	2.54041e-004
8	2.50000e-002	5.39442e+000	-2.60600e+001	1.40000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	4.84599e+000	2.36983e+000	2.68635e-004
9	1.58230e-002	6.40372e+000	-3.34200e+001	1.50000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	5.34490e+000	3.52699e+000	2.85185e-004
10	1.00000e-002	8.10905e+000	-3.85200e+001	1.80000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	6.34445e+000	5.05022e+000	3.15145e-004
11	6.32910e-001	1.06316e+001	-3.95900e+001	2.20000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	8.19298e+000	6.77541e+000	3.71144e-004
12	4.00000e-001	1.38503e+001	-3.62600e+001	2.30000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	1.11681e+001	8.19176e+000	4.85716e-004
13	2.50000e-001	1.69340e+001	-2.95900e+001	2.60000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	1.47255e+001	8.36186e+000	7.61338e-004
14	1.58230e-001	1.95496e+001	-2.23800e+001	3.40000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	1.80771e+001	7.44346e+000	1.35131e-003
15	1.00000e-001	2.11698e+001	-1.60800e+001	4.20000e+001	-4.83000e-001	4.06250e-005	2.03415e+001	5.86359e+000	2.71429e-003
16	6.32910e-000	2.20480e+001	-1.10600e+001	5.10000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.16385e+001	4.22962e+000	5.94534e-003
17	4.00000e-000	2.26165e+001	-7.43000e+000	5.90000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.24266e+001	2.92464e+000	1.36046e-002
18	2.50000e-000	2.28919e+001	-5.15000e+000	6.70000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.27995e+001	2.05486e+000	3.09812e-002
19	1.58230e-000	2.31074e+001	-3.56000e+000	7.30000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.30628e+001	1.43483e+000	7.01023e-002
20	1.00000e-000	2.32678e+001	-2.37000e+000	8.00000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.32479e+001	9.62181e-001	1.65411e-001
21	6.32910e-001	2.34010e+001	-1.48000e+000	8.70000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.33932e+001	6.04401e-001	4.16057e-001
22	4.00000e-001	2.34155e+001	-7.90000e-001	9.70000e+001	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.34133e+001	3.22845e-001	1.23244e+000
23	2.50000e-001	2.32190e+001	2.00000e-002	1.07000e+002	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.32190e+001	-8.10495e-003	-7.85470e+001
24	1.58230e-001	2.30438e+001	1.80000e-001	1.20000e+002	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.30437e+001	-7.23941e-002	-1.38940e+001
25	1.00000e-001	2.29553e+001	2.60000e-001	1.40000e+002	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.29551e+001	-1.04168e-001	-1.52787e+001
26	6.32910e-002	2.27569e+001	2.40000e-001	1.72000e+002	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.27567e+001	-9.53235e-002	-2.63802e+001
27	4.00000e-002	2.27969e+001	3.00000e-001	2.22000e+002	-4.83000e-001	4.87500e-005	2.27966e+001	-1.19364e-001	-3.33340e+001

Figure (V.11): Diagramme de Nyquist sans inhibition (0.5M H₂SO₄)

A partir de la figure (V.9): $F_{max} = 2.50 \cdot 10 \cdot \text{Hz}$

$$f_{max} = 1/(2 \cdot \pi \cdot C_{dl} \cdot R_{ct}) \dots \dots \dots (10)$$

$$C_{dl} = 1/(2 \cdot \pi \cdot f_{max} \cdot R_{ct}) \dots \dots \dots (11)$$

Avec : F_{max} : la fréquence(Hz),

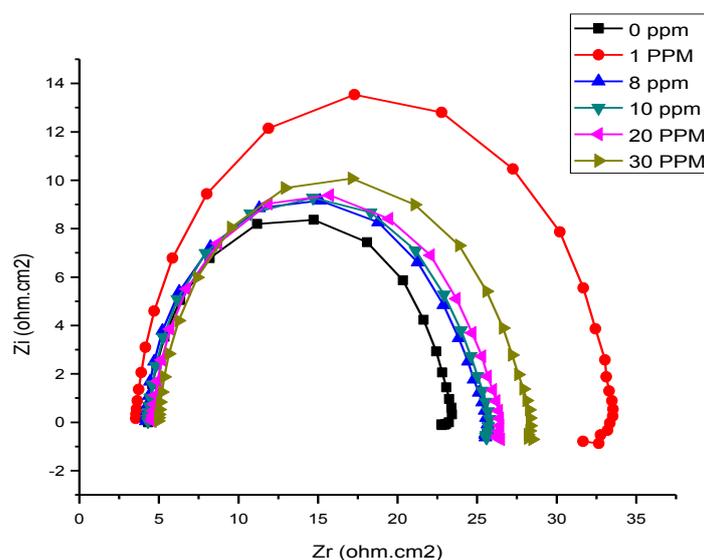
R_{ct} : la résistance de transfert de charge

R_s : la résistance de la solution (ohm.cm²)

C_{dl} : la capacité de la double couche

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

Les courbes d'impédances X70 dans H_2SO_4 0.5M sans et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées sur la figure suivante :



Figure(V.12): Les courbes de Nyquist dans une solution H_2SO_4 (0.5M) en absence et en présence d'inhibiteur

Les courbes de Nyquist dans la Figure (V.12) montrent les paramètres d'impédances mesurées sur une électrode XC70 polarisée au potentiel de corrosion $E_{cor} = -482.9$ mv, dans une solution H_2SO_4 (0.5M) en absence et en présence de 1-30 ppm d'inhibiteur indiquant que essentiellement il s'agit d'un processus de transfert de charge.

Les courbes présentent une boucle dépression capacitive qui résulte de la constante de temps de la double couche électrique et la résistance de transfert de charge.

On peut résumer les paramètres d'impédances dans le tableau suivant :

Tableau (V.7) : Les paramètres d'impédance d'une électrode XC70 dans une solution H_2SO_4 (0.5M) en absence et en présence d'inhibiteur

$H_2SO_4(0.5M)$ MMTPCL	R_{Ct} (ohm.cm ²)	$Z_{imax}(ohm.cm^2)$	Z_{Rmax} (ohm.cm ²)	F_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R%	IE%
0 ppm	19.02	8.36186	23.32	25	334.6	—	—
1 ppm	29.96	13.5383	33.47	63.29	83.90	74.94	36,51
8 ppm	21.33	9.15880	25.4	40	186.4	44.29	10.82
10 ppm	21.45	9.28136	25.54	40	185.7	44.50	11.32
20 ppm	21.69	9.38308	26.2	40	183.4	45.18	12,30
30 ppm	23.51	10.3289	28.57	40	169.2	49.60	18,15

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

F_{\max} : la fréquence(Hz), R_{ct} : la résistance de transfert de charge, R_s : la résistance de la solution (ohm.cm^2), C_{dl} : la capacité de la double couche, $Z_{r_{\max}}$: l'impédance maximale, $Z_{i_{\max}}$: l'impédance imaginaire maximale, $R(\%)$: le rendement d'inhibition

Les valeurs de $R(\%)$ ont été obtenues à partir des données C_{dl} en utilisant l'équation ci-dessous :

$$R\% = (1 - C_{dl}/C_{dl}^0) * 100 \dots \dots (12)$$

$$IE\% = (1 - R_{ct}^0/R_{ct}) * 100 \dots \dots (13)$$

Pour simplifier la comparaison entre les concentrations d'inhibiteur, nous avons tracé la variation des valeurs de $IE\%$ de la résistance de transfert de charge (R_{ct}), en fonction des concentrations de l'inhibiteur dans une solution H_2SO_4 (0.5M) :

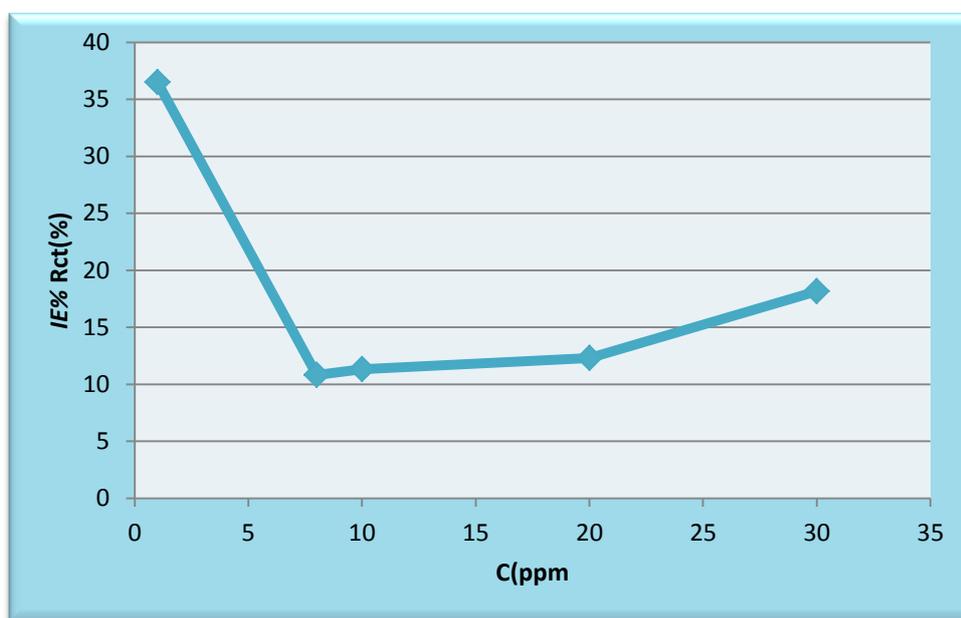


Figure (V.13) : Variation de $IE\%$ la résistance de transfert de charge (R_{ct}) en fonction des concentrations

Résultat et discussion :

A partir d'expérience de SIE, les données extraites des *Figure (V.12)* et *Figure (V.13)* ainsi que le *Tableau (V.7)* il est intéressant de noter que :

- l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur augmente la boucle de Nyquist
- l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur diminue la capacité de la double couche.
- l'augmentation de la concentration augmente la résistance de transfert de charge
- l'efficacité $IE\%$ ou $R\%$ inhibitrice augmente avec la l'augmentation de concentration de l'inhibiteur

- sauf 1ppm qui est une petite concentration mais elle donne un meilleur rendement et un bon agumentation de transfert de charge et un bondiminution de la capacité
- La meilleur concentration qui donne une bonne résistance de transfert et un bon efficacité c'est (1 ppm) avec $R_{ct}=29.96(\text{ohm.cm}^2)$ et $R= 74.94\%$.

A partir de ces résultats on peut proposer le circuit électrique équivalent (CEE) pour l'interface métal / électrolyte représenté par la Figure (V.14) :

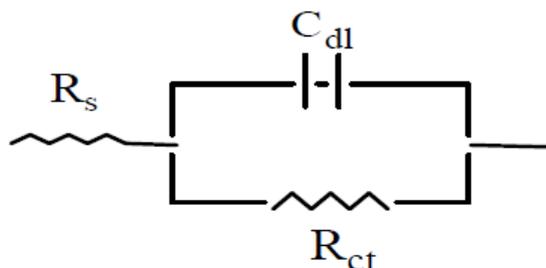


Figure (V.14) : circuit électrique équivalent (CEE)

2.1. Les isotherme d'adsorption :

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Temkin et Frumkin obtenus selon les équations suivantes :

- **Langmuir :**

La fraction θ a été calculée à partir de l'équation : $\theta = (1 - (C_{dl}/C_{dl}^0)) \dots \dots \dots (14)$

L'équation d'isotherme de Langmuir est : $C/\theta = C + (1/k)$

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et C/θ sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans le tableau (V.8) :

Tableau (V.8): Etude de l'isotherme de Langmuir

C(ppm)	θ	C/θ	R %
1	0,749477456	1,33426295	74.94
8	0,44291692	18,0620783	18.06
10	0,44500897	22,4714574	44.50
20	0,451882845	44,2592593	45.18
30	0,49432158	60,6892382	49.43

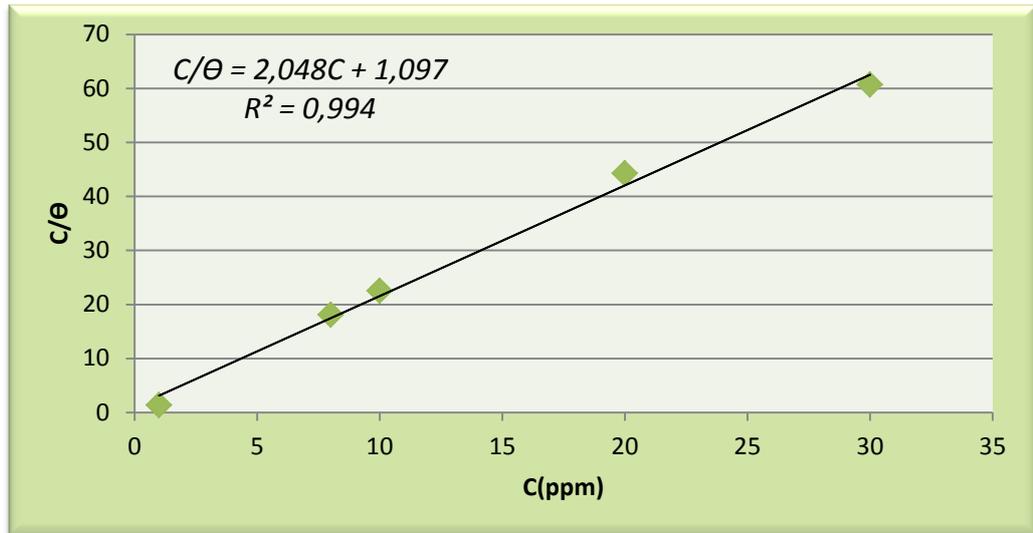


Figure (V.15): l'évolution de C/θ en fonction de C

Avec : $C/\theta = 2,048C + 1,097$

Le coefficient de détermination $R^2 = 0.994$

$K = 0.9115 \text{ ppm}^{-1}$

La pente = 2.048

- **Temkin :**

L'équation de Temkin est :

$$\text{Log}(\theta/C) = \text{Log}K - g\theta$$

Avec g : l'adsorbat paramètre d'interaction.

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et $\text{Log}(\theta/C)$ sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans le *tableau* (V.9) :

Tableau (V.9): Etude de l'isotherme de Temkin

$C(\text{ppm})$	θ	$\text{Log}(\theta/C)$	$R \%$
1	0,749477456	-0,125241424	74.94
8	0,44291692	-1,25676772	44.29
10	0,44500897	-1,35163124	44.50
20	0,451882845	-1,646004141	45.18
30	0,494321578	-1,783111686	49.43

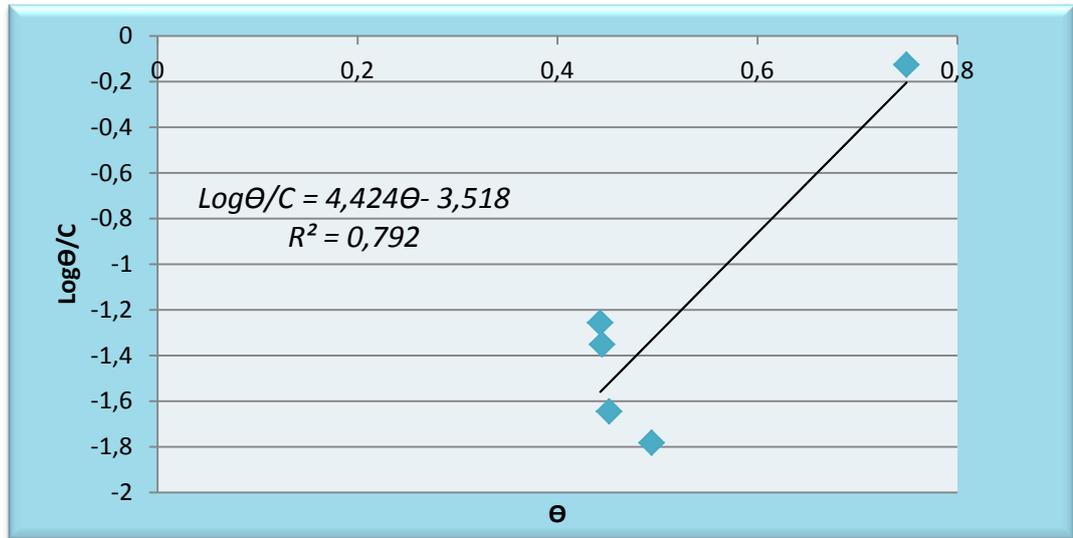


Figure (V.16): l'évolution de $\text{Log}(C/\Theta)$ en fonction de Θ

Avec : $\text{Log}\Theta/C = 4,424\Theta - 3,518$

$R^2 = 0,792$

$K = -0,0296 \text{ ppm}^{-1}$

La pente = $g = 4,424$

- **Frumkin :**

L'équation de Frumkin est :

$$\text{Log}(\Theta / (1 - \Theta) * C) = \text{log}K + g\Theta$$

Résultats et discussion:

Les valeurs de θ et $\text{Log}(\Theta / (1 - \Theta) * C)$ sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans le tableau (V.10) :

Tableau (V.10): Etude de l'isotherme de Frumkin

$C(\text{ppm})$	Θ	$\text{Log}(\Theta/(1-\Theta)C)$	$R \%$
1	0,749477456	0,47539237	74.94
8	0,44291692	0,80349228	44.29
10	0,44500897	0,90408279	44.50
20	0,451882845	1,21718246	45.18
30	0,494321578	1,4672564	49.43

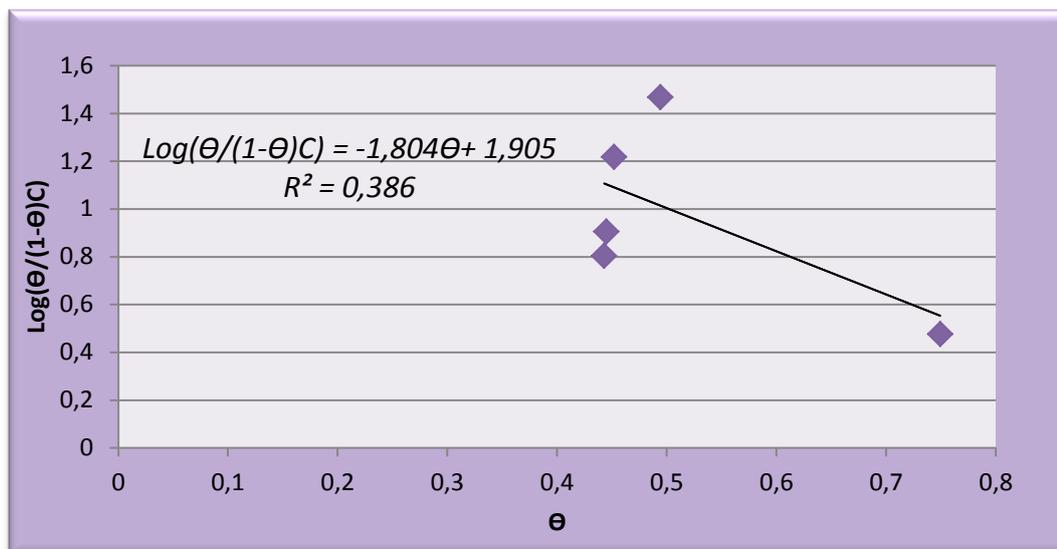


Figure (V.17): l'évolution de $\text{Log}(\theta/(1-\theta)C)$ en fonction de θ

Avec : $\text{Log}(\theta/(1-\theta)C) = -1,804\theta + 1,905$

$K=6.719$

$R^2=0.386$

La pente = $g = -1.804$

Nous avons comparé les résultats des trois isothermes dans le tableau (V.10) :

Tableau (V.11) : Valeur de coefficient de détermination et la pente

	<i>Langmuir</i>	<i>Timken</i>	<i>Frumkin</i>
R^2	0.994	0.792	0.389
La pente	2.048	4.424	-1.804

Résultats et discussion :

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans le tableau(V.10) :

Les lignes droites obtenues en cas de Langmuir et Temkin ont une pente > 1 .

La déviation de pente de l'unité (>1) peut être expliqué en terme de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.

La pente négative en cas de Frumkin ($g = -1.804$) indique l'existence d'une interaction latérale répulsive dans la couche d'adsorption.

Pour l'isotherme de Langmuir le Valeur R^2 obtenu était 0,994, tandis que pour les Temkin et Frumkin isothermes ces valeurs étaient 0,792 et 0,389 respectivement.

Chapitre V. Résultats expérimentaux et discussion

L'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) a été calculée à partir de la constante d'équilibre de l'adsorption de l'isotherme de Langmuir, qui a montré la meilleure corrélation avec les données expérimentales, selon l'équation suivante:

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = -RT \ln(k * 55,5)$$

On peut simplifier les calculs dans le tableau (V.6) suivant :

Tableau (V.12) : Valeur de l'énergie d'adsorption et le type d'adsorption

$1/k$	k (ppm ⁻¹)	A (g/mol)	k (mM ⁻¹)	R (J/mol.k)	T (k)	$k*55,5$	$\ln(k*55,5)$	$R*T*\ln(k*55,5)$	ΔG (kj/mol)
1.097	0.9115	342.79	312479,489	8.314	298	17342611,66	16,6686	41297,84774	-41.2978

Avec : A : la masse molaire d'inhibiteur

T : la température thermodynamique

R : la constante universelle des gaz parfaits

55.5 : est la concentration de l'eau

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = -41.2978 \text{ kj/mol}$$

La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané, tandis que la valeur à l'ordre de 30 kj/mol indique que l'inhibiteur (MMTPCL) a été chimiquement adsorbées à la surface de l'acier.



*Conclusion
générale*

Conclusion Générale

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de nouveaux composés organométallique (sels phosphonuim) utilisée comme un inhibiteur sur la corrosion de l'acier carboné X70. Le composé est:(methoxy methyl triphenyl phosphonuim chloride) $(C_6H_5)_3P^+(Cl) CH_2OCH_3$. Soluble dans l'eau et très soluble dans l'acide.

L'étude à été réalisée dans un milieu: H_2SO_4 0.5M .Les mesures ont été réalisées par deux méthodes électrochimiques (Spectroscopie d'impédance électrochimique et Polarisation).

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques.

Les résultats expérimentaux trouvés d'après les deux méthodes sont mentionnés dans les points suivants:

- Le déplacement cathodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites cathodique de la surface de métal et en l'inhibant.(8,10,20, et 30ppm)
- Le déplacement anodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites anodique de la surface de métal et en l'inhibant.(1ppm)
- le produit obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La valeur négative de ΔG signifie que le processus d'adsorption est spontané, tandis que la valeur entre [30-42] kJ /mol

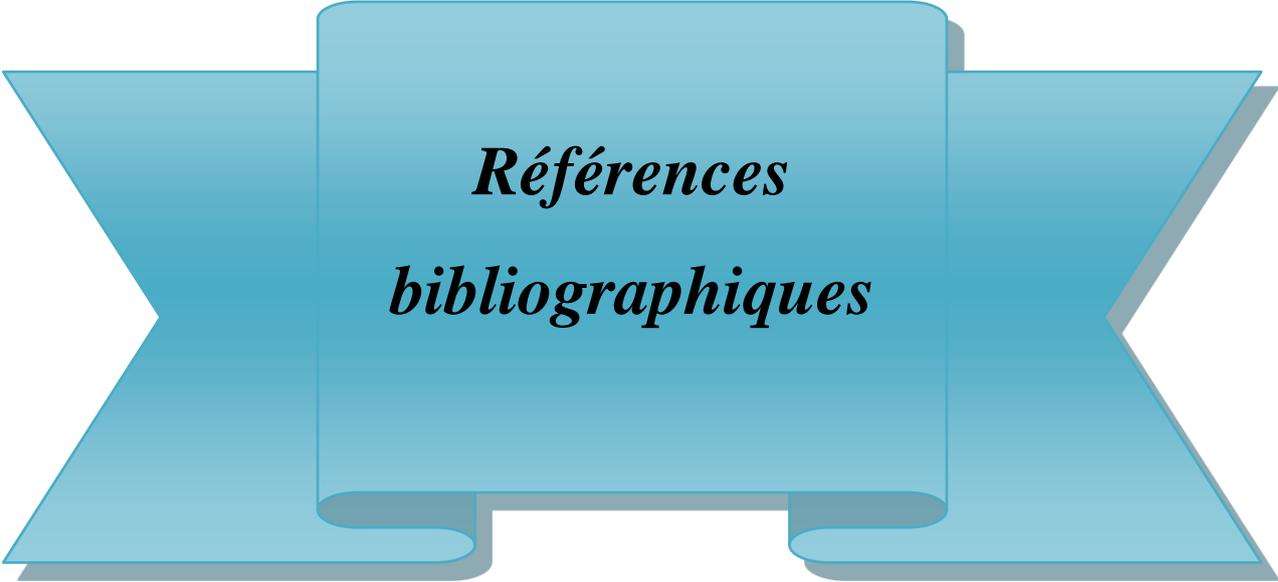
- Pour la méthode de Polarisation $\Delta G_{ads} = - 42.460$ kJ /mol
- Pour la méthode de Spectroscopie d'impédance $\Delta G_{ads} = -41.2978$ kJ /mol

Ce résultat indique que le composé (MMTPCL) a été chimiquement adsorbé à la surface de l'acier.

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

La meilleur concentration qui diminue la corrosion et donne une bonne inhibition est de 1ppm,

- Pour la polarisation R= 74.19%.
- Pour la méthode de Spectroscopie d'impédance R= 74.94%



*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1]: LAIDI BABOURI, ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES ALLIAGES DE CUIVRE EN MILIEU SALIN, l'université de 20 Aout 1955 – Skikda
Mémoire de magister P 29
- [2]: A. Zeghloul ; Mécanismes D'endommagement des Structures, Unité de Formation et de Recherche, Université-Metz.france .
- [3]: B .Boufatah ; Efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les unités GPL a Hassi Messaoud ; Mémoire d'ingénieur IAP (2008) ; P (6 – 10)
- [4]: D.Randolt, Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux (1993), 12, 11, 91,111-116, 332,333.
- [5]: G. WRANGLLEN, Corrosion and protection of metals, Chap. and Hall, London (1985).
- [6]: kH .Chaouche, Etude du pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocèniques vis-à-vis la corrosion aqueuse; Mémoire de magister (2009), université kasdi merbah ouargla ; P (17 –20)
- [7]:M.LEBRINI, "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, Novembre 2005.
- [8]: M. FONTANA and N. GREEN, Corrosion engineering, Mc.Graw-hill (1978).
- [9]: H.H. UHLIG et R.W. REVIE, Corrosion and Corrosion control, 3rd edition, John Willey, N.Y, p 75 (1985).
- [11]: D. Landolt ; Corrosion et Chimie De Surface Des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [12]: M. Saide ; M. Dakmouche; Aperçu sur la Corrosion, Université Kasdi Merbah Ouargla (2008-2009).
- [13]: Ali.Ben chena, Etude du pouvoir inhibition des quelques amines ferrocèniques dans un milieu acide (1M) par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique, Mémoire de license (2011), université kasdi merbah ouargla ; P (3,5,6)

Références bibliographiques

- [14]: M. YARITZA. "Characterization of proton exchange membrane fuel cell and pem electrolyzer using non-steady state electrochemical techniques", Mémoire Master. UNIVERSITY OF PUERTO RICO MAYUGUEZ.2004, P30-43.
- [15]: Khaled.Mansouri, Inhibition de la Corrosion par des ions Dithiolylium Synthétisés , Mémoire de Magister (2009), université kasdi merbah ouargla, P 52.
- [16]: M.Rahim, Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de trois inhibiteurs ferrocéniques de corrosion de l'acier carboné XC70 destinés à l'industrie pétrolière, mmoire de doctorat 2014, université kasdi merbah ouargla, P 129
- [17]:.M.S. Morad, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 619 –626, and references cited therein.
- [18]: S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83–89.
- [19]: F. S. de SOUZA ,A. SPINELLI. Corrosion Science 51(2009), P(642-649).